

А. И. КУЛЯК, Д. В. СВИРИДОВ

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
ОКСИДОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ**

Значительный прогресс в понимании механизма функционирования полупроводниковых фотокатализаторов, достигнутый к настоящему времени, в существенной степени связан с использованием методов электрохимии, позволяющих получать прямую информацию об интенсивности фотоиндуцированного зарядового транспорта в фотокаталитических системах. В результате развития указанных подходов за два последних десятилетия сформировался, по сути дела, самостоятельный раздел химической физики – фотоэлектрохимия полупроводников. Исследования в этой области позволили составить детальное представление об особенностях строения границы раздела «электролит/полупроводник», а также исследовать кинетику первичных и вторичных реакций с участием фотогенерированных носителей и разработать фотоэлектрохимические (ФЭХ) системы конверсии светового излучения аккумуляторного (фотосинтетического) и регенеративного (фотовольтаического) типа на основе поликристаллических полупроводниковых пленок и слоистых полупроводниковых гетероструктур, а также наноструктурированных полупроводников, сенсibilизированных органическими красителями и их агрегатами.

В данной статье подведены итоги многолетних исследований в области фотоэлектрохимии оксидных и молекулярных полупроводников, выполненных под руководством и с участием авторов. Первоначально эти исследования были направлены на создание электрохимической модели фотографического (фотолитографического) процесса на оксидных полупроводниках, базирующейся на представлении о ключевой роли структурно-энергетической неоднородности поверхности полупроводника в разделении неравновесных фотогенерированных носителей. Решение этой задачи предполагало углубленное исследование процессов долговременной релаксации фотоиндуцированных промежуточных состояний и их перехода в стабильные химические формы, фотоэлектрохимическое моделирование отдельных стадий фотохимических процессов, детализацию механизмов разделения фотогенерированных зарядов на внутренних потенциальных барьерах в условиях вовлечения неравновесных носителей зарядов в поверхностные реакции. В ходе этих исследований было установлено, что в случае оксидных полупроводников эффективность фотогенерации электронно-дырочных пар, разделения неравновесных носителей полем области пространственного заряда, а также их локализации и дальнейшего участия в заряджении глубоких ловушек либо возбуждении поверхностных реакций в существенной степени определяется наличием поверх-

ностных и объемных неоднородностей – макрофлуктуаций донорной плотности, межкристаллитных и других внутренних потенциальных барьеров, сильно разупорядоченных областей и включений аморфной природы [1, 2]. Более того, имеющая место тенденция к ассоциации вакансионных дефектов в неупорядоченных оксидных полупроводниках в сочетании с другими факторами, способствующими ассоциации донорных центров, обуславливает формирование протяженных областей с высокой электронной проводимостью (перколяционных каналов), обеспечивающих доминирование туннельных механизмов переноса зарядов как через внутренние потенциальные барьеры на гетерограницах, так и через барьер Шоттки на границе оксида с реакционной средой.

В экспериментах, выполненных в Белгосуниверситете и направленных на изучение ФЭХ поведения диоксид-титановых электродов как функции структуры, энергетического (зонного) строения и объемных электрофизических свойств оксида, в качестве основного объекта исследования использовались тонкие (50–200 нм) пленки  $\text{TiO}_2$ , полученные гидролитическим разложением полиалкоксидов титана с последующей термообработкой [3–10]. Именно такого рода пленки параллельно исследовались в качестве носителей фотографического эффекта памяти, в которых под действием УФ облучения происходило образование центров проявления, способных вызывать селективное осаждение металлических (медных, никелевых, серебряных) зеркальных, электропроводящих либо сильно поглощающих свет покрытий из растворов химического осаждения металлов (физических проявителей) [6, 7, 11–13].

В зависимости от режима термообработки гидролитические пленки  $\text{TiO}_2$  имели аморфное строение и высокую концентрацию ионизованных доноров  $N_D = (1-5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (температура прогрева  $T = 100-450 \text{ }^\circ\text{C}$ ), аморфно-кристаллическую (анатаз) структуру с  $N_D = 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $T = 450-550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) либо представляли собой смесь рутила и анатаза с постепенным преобладанием рутильной фазы и снижением  $N_D$  до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  при увеличении температуры прогрева до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  [9]. Впоследствии с целью более глубокого анализа роли структурных особенностей пленок  $\text{TiO}_2$  в формировании их ФЭХ поведения гидролитический метод приготовления пленок был дополнен методами золь-гель технологии, позволяющими получать нанокристаллический оксид с размерами частиц, варьируемыми от 3–5 до 15–20 нм при изменении температуры прогрева от 200 до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  [14].

Сопоставление выявленных в ходе этих исследований закономерностей процесса формирования центров проявления и генерации фототока (фотопотенциала) [1, 6, 7, 11] показало, что в их основе лежит следующая последовательность стадий: а) поглощение света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$ , результатом чего является генерация электронно-дырочных пар; б) разделение электронно-дырочных пар полем поверхностного потенциального барьера Шоттки, формирующегося на границе раздела «полупроводник/реакционная среда»; в) вовлечение фотодырок в поверхностные реакции с компонентами реакционной среды с одновременным диффузионно-дрейфовым переносом неравновесных электронов в места, соответствующие минимумам (впадинам) в макрорельефе флуктуационно-разупорядоченных зон; г) локализация электронов (их стабилиза-

ция) в минимумах потенциального рельефа с формированием квазихимических форм типа ассоциатов кислородных вакансий и их комплексов с ионами  $Ti^{4+}$ .

