
18. Bordovsky G. A., Seregin P. P., Marchenko A. V. Mössbauer of negative u centers in semiconductors and superconductors. Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland, 2012. 500 p.

19. Bordovskii G. A., Castro R. A., Marchenko A. V., Seregin P. P. Thermal stability of tin charge states in the structure of the $(As_2Se_3)_{0,4}(SnSe)_{0,3}(GeSe)_{0,3}$ glass // Glass Physics and Chemistry. 2007. T. 33. № 5. С. 467–470.

20. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands. Proc Roy Soc. A276, 238–257 (1963); Electron correlations in narrow energy bands. II. The Degenerate Band Case. Proc Roy Soc. A277, 237–259 (1964); Electron correlations in narrow energy bands. III. An improved solution. Proc Roy Soc. A281. 401–419 (1964).

М. А. Горяев

СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА В КРЕМНИИ

Исследованы спектры фотопроводимости на постоянном токе порошкообразных образцов кремния. Показано, что нанесение на поверхность микрокристаллов органических красителей эффективно увеличивает фотопроводимость в полосе поглощения красителей.

Ключевые слова: кремний, спектры фотопроводимости, сенсibilизация органическими красителями.

М. Goryaev

SPECTRAL SENSITIZATION OF INTERNAL PHOTOEFFECT IN SILICON

The photoconductivity spectra of the powdered silicon have been investigated on the direct current. It is shown that organic dyes on the semiconductor microcrystal surface effectively increase internal photoconductivity in the dye absorption band.

Keywords: silicon, photoconductivity spectra, sensitization by organic dyes.

Спектральная сенсibilизация органическими красителями фотоэлектрической и фотохимической чувствительности широкозонных ($E_g > 2,5$ эВ) полупроводников (AgHal, ZnO, TiO₂ и других) в видимой и ближней инфракрасной областях спектра широко используется в различных устройствах регистрации и преобразования световой энергии. В классической фотографии сенсibilизация красителями является наиболее эффективным способом управления уровнем и спектром чувствительности фотографических материалов на основе галогенидов серебра [1; 3; 4; 10], а солнечные ячейки с использованием частиц двуокиси титана с сенсibilизирующими красителями предлагаются как альтернативные кремