

НЕОБЫЧНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ZnO ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КРАСИТЕЛЯ В СМЕШАННОМ МОНОСЛОЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Ю.Н.Саввин, А.В.Толмачев¹⁾, В.В.Яновский, А.В.Коваль

Институт монокристаллов НАН Украины
310001, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 2 июля 1996 г.

Экспериментально обнаружена немонотонная, осциллирующая зависимость эффективности спектральной сенсibilизации фотопроводимости поликристаллического ZnO от концентрации красителя в монослоях *n*-октадециламина и стеариновой кислоты, перенесенных на поверхность полупроводника методом Лэнгмюра–Блоджетт. Обнаруженный эффект полностью отличается от монотонного нарастания фототока с максимумом при некоторой концентрации красителя, известному, для пленок, адсорбированных на поверхности полупроводника из раствора и напыленных в вакууме. Для объяснения результатов рассмотрена простая модель, описывающая баланс мономеров и димеров красителя, решением которой является осциллирующая затухающая зависимость концентрации мономеров с ростом общей концентрации красителя в монослое.

PACS: 68.18.+p, 73.90.+f

Хорошо известно, что на эффективность переноса энергии от молекул красителя к фоточувствительной поверхности влияют такие факторы как ориентация и агрегация молекул в процессе заполнения этой поверхности [1, 2]. Очень близкая проблема определения характера упаковки молекул в монослоях возникает при исследовании переноса энергии в гетероструктурах пленка Лэнгмюра–Блоджетт (ЛБ) – полупроводник. Однако основное внимание при этом традиционно уделяется исследованию собственно процесса переноса энергии в ЛБ мультиструктурах, состоящих из однофазных (то есть из молекул одного сорта) монослоев [Кун и его школа: 3–5]. Вопросы структурирования и взаимной ориентации молекул внутри монослоев, как правило, специально не рассматриваются.

В настоящей работе перенос энергии фотовозбуждения к поверхности поликристаллического ZnO изучается в условиях изменения агрегатного состояния (мономер-димерного баланса) амфифильного тиакарбоцианинового красителя, введенного в монослой *n*-октадециламина (NOA) и стеариновой кислоты (HSt). Выбор типа красителя диктовался планарным расположением его молекул (хромофорных фрагментов) в плоскости лэнгмюровского монослоя [6], изменение агрегатного состояния которого должно отразиться на эффективности переноса энергии фотовозбуждения в плоскости монослоя и на поверхность полупроводника. Амфифильные NOA и HSt выполняли роль оптически инертных матриц, содержащих краситель в интервале концентраций $c = 0.05 - 0.9$ (мольн. доли). Величина относительной квантовой эффективности сенсibilизированной фотопроводимости φ_c определялась как отношение фотопроводимости в максимумах

¹⁾e-mail: tolmachev@isc.kharkov.ua

сенсibilизированного (в расчете на одну молекулу) и собственного поглощения ZnO ($\lambda_{max} = 380$ нм). Исследовались гетероструктуры с ЛБ монослоями Z-типа (жирные концы молекул матрицы и красителя на поверхности ZnO ориентированы вверх).

Экспериментальная зависимость $\varphi_c(c)$ носит необычный, осциллирующий характер (рис.1), который является полной противоположностью монотонному нарастанию φ_c с максимумом при некоторой концентрации красителя, известному, например, для пленок, адсорбированных на поверхности полупроводника из раствора и напыленных в вакууме [1, 7]. Анализ спектров поглощения мультимолекулярных ЛБ пленок Y-типа аналогичного состава на кварцевых подложках показал, что молекулы красителя находятся в них в мономерной (M) и димеризованной (D) формах (рис.2).

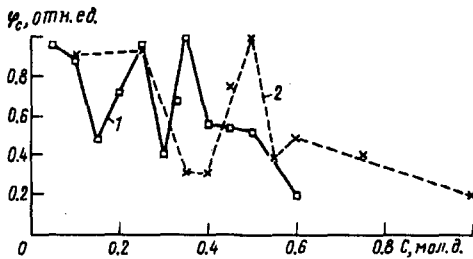


Рис.1. Зависимость относительной квантовой эффективности сенсibilизированной фотопроводимости ZnO от концентрации красителя в монослоях NOA (1) и HSt (2)

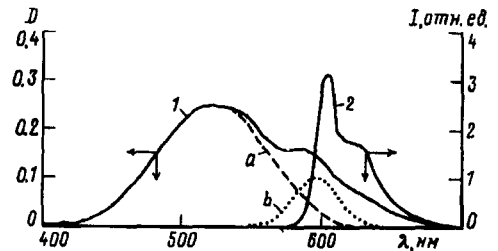


Рис.2. Спектры поглощения (1) мультимолекулярной ЛБ пленки (20 слоев Y-типа) красителя в HSt при концентрации $c = 0.5$ (a и b – полосы поглощения димеров и мономеров, соответственно) и люминесценции (2) красителя в 10^{-2} M растворе хлороформа

Для анализа полученных результатов воспользуемся общим выражением [7]:

$$\varphi_c = [1 + (K_{int} + K_{ext})/K_c]^{-1}. \quad (1)$$

Оценим порядок величин констант скоростей переноса фотовозбуждения, принимая во внимание то обстоятельство, что в монослое объектами переноса в первую очередь являются момеры красителя. Физические димеры (совокупность димеров) выделяются в матрице как области деградации энергии фотовозбуждения [8]. В отличие от димеров, спектры поглощения и люминесценции мономеров перекрываются в достаточно широкой спектральной области (рис.2), поэтому для констант переноса энергии в монослое между мономерами и димерами будет справедливо соотношение $K_{ext}^M \gg K_{ext}^D$ и суммарная $K_{ext} \sim K_{ext}^M$. В этом приближении "ферстеровское" значение константы скорости переноса энергии фотовозбуждения на поверхность полупроводника $K_c \sim K_c^M$, поскольку для димеров из тех же соображений $K_c^D \ll K_c^M$. Хромофор красителя имеет жесткую сопряженную электронную структуру, поэтому константу скорости деградации энергии фотовозбуждения по внутримолекулярным степеням свободы мономеров и димеров можно считать $K_{int} \ll K_c$.

С учетом проведенных оценок выражение (1) принимает вид $\varphi_c = [1 + K_{ext}^M/K_c^M]^{-1}$, из которого ясно, что зависимость $\varphi_c(c)$ только от среднего расстояния между донором и акцептором в монослое при фиксированном

расстоянии до подложки приводит к монотонному спаду фотопроводимости с ростом концентрации красителя ($K_{ext} \sim (\tau)^{-6} \sim c_M^3$) и не согласуется с экспериментом. Для объяснения немонотонности $\varphi_c(c)$ необходимо рассмотреть стадии структурирования смешанного монослоя на поверхности субфазы с ростом концентрации красителя. Предположим, что в растворе матрица – краситель, наносимом на поверхность воды до начала двумерного сжатия, молекулы красителя находятся в M -форме. При увеличении поверхностного давления количество димеров будет определяться конкуренцией процессов $M + D \rightarrow D$ и $M + M \rightarrow D$ с константами скоростей γ и α , соответственно. То есть при каждой концентрации красителя в матрице в процессе уплотнения монослоя (сближения молекул) количество димеров не является постоянным, а изменяется в зависимости от особенностей формирования структуры монослоя. Здесь мы не детализируем действующие факторы: поверхностную энергию и устойчивость двумерных ассоциатов, изменение средних расстояний между молекулами красителя в матрице, ориентационное взаимодействие мономеров в среде с пониженной размерностью, требующие отдельного обсуждения. Хотя вклад первого из упомянутых факторов представляется очевидным, поскольку число молекул в таких ассоциатах (островках димерной фазы) должно быть конечным. При увеличении общей концентрации красителя, концентрация оставшихся мономеров периодически меняется на величину, которая определяется количеством мономеров, необходимых для формирования по крайней мере одного ассоциата.