Первая и вторая стадии фотопротекса в системах на основе гидrolитических пленок  $TiO_2$  фактически определяются классическими для фотоэлектрохимии полупроводников механизмами, а именно экспоненциальным видом функции генерации неравновесных носителей зарядов и «гертнеровской» зависимостью дырочного потока  $j_h$  от величины скачка потенциала  $V_{sc}$  в области пространственного заряда, интенсивности ( $J_0$ ) падающего светового потока, коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) и диффузионной длины неосновных носителей ( $L_p$ ) в оксиде:  $j_h = eJ_0[1 - \exp(\alpha\epsilon\epsilon_0kTV_{sc}/eN_p)](1 - \alpha L_p)^{-1}$  (без учета рекомбинационных потерь). При этом полагалось, что в условиях внешней поляризации электронный поток практически беспрепятственно достигает контакта (токоподвода), а в фотоэлектрохимических измерениях в условиях «разомкнутой цепи», как и в фотохимических (бестоковых) экспериментах, заряжает поверхностные ловушки и инициирует процесс восстановления кислорода. В последнем случае регрессии квазиравновесного фотовосстановленного состояния поверхности характеризуется достаточно большими временами релаксации (что эквивалентно наличию эффекта памяти) и может быть смоделирована в форме временных зависимостей релаксации потенциала  $TiO_2$  электрода после прекращения действия облучения [6, 7]. В этих экспериментах хорошо видна важная роль полимерного связующего (полимерного покрытия на поверхности полупроводника), которая в случае регистрирующих материалов на основе диоксида титана состоит в значительном замедлении скорости захвата кислородом локализованных на поверхностных ловушках неравновесных электронов, ответственных за формирование центров проявления [6]. Кроме того, было показано, что электронно-донорные добавки, такие как триэтанолламин, специально вводимые в фотоматериалы на основе  $TiO_2$ , действуют по сходному механизму как на фотослой, так и на фотоэлектроды, вызывая сдвиг потенциала плоских зон оксида в катодном направлении, а также обеспечивая существенное снижение скорости поверхностной рекомбинации электронно-дырочных пар за счет акцептирования фотодырок [17]. Естественно, что в еще большей мере снижается скорость рекомбинационных процессов и происходит стабилизация фотоиндуцированного заряда на поверхности  $TiO_2$  в результате предварительной адсорбции на нее ионов благородных металлов (Ag, Pt, Pd), эффективно захватывающих неравновесные электроны с формированием малых частиц металлов [15–21]. Подобного рода процессы фотовосстановления ионов  $Ag^+$  исследовались нами как на поверхности  $TiO_2$ , так и в фоточувствительных системах на основе поликристаллического триоксида вольфрама, который наряду с  $TiO_2$  рассматривался как перспективный носитель фотографического эффекта памяти и как материал с уникальным сочетанием фотохимических, фотокаталитических, фотоэлектрохимических и электрохромных свойств [22].

Поскольку в рамках фотоэлектрохимической модели фотохимических гетерогенно-сенситизированных процессов на поверхности оксидных полупроводников фотоиндуцированные превращения рассматриваются как результат сопряжения дырочной (фотоанодной) и электронной (катодной) полуреакций, то значительное внимание было уделено раздельному изучению их кинетических особен-

ностей и деталей механизма. В рамках этих исследований, базирующихся на использовании пленок индивидуальных полупроводниковых оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiONO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ) [23–34], а также изо- и анизотипных гетеропереходов на их основе [35–46], была детализирована природа связи между структурными особенностями полупроводников, их объемными электрофизическими свойствами, параметрами области пространственного заряда и ФЭХ свойствами в фотоокислительных процессах. Кроме того, на примере пленочных  $\text{TiO}_2$ -электродов было показано, что важную роль в ФЭХ поведении полупроводниковых оксидов играют особенности энергетического строения поверхности и, прежде всего, наличие, концентрация и глубина залегания поверхностных электронных состояний. Такого рода состояния были идентифицированы в случае гидrolитических пленок  $\text{TiO}_2$  методом модуляционной спектроскопии (электроотражения) [8], причем была показана возможность управления их энергетическим распределением путем осаждения на поверхности оксида малых частиц благородных металлов (Ag, Pt, Pd) [16, 21] и меди [19] (рис. 1).

Следует отметить, что параметры поверхностных электронных состояний существенным образом зависят как от электрофизических характеристик диоксидтитановой матрицы, так и от размера частиц металла и способа их осаждения. Так, максимум в энергетическом распределении электронных состояний, образованных частицами серебра в случае высокодопированного  $\text{TiO}_2$  ( $N_D \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), сдвигается в сторону меньших значений энергий – от 2,50 до 2,38 эВ (относительно потолка  $v$ -зоны оксида) при увеличении среднего размера частиц от 0,8 до 1,8 нм, причем электрооптические проявления поверхностных состояний исчезают для частиц с размерами, превышающими 3–5 нм [16, 21]. С другой стороны,

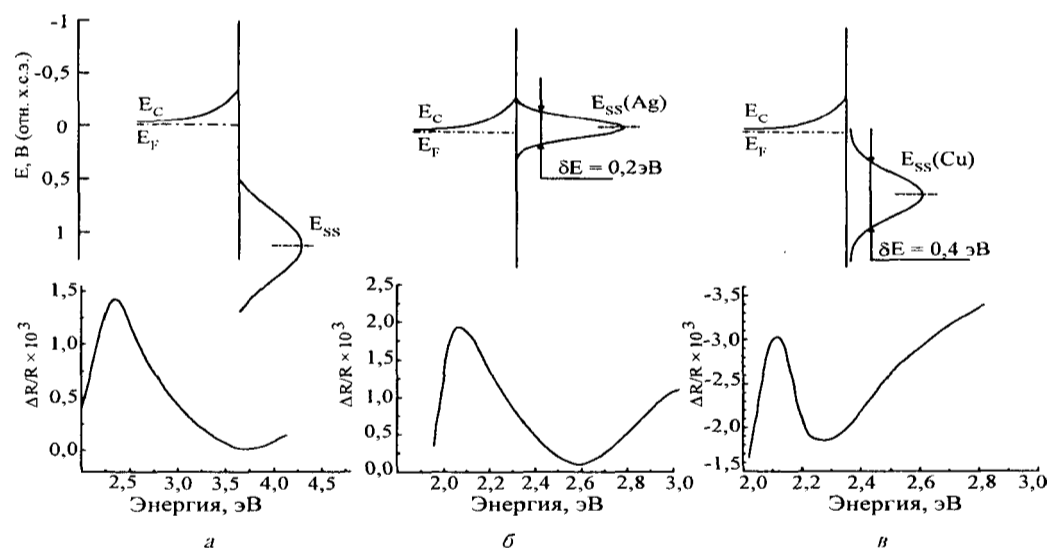


Рис. 1. Спектры электроотражения и энергетические диаграммы контакта «полупроводник/электролит» для аморфно-кристаллического  $\text{TiO}_2$ : исходного (а); модифицированного осаждением частиц Ag (б); модифицированного осаждением частиц Cu (в). Потенциал электрода: +0,8 В (отн. х. с. э.). Концентрация осажденного металла:  $\sim 10^{15} \text{ ат. см}^{-2}$

снижение концентрации донорных центров в  $\text{TiO}_2$  от  $10^{19}$  до  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  приводит к увеличению энергии электронных состояний при одновременном уменьшении полуширины их энергетического распределения (от 0,38–0,41 эВ до 0,19–0,22 эВ). Характерно также, что частицы серебра, сформированные фотовосстановлением адсорбированных на поверхности  $\text{TiO}_2$  ионов  $\text{Ag}^+$ , образуют энергетические состояния, располагающиеся в области более высоких энергий и залегающие на 0,10–0,12 эВ выше, чем в случае катодно-осажденных серебряных частиц.

Обнаруженная чувствительность энергетических параметров поверхностных электронных состояний и их концентрации по отношению к предыстории оксидной матрицы и тонким нюансам процесса формирования поверхностных металлических центров является одним из важных факторов, определяющих поведение гетероструктуры «полупроводниковый оксид – частицы металла» в различного рода электрокаталитических и ФЭХ процессах. Для получения детальной информации о природе такого рода эффектов было выполнено сопоставительное исследование электрохимического поведения  $\text{TiO}_2$ -электродов, модифицированных частицами металлов, которые формировались методами катодного (электрохимического) и фотокаталитического осаждения, термическим разложением солей и вакуумным напылением, т. е. в условиях, сильно различающихся по степени отклонения от состояния равновесия [15, 20, 21, 47–52]. В результате этих исследований была показана необходимость учета, с одной стороны, влияния особенностей энергетических и структурных неоднородностей полупроводниковой матрицы на свойства формирующегося металлического осадка, а с другой стороны – модифицирующего действия частиц металла на потенциальный рельеф полупроводниковой поверхности и на параметры приповерхностной области пространственного заряда (прежде всего, на степень ее «прозрачности» для туннелирующих электронов). Так, в условиях УФ облучения диоксида титана, контактирующего с раствором, содержащим легко восстанавливающиеся ионы ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ), фотокаталитическое осаждение частиц металла может происходить не только в местах наиболее глубоких впадин флуктуационного рельефа поверхностного потенциала, но и в мелких впадинах в вершинах указанного рельефа, недоступных для темновых электронов. Этим можно объяснить данные электронно-микроскопического исследования, согласно которым при одинаковом количестве осажденного металла (в атомах на  $\text{см}^2$ ) в условиях облучения образуется большее количество более мелких частиц, чем при темновом осаждении. В то же время, поскольку часть фотокаталитически осажденных частиц после прекращения облучения оказывается локализованной на участках поверхности, отделенных потенциальными барьерами от уровней протекания в полупроводнике (перколяционных каналов, сформированных ассоциированными донорными дефектами в оксиде), эти частицы окисляются при несколько более высоких анодных смещениях, чем катодно-осажденные, и образуют более глубокие поверхностные электронные состояния в запрещенной зоне оксида.

Индукцированное осаждением металлических частиц образование дополнительных поверхностных электронных состояний [16, 19, 21] и повышение активности имеющихся, сочетающееся с резким возрастанием электрокаталитической активности поверхности полупроводника [48], в ряде случаев приводит к существенно-

му увеличению «прозрачности» потенциального барьера в полупроводнике на границе с реакционной средой, а также к появлению дополнительных каналов переноса зарядов через внутренние гетерограницы. Данный эффект ярко проявляется в тестовых темновых окислительных процессах, лимитированных туннелированием электронов через область пространственного заряда в оксиде. В отсутствие металлических частиц исходная поверхность диоксида титана в этих процессах характеризуется крайне низкой электрокаталитической активностью: даже при наличии сильных восстановителей ( $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^{2-}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) плотность тока анодного окисления не превышает единиц  $\text{мкА/см}^2$ , причем указанный ток связан с локализацией фарадеевского процесса на высокодопированных участках неоднородности биографического происхождения (ассоциатах донорных дефектов). Осаждение частиц Ag, Pt, Pd, Cu, Ni приводит к сильному увеличению эффективности окислительного процесса, однако для частиц меди и никеля, образующих «глубокие» по отношению к  $s$ -зоне уровни ( $E_{ss} \sim 2,14\text{--}2,20$  эВ относительно потолка  $v$ -зоны), имеет место быстрое насыщение анодного тока по мере сдвига электродного потенциала в положительном направлении относительно потенциала плоских зон ( $E_{\text{пл}}$ ), и процесс оказывается ограниченным током утечки обратномещенного барьера Шоттки на внутренней границе «полупроводник/металл» [53]. В то же время в случае диоксида титана с частицами палладия, платины и серебра, образующими «мелкие» поверхностные электронные состояния ( $E_{ss} \sim 2,60\text{--}2,85$  эВ), наблюдается «мягкий» пробой барьера Шоттки, вследствие чего насыщение тока отсутствует, и он достигает достаточно высоких значений.

Несмотря на то что во всех рассмотренных случаях скорость анодного процесса зависит от эффективности переноса зарядов через внутренний твердотельный барьер Шоттки (на границе «оксид/металл»), тем не менее имеет место однозначная корреляция между электрокаталитической активностью металла и эффективностью протекания анодного тока через поверхность электрода [53]. Такая корреляция обусловлена наличием обратной связи между потоками зарядов, протекающих через внутреннюю твердотельную границу «оксид/металл» и через границу раздела «металл/раствор». Фактически, чем более высокую электрокаталитическую активность имеет поверхность металла, тем меньшая часть общего скачка потенциала падает в слое Гельмгольца на этих частицах и, соответственно, тем большая часть потенциала перераспределяется на внутреннюю гетерограницу, что автоматически приводит к увеличению эффективности зарядового транспорта через нее. С другой стороны, снижение уровня ограничения в скорости переноса зарядов через гетерограницу вызывает падение большей части скачка потенциала в слое Гельмгольца на поверхности металлической частицы и, как результат, возрастание скорости электрокаталитического процесса в целом.