Исходя из этого, для каждой концентрации красителя в монослое запишем баланс количества мономеров c_M и димеров c_D в виде:

$$dc_D/dc = \alpha c_M \quad (1)$$

$$dc_M/dc = -\gamma c_D - 2\alpha c_M. \quad (2)$$

В (1) первое слагаемое $\gamma c_D = 0$, поскольку присоединение мономера к димеру не изменяет количества димеров. Из (1) и (2) для мономеров:

$$d^2 c_M / dc^2 + \gamma \alpha c_D = -2\alpha (dc_M / dc). \quad (3)$$

С точностью до постоянной интегрирования решение уравнения (3) имеет вид:

$$c_M = c_0 \exp(-\alpha c) \sin\{c[\alpha(\alpha - \gamma)]^{1/2}\}, \quad (4)$$

которое при $\gamma > \alpha$ является затухающей осциллирующей функцией концентрации, где c_0 определяет начальную концентрацию мономеров. Будем рассматривать только ту область концентраций красителя, для которой зафиксировано немонотонное поведение $\varphi_c(c)$, то есть $c < 0.4$ для монослоя (1) и $c < 0.6$ для монослоя (2) (рис.1). Полагаем, что в этих областях димеры "разбавлены" мономерами, а при более высоких концентрациях краситель находится в монослое преимущественно в агрегированном состоянии как термодинамически стабильная фаза. В соответствии с обсуждаемой моделью в указанных выше областях концентраций амплитуда осцилляций c_M затухает экспоненциально, откуда из (4) находим $\alpha \simeq 10$ и $\simeq 5$ для монослоев (1) и (2), соответственно. Если период осцилляций обозначить Δc , то из (4) $\gamma/\alpha \simeq 1 + 4\pi^2(\alpha\Delta c)^{-2}$, что составит величину $\simeq 40$ для монослоя (1) и $\simeq 20$ для (2).

Такому отличию констант скоростей может быть дано следующее толкование. Фаза активной (затравочной) агрегации мономеров с константой скорости

α , очевидно, принадлежит только начальной стадии формирования смешанного монослоя при низком поверхностном давлении, при котором в матрице определенное количество мономеров красителя расположено достаточно близко. В динамике при дальнейшем сжатии монослоя более вероятно объединение этих затравочных димеров с оставшимися свободными мономерами (с константой скорости $\gamma, \alpha \approx \text{const}$), исключая удаленные мономеры, которые находятся в монослое вплоть до предельных концентраций красителя. Поэтому условие $\gamma > \alpha$ физически эквивалентно преобладающему вкладу в структурирование красителя процессов, сопутствующих формированию конденсированного состояния монослоя (отражаемых нелинейной областью поверхностной изотермы). Шанс "встретиться" имеют также димер с димером, но, по-видимому, стабильными такие двумерные образования могут быть при большой концентрации красителя, когда амфифильные молекулы матрицы уже не создают стерических затруднений плотной упаковке молекул красителя.

Качественно можно объяснить превышение γ для монослоя (1) по сравнению с (2). В заключительной стадии формирования монослой (1) находится в жидкоконденсированном состоянии, тогда как (2) в кристаллическом: площадь, приходящаяся на одну молекулу NOA, равна 52 \AA^2 (длина алкильного заместителя 22 \AA), для HSt 23 \AA^2 и 23.5 \AA , соответственно. Следовательно, во втором случае плотная упаковка молекул матрицы является фактором, ограничивающим в большей степени по сравнению с матрицей (1) динамику рассматриваемых процессов с ростом концентрации красителя. Экспериментальным отражением этой ситуации может служить соотношение $\sim 1.5 \div 1$ периодов наблюдаемых осцилляций фотопроводимости.

-
1. V.F.Kiselev and O.V.Krylov, *Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces*, Berlin: Springer-Verlag, 1985.
 2. Э.Зенгуил, *Физика поверхности*, М.: Мир, 1990 (A.Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1988).
 3. H.Kuhn, *J. Chem. Phys.* **53**, 101 (1970).
 4. A.J.Cox and B.K.Matise, *Chem. Phys. Lett.* **76**, 125 (1980).
 5. M.Shimonura, Y.Hamada, and T.Onosato, *Thin Solid Films* **160**, 287 (1988).
 6. V.Tkachev, A.Tolmachev, L.Chernigov, and Yu.Slominsky, *Thin Solid Films* **245**, 191 (1994); *Ibid.* **266**, 285 (1995).
 7. И.А.Акимов, Ю.А.Черкасов, М.И.Черкашин, *Сенсибилизированный фотоэффект*, М.: Наука, 1980.
 8. М.Поуп, Ч.Свенберг, *Электронные процессы в органических кристаллах*, т.1. М.: Мир, 1985. (M.Pope, C.E.Swenberg, *Electronic processes in organic crystals* 1, Oxford University Press, New York, 1982).