Выполненные исследования закономерностей процессов с переносом зарядов в гетероструктурах «полупроводник/частицы металла» создали необходимую идеологическую основу для интерпретации особенностей протекания аналогичных процессов на поверхности простых (однокомпонентных) полупроводниковых электродов, характеризующихся выраженной энергетической и структурной неоднородностью ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , др.), и сделали возможным создание перспективных высокоэффективных микрогетерогенных фотокатализаторов окисления органи-

ческих веществ с диоксид-титановой оболочкой [54]. Функции, аналогичные тем, которые в гетероструктурах выполняют частицы металла, в индивидуальных полупроводниках могут выполнять квазиметаллические включения типа ассоциатов донорных дефектов, области нестехиометрического состава и другие микрофазовые образования, характеризующиеся повышенной (по сравнению с остальной частью полупроводниковой поверхности) электрокаталитической активностью.

С целью выявления таких неоднородностей на электродной поверхности в рамках выполненного исследования был разработан новый вариант фотоэлектрохимической микроскопии, открывающий возможность картирования – распределение концентрации ионизованных доноров на полупроводниковой поверхности [55–57]. В основе указанного метода лежит установленная нами связь между амплитудой высших гармоник фотопотенциала ( $U_n$ ) и величиной внешнего электрического смещения [55]:

$$U_n = \frac{2\alpha J_0}{\pi\pi N_D} \{(E - E_{fb})(E - E_{fb} - kT/e)\}^{1/2},$$

что позволяет определить концентрацию доноров, регистрируя производную одной из высших гармоник фотоотклика по потенциалу в реальном масштабе времени в сочетании со сканированием поверхности электрода лучом лазера, функционирующего в режиме периодической генерации световых импульсов (рис. 2).

Дополнительное усиление роли высокодопированных образований в формировании электрохимического отклика возможно в результате осаждения частиц металлов, декорирующих места их локализации, а практически полное либо частичное исключение поверхностных низкоомных центров из электродного процес-

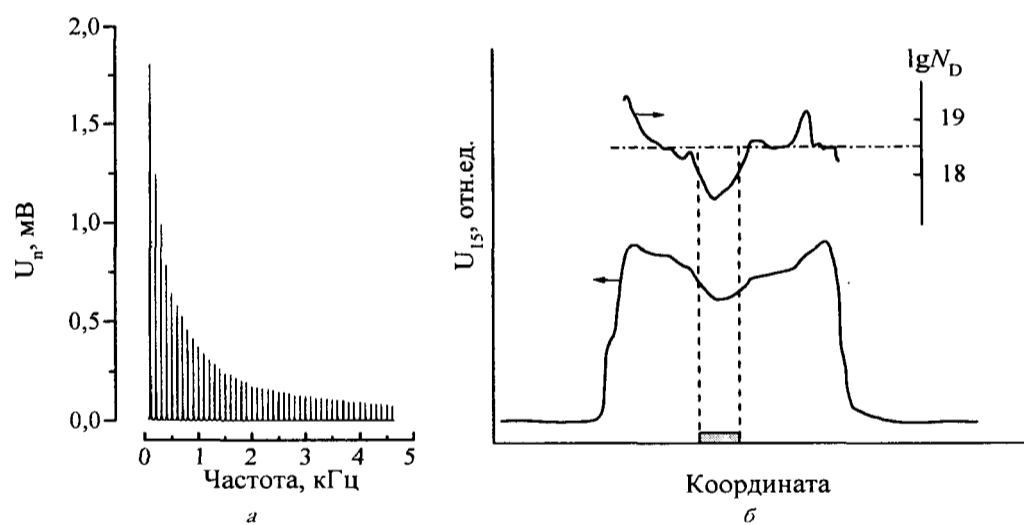


Рис. 2 а – спектр гармоник фотопотенциала аморфно-кристаллического  $TiO_2$ -электрода в условиях облучения импульсным азотным лазером (длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 100 Гц). Потенциал электрода +0,44 В. Электролит: 0,25 М  $Na_2SO_4$ . б – координатные зависимости амплитуды 15-й гармоники фотопотенциала и величины концентрации ионизованных доноров (является функцией  $dU_n/dE$ ), полученные при сканировании поверхности аморфно-кристаллического  $TiO_2$ -электрода лазерным лучом. Дефект на электродной поверхности (точка отжига) отмечен штриховкой

са может быть осуществлено путем локального электроосаждения полимера-диэлектрика, например полиортофенилендиамина [58]. Данная процедура позволяет определить концентрацию ионизованных доноров и потенциал плоских зон, а также исследовать ФЭХ свойства поверхности полупроводникового оксида, практически свободной от высокодопированных включений. В противном случае, т. е. в отсутствие блокирования указанных включений, использование традиционного для определения величин  $N_D$  и  $E_b$  импедансометрического метода приводит к получению искаженных результатов (превышению рассчитанных значений  $N_D$  над истинными ввиду наличия параллельной емкости, связанной со слоем Гельмгольца на этих включениях [59]). В частности, учет данных обстоятельств при нахождении  $N_D$  в анодных термически-кристаллизованных пленках  $WO_3$  показал, что элиминирование вклада высокодопированных образований приводит к снижению значений  $N_D$ , определяемых по наклону кривых Мотта–Шоттки, от  $3 \times 10^{19}$  до  $1 \times 10^{19}$   $см^{-3}$ ; одновременно происходит и перераспределение скачка потенциала в электродной системе, связанное с тем, что до процедуры блокирования его значительная часть падала в слое Гельмгольца на высокодопированных включениях.

В связи с тем, что такого рода ассоциаты донорных дефектов в большинстве случаев могут рассматриваться как вырожденные фазовые включения в оксидном полупроводнике, значительный интерес представляло исследование ФЭХ свойств одного из типичных вырожденных полупроводниковых оксидов –  $CdO$ . Изучение фотоэлектрохимии оксида кадмия имело, кроме того, самостоятельный интерес, поскольку, исходя из классических представлений электрохимии полупроводников, материалы такого рода вообще не должны обладать выраженной ФЭХ активностью, что, однако, противоречило результатам наших предварительных исследований и данным литературы, согласно которым ФЭХ поведение фотоанодов  $CdO$  во многом аналогично поведению  $Bi_2O_3$ -,  $WO_3$ - и  $TiO_2$ -фотоанодов. В этих экспериментах использовались поликристаллические керамические электроды из  $CdO$  со степенью вырождения, варьируемой от  $\eta_F = (E_c - F)/kT = 2,0$  до  $\eta_F = 11,7$  путем изменения температуры отжига образца от 700 до 1000 °С [60–63]. В результате выполненного исследования было показано, что в контакте с водными электролитами анодная поляризация вырожденного  $CdO$  приводит к образованию области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной по основным носителям, и появлению неожиданно высокой для вырожденных полупроводников фоточувствительности (квантовая эффективность фототока изменяется от 0,94 до 0,13 при увеличении  $\eta_F$  от 2,0 до 11,7). Характерными чертами ФЭХ поведения  $CdO$  являются: наличие сдвига Бурштейна–Мосса в спектрах фототока и электрического аналога данного сдвига в спектрах дифференциального электроотражения, а также существенное превышение диффузионной составляющей фототока над дрейфовой [64]. В частности, сопоставление спектральных и поляризационных зависимостей фототока, дифференциальной емкости и амплитуды электроотражения показало, что вклад носителей, генерированных в пределах ОПЗ, не превышает 1% от доли носителей из квазинейтрального объема. Это становится возможным вследствие нетипично высоких для высокодопированных полупроводников значений диффузионной длины ( $L_p$ ) неосновных носителей ( $L_p = 3 \times 10^{-5}$  см для  $CdO$  с  $\eta_F = 11,7$  и  $L_p = 1,1 \times 10^{-4}$  см для  $\eta_F = 2,0$ ).



Для определения значений  $I_p$  в высокодопированных полупроводниках нами был предложен новый подход [65–67], основанный на учете соотношения констант скоростей рекомбинации электронно-дырочных пар ( $k_{rec}$ ) и электродной стадии ФЭХ процесса ( $k_{el}$ ) как фактора, определяющего различия в ходе спектральных зависимостей квантового выхода фототока и оптического поглощения. Существенно, что таким образом можно не только определять величину диффузионной длины, но и рассчитывать значения констант  $k_{el}$  и  $k_{rec}$  как функции внешнего смещения. Характерно, что для CdO ( $\eta_F = 2,0$ ) увеличение скачка потенциала в ОПЗ на 0,4 В (относительно  $E_{fb}$ ) приводит к существенному снижению этих констант:  $k_{rec}$  примерно на 6 порядков, а  $k_{el}$  примерно на 3 порядка, что связано с особенностями формирования ОПЗ в данной системе.

Значительная роль процессов диффузии неосновных носителей в формировании фотоотклика, продемонстрированная нами на примере вырожденного CdO, проявляется также в случае некоторых других полупроводниковых оксидных электродов, в частности аморфного и аморфно-кристаллического TiO<sub>2</sub>, обуславливая возможность протекания фотовосстановительных процессов в условиях прямых электрических смещений (т. е. генерации нетипичного для полупроводников *n*-типа катодного фототока [68]). С учетом выполненного исследования [68, 69] природа катодного фототока в случае поликристаллических оксидов может быть связана как с трансформацией обедняющего приповерхностного изгиба зон в обогащенный слой при катодных смещениях, так и со специфическими проявлениями фотопроводимости приповерхностной области оксида и участием в разделении фотогенерированных электронно-дырочных пар внутренних потенциальных барьеров и энергетических неоднородностей [2]; она может также иметь «кинетическую» природу, являясь результатом увеличения константы скорости акцептирования фотоэлектронов по сравнению со скоростью захвата фотодырок в присутствии электронных акцепторов (таких, как, например, ионы легко восстанавливаемых металлов [69]).

С другой стороны, в случае нанокристаллических полупроводниковых оксидов роль диффузионного собирания носителей резко возрастает и становится доминирующей. Так, на примере наноструктурированных TiO<sub>2</sub>-электродов и нанокмпозитов TiO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было показано, что в этих условиях имеет место несколько необычная трансформация понятия неосновных носителей зарядов – их функции переходят от фотодырок к электронам, поток которых через объем полупроводника лимитирует общую скорость фотоэлектрохимического процесса [14, 70–72].

Учет особенностей строения области пространственного заряда на границе раздела «оксид/реакционная среда», наличия объемных энергетических неоднородностей и их параметров, структуры электронных поверхностных состояний и их взаимодействия с энергетическими зонами и перколяционными каналами в оксиде, а также других факторов, определяющих кинетику и механизм зарядового обмена между объемом оксида и его поверхностью, важен также и для понимания закономерностей спектрально-сенсibilизированных процессов в системах на основе оксидного полупроводника с адсорбированным красителем [73–80]. В частности, анализ поляризационных и спектральных зависимостей фототока для триоксид-вольфрамовых электродов, сенсibilизированных полиметиновыми краси-

телями [81, 82], и сопоставление их с темновыми процессами на оксидных  $\text{TiO}_2$ - и  $\text{WO}_3$ -электродах показали, что эффективность спектрально-сенсibilизированных процессов с участием фотовозбужденного состояния красителя определяется не только хорошо известным условием энергетического соответствия уровней красителя и полупроводника, но и электрокаталитической активностью полупроводниковой поверхности.

Существенно усложняется механизм сенсibilизационного процесса в довольно часто встречающемся в фотографических и ФЭХ системах случае совместного нахождения на поверхности полупроводникового оксида красителя как в молекулярной (М) форме, так и в виде агрегатов молекул (длинноволновых J-агрегатов или коротковолновых H-агрегатов) [83, 84]. При этом агрегаты и мономерные формы красителя находятся в зарядовом взаимодействии в ходе спектрально-сенсibilизированного ФЭХ процесса, о чем свидетельствуют результаты измерения времен жизни ( $\tau$ ) фотоокисленных состояний красителя на поверхности полупроводникового электрода, выполненные с использованием специально разработанного метода фарадеевского выпрямления спектрально-сенсibilизированного фототока [80, 84]. В условиях, когда потенциал электрода модулируется между анодным потенциалом, обеспечивающим эффективное фотоокисление красителя, и катодным потенциалом, при котором возможно электрохимическое восстановление красителя, фотоокисленного в анодном цикле, относительное падение фототока будет зависеть от частоты  $\nu$  следующим образом [80]:

$$\delta i_{\text{ph}}/i_{\text{ph}} = \frac{st}{\Gamma_0} \left\{ \frac{1}{2} - \nu t \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{2\nu\tau}\right) \right] \right\},$$

где  $t$  – продолжительность экспонирования электрода в условиях модуляции потенциала,  $\Gamma_0$  – начальная концентрация красителя на поверхности электрода,  $s$  – скорость накопления катион-радикалов на электродной поверхности. Сопоставление времен жизни фотоокисленного состояния, найденных из  $(\delta i_{\text{ph}}/i_{\text{ph}}; \nu^{-1})$ -зависимостей для различных форм агрегации полиметиновых красителей на поверхности  $\text{WO}_3$ , показало, что одна из этих форм (агрегированная в случае тиакарбодиазаниновых красителей и М-форма для имидакарбодиазанинов) может выполнять функцию суперсенсibilизатора по отношению к другой форме. В частности, время жизни фотоокисленного 3,3'-триметил-5,5'-дихлортиакарбодиазанинхлорида уменьшается от 0,15 до 0,05 с в результате частичного (на 20 %) агрегирования его молекул путем соосаждения с бис-четвертичной пиридиниевой агрегирующей добавкой (рис. 3) [84]. Константа скорости фотопереноса заряда между агрегатами молекул красителя и его М-формой, рассчитанная из данных о времени жизни фотоокисленного состояния красителя до и после частичной агрегации, составляет  $2 \times 10^9 \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ; при этом сравнение эффективности самосенсibilизации неоднородно-агрегированного полиметинового красителя с суперсенсibilизирующим действием восстановителей в растворе свидетельствует о том, что связывание 50 % молекул красителя в агрегаты приводит к такому же суперсенсibilизационному эффекту, как и присутствие в растворе лабильного восстановителя – гидрохинона в концентрации  $\sim 10^{-3} \text{ М}$ . Сопоставимая, хотя и несколько меньшая

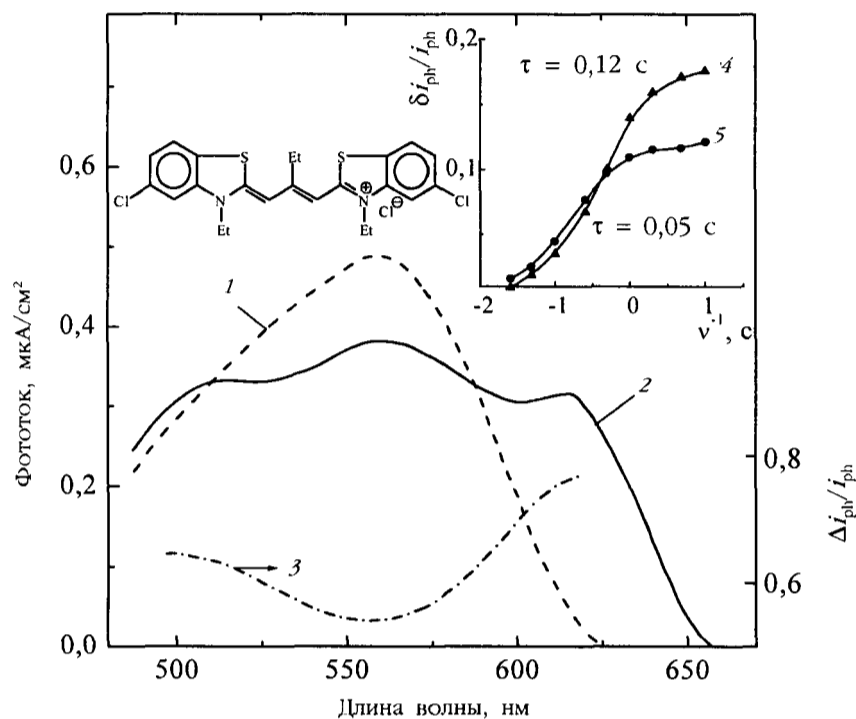


Рис. 3. Спектры фототока для  $WO_3$ -электрода, sensibilizированного адсорбцией тиокарбоданинового красителя в мономолекулярном состоянии (1); частично агрегированного за счет соосаждения с 1,10-декаметилена-бис-(пиридиний)дихлоридом (2, 3). Потенциал электрода: +0,6 В (отн. х.с.э). 3 – спектральное распределение относительного изменения фототока в результате облучения на длине волны 560 нм при потенциале +0,6 В. На врезке приведена частотная зависимость относительного изменения sensibilizированного фототока для красителя в мономолекулярном (4) и частично-агрегированном (5) состоянии при возбуждении реакции фотоокисления в полосе поглощения мономера (560 нм); потенциал электрода модулировался в диапазоне от +0,5 до -0,2 В

эффективность латерального зарядового транспорта в пределах пигментного компонента характерна и для случая спектральной sensibilizации широкозонных оксидов соосажденными агрегатами различных красителей [85]. Таким образом, придание слою адсорбированного sensibilizатора определенной структурно-энергетической неоднородности может рассматриваться в качестве одного из эффективных средств снижения скорости поверхностной рекомбинации в спектрально-sensibilizированных фотоэлектрохимических, фотокаталитических и фоторегистрирующих системах. Наличие латерального обмена фотоиндуцированными зарядами между формами неоднородно-агрегированного красителя в сочетании с существованием заметных различий во влиянии состава контактирующей среды на положение энергетических уровней различных форм красителя [86, 87] лежит в основе эффектов трансформации спектров sensibilizированного фотоотклика, наблюдавшихся в сложных спектрально-sensibilizированных системах в условиях

спектрально-селективного возбуждения реакции окисления одной из форм, присутствующих на электродной поверхности (рис. 3).

Выполненное исследование также показало, что важнейшей особенностью агрегированных красителей по сравнению с мономолекулярными с точки зрения их функционирования в качестве спектральных сенсibilизаторов является возможность разделения фотогенерированных носителей в пределах агрегатов (т. е. без прямого участия в этом процессе ОПЗ сенсibilизируемого полупроводникового субстрата) [81, 82]. В результате при спектральной сенсibilизации широкозонных полупроводников *n*-типа агрегатами полиметиновых красителей можно, в зависимости от внешней электрической поляризации, наблюдать протекание не только анодного фототока инжекционной природы, характерного для мономолекулярных красителей-сенсibilизаторов, но и катодного фототока, связанного с необратимым фотовосстановлением акцептора из раствора (например, кислорода), которое сопровождается экстракцией электронов из зоны проводимости полупроводника. Очевидно, что последний процесс является конкурентным по отношению к процессу фотоинжекции заряда в полупроводник и становится превалирующим при небольших отклонениях от  $E_b$ , т. е. в тех условиях, когда возможна эффективная экстракция основных носителей из полупроводникового субстрата и их захват фотоокисленными состояниями красителя (катион-радикалами, образующимися в результате фотовосстановления кислорода).

Эффективность сенсibilизации анодного и катодного фотоэлектрохимических процессов для агрегатов различных красителей может существенно отличаться, причем в ряде случаев (например, в случае *N*-замещенных полиметинов с объемными сульфалкильными группами) наблюдается фототок исключительно катодного направления в широкой области потенциалов [88]. Фотоанодный процесс при этом почти полностью подавлен, и потенциал начала протекания катодного фототока совпадает с потенциалом окисления агрегированного красителя (в случае  $WO_3$  с глубоко лежащим уровнем *s*-зоны) либо с потенциалом, при котором наличие изгиба зон полностью блокирует выход основных носителей из зоны проводимости полупроводника. Низкая эффективность генерации анодного фототока в этом случае обусловлена наличием на внешней поверхности агрегатов сенсibilизатора объемных заместителей в виде алкильных цепочек с полярными концевыми  $SO_3^-$ -группами, которые не только обеспечивают ориентированную адсорбцию агрегатов красителя на оксидной поверхности, но и оказывают существенное влияние на координату реакции инжекции носителей в сенсibilизируемый субстрат возбужденным агрегатом [88]. Указанные объемные заместители, однако, не препятствуют переносу заряда из зоны проводимости полупроводника через поверхностные состояния к фотогенерированным катион-радикалам красителя, которые являются принципиально более долгоживущими по сравнению с фотовозбужденными состояниями того же красителя; это позволяет агрегатам выполнять роль эффективного спектрального сенсibilизатора катодных ФЭХ процессов, протекающих на поверхности полупроводника *n*-типа.

Рассмотренные на примере модельных ФЭХ процессов особенности сенсibilизационного поведения агрегированных красителей (наличие эффектов самосуперсенсibilизации, латерального зарядового транспорта, возможность участия в сен-

сенсибилизационном процессе полислоино-адсорбированного агрегирующегося красителя, аномально высокое сечение захвата фотогенерированных носителей кислорода) могут сложным и неоднозначным образом сказываться на формировании фотоотклика сенсибилизированных фотокаталитических (в частности, фоторегистрирующих) систем, поскольку способны влиять на ход как собственно сенсибилизационного, так и десенсибилизационного процессов. При этом особое значение приобретает возможность переноса фотодырок в агрегированном сенсибилизаторе к рекомбинационным центрам (заполненным электронным ловушкам, а также способным окисляться центрам скрытого изображения) за счет трансляции фотогенерированных электронных вакансий в пределах агрегатов, чему должны способствовать большие времена жизни катион-радикалов в агрегатах полиметиновых красителей. Дополнительные возможности для латерального транспорта фотодырок в пигментном компоненте связаны с возможностью их перелокализации на соседний агрегат, причем движущей силой такого процесса является обнаруженное существенное различие в величине потенциалов окисления агрегированного и мономолекулярного красителя, что придает процессам такого рода необратимый характер.

В заключение авторы хотели бы выразить искреннюю признательность всем сотрудникам, принимавшим участие в выполнении различных этапов настоящего исследования, и прежде всего Е. А. Стрельцову, С. К. Позняку, И. Д. Макуте и Д. В. Талапину.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулак А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Мн., 1986.
2. Кулак А. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1989. № 2. С. 3–17.
3. Пахомов В. П., Кулак А. И., Шукин Г. Л. // Электрохимия. 1978. Т. 15, № 9. С. 1428–1431.
4. Кулак А. И., Пахомов В. П., Свиридов В. В., Шукин Г. Л. // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 4. С. 538–540.
5. Кулак А. И., Пахомов В. П., Свиридов В. В., Шукин Г. Л. // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 9. С. 1380–1383.
6. Соколов В. Г., Кулак А. И., Свиридов В. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1978. № 2. С. 19–21.
7. Кулак А. И., Соколов В. Г., Свиридов В. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1979. № 3. С. 3–6.
8. Стрельцов Е. А., Пахомов В. П., Лазоренко-Маневич Р. М., Кулак А. И. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 2. С. 232–235.
9. Poznyak S. K., Sviridov V. V., Kulak A. I., Samtsov M. P. // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 340. P. 73–82.
10. Poznyak S. K., Kulak A. I. // Talanta. 1996. V. 43. P. 1607–1613.
11. Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Кулак А. И. и др. // Журн. науч. прикл. фотогр. и кинематогр. 1984. Т. 29, № 1. С. 23–26.
12. Шичкова Т. А., Степанова Л. И., Свиридов В. В., Кулак А. И. // Журн. науч. прикл. фотогр. и кинематогр. 1988. Т. 33, № 4. С. 276–280.
13. Василевская Е. И., Свиридов В. В., Кунцевич Н. И., Кулак А. И. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26, № 10. С. 918–920.
14. Poznyak S. K., Kokorin A. I., Kulak A. I. // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 442. P. 99–105.

15. Кулак А. И., Пахомов В. П., Шукин Г. Л. // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 11. С. 1698–1702.
16. Стрельцов Е. А., Лазоренко–Маневич Р. М., Пахомов В. П., Кулак А. И. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 3. С. 365–368.
17. Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Свиридов Д. В., Пахомов В. П. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 4. С. 546–548.
18. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И., Пахомов В. П. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 7. С. 1000–1002.
19. Стрельцов Е. А., Лазоренко–Маневич Р. М., Пахомов В. П., Кулак А. И. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 8. С. 1148.
20. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И., Пахомов В. П. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 2. С. 208–211.
21. Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Лазоренко–Маневич Р. М. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 2. С. 211–214.
22. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24, № 3. С. 226–231.
23. Позняк С. К., Кулак А. И., Свиридов В. В. // Электрохимия. 1983. Т. 20, № 7. С. 996–1000.
24. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 10. С. 1393–1395.
25. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 11. С. 1531–1534.
26. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 12. С. 1674–1678.
27. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 1. С. 129–131.
28. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 1. С. 126.
29. Позняк С. К., Кулак А. И. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 25, № 1. С. 46–51.
30. Розняк С. К., Кулак А. И. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35, № 10. P. 1941–1949.
31. Позняк С. К., Ивашкевич Л. С., Свиридов В. В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1990. Т. 26, № 2. С. 385–388.
32. Розняк С. К., Кулак А. И. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 278. P. 227–247.
33. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 1. С. 83–89.
34. Макута И. Д., Свиридов В. В., Позняк С. К., Кулак А. И. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33, № 6. С. 538–541.
35. Розняк С. К., Кулак А. И. // Sensors and Actuators B. 1994. V. 22. P. 97–100.
36. Кулак А. И., Позняк С. К. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 7. С. 929–933.
37. Кулак А. И., Позняк С. К. // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 1. С. 29–32.
38. Кулак А. И., Позняк С. К. // Поверхность. 1985. № 5. С. 85–89.
39. Свиридов Д. В., Позняк С. К., Свиридов В. В., Кулак А. И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 25–30.
40. Позняк С. К., Кулак А. И., Свиридов В. В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 1. С. 35–40.
41. Позняк С. К., Кулак А. И. // Физ. и техника полупроводников. 1985. Т. 19, № 6. С. 1128–1131.
42. Кулак А. И., Свиридов В. В., Позняк С. К. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 49–54.
43. Розняк С. К., Макута И. Д., Кулак А. И. // Solar Energy Mater. 1989. V. 18, № 6. P. 357.
44. Свиридов Д. В., Макута И. Д., Кулак А. И. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. 1993. № 1. С. 60–65.
45. Позняк С. К., Кулак А. И., Макута И. Д. // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35, № 9. С. 810–813.
46. Sviridov D. V., Kulak A. I. // Solar Energy Mater. and Solar Cells. 1995. V. 39, № 1. P. 49–53.
47. Кулак А. И., Свиридов В. В., Пахомов В. П., Шукин Г. Л. // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 1. С. 104–107.

48. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И., Пахомов В. П. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 7. С. 998–1000.
49. Стрельцов И. А., Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 12. С. 1671–1674.
50. Мычко Д. И., Мальченко С. Н., Кулак А. И. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 4. С. 42–46.
51. Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Мычко Д. И. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 36–40.
52. Streltsov E. A., Sviridov V. V., Kulak A. I. et al. // Mater. Chem. Phys. 1990. V. 25, № 3. P. 315.
53. Шевченко О. А., Свиридов В. В., Кулак А. И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 5. С. 43–48.
54. Shchukin D. G., Sviridov D. V., Kulak A. I. // Int. J. Photoenergy. 1999. V. 1, № 1. P. 65–68.
55. Talapin D. V., Sviridov D. V., Kulak A. I. // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 489, № 1. P. 28–37.
56. Талапин Д. В., Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 3. С. 313–320.
57. Talapin D. V., Poznyak S. K., Sviridov D. V., Kulak A. I. // Surf. Sci. 2000. V. 454–456. P. 1046–1051.
58. Sviridov D. V., Kulak A. I. // Thin Solid Films. 1991. V. 198. P. 191–198.
59. Свиридов Д. В., Кулак А. И., Стрельцов Е. А. // Вестн. Белорус. ун-та. 1986. Сер. 2. № 1. С. 8–11.
60. Макута И. Д., Позняк С. К., Кулак А. И., Стрельцов Е. А. // Электрохимия. 1988. Т. 25, № 10. С. 1409–1411.
61. Makuta I. D., Poznyak S. K., Kulak A. I., Streltsov E. A. // Phys. Status Solidi: A. 1989. V. 111, № 3. P. 193–199.
62. Макута И. Д., Позняк С. К., Кулак А. И. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 2. С. 271–275.
63. Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Макута И. Д. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 9. С. 1274–1276.
64. Makuta I. D., Poznyak S. K., Kulak A. I. // Solid State Commun. 1990. V. 76, № 1. P. 65–69.
65. Макута И. Д., Кулак А. И. // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35, № 11. С. 1000–1003.
66. Makuta I. D., Kulak A. I. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55, № 2. P. 211–217.
67. Makuta I. D., Poznyak S. K., Kulak A. I. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55, № 5. P. 447–451.
68. Кулак А. И., Свиридов В. В., Позняк С. К. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 4. С. 24–30.
69. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33, № 5. С. 447–449.
70. Poznyak S. K., Kulak A. I. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45, № 11. P. 1595–1605.
71. Poznyak S. K., Pergushov V. I., Kokorin A. I. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103, № 8. P. 1308–1315.
72. Poznyak S. K., Golubev A. N., Kulak A. I. // Surf. Sci. 2000. V. 454–456. P. 396–401.
73. Свиридов Д. В., Меженцев В. А., Кулак А. И. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18, № 5. С. 451–455.
74. Свиридов Д. В., Ельцов А. В., Кулак А. И., Живич А. В. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19, № 1. С. 67–72.
75. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 5. С. 654–660.
76. Позняк С. К., Кулак А. И. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 13, № 2. С. 128–132.
77. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 8. С. 851–853.

78. Свиридов Д. В., Кулак А. И., Аржаков С. И. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30, № 5. С. 433–435.
79. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 6. С. 856–859.
80. Sviridov D. V., Kulak A. I. // J. Inf. Res. Mater. 1990. V. 18, № 1. P. 3–13.
81. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21, № 4. С. 343–347.
82. Sviridov D. V., Kulak A. I., Shapiro B. I. // J. Inf. Res. Mater. 1987. V. 15, № 4. P. 243–250.
83. Свиридов Д. В., Кулак А. И., Шапиро Б. И. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24, № 2. С. 151–155.
84. Sviridov D. V., Kulak A. I. // New J. Chem. 1991. V. 15, № 7. P. 539–544.
85. Sviridov D. V., Kulak A. I., Shapiro B. I. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. V. 67, № 3. P. 377–383.
86. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32, № 6. С. 452–455.
87. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 6. С. 856–859.
88. Свиридов Д. В. // Журн. научн. прикл. фотогр. и кинематогр. 1997. Т. 42, № 5. С. 33–44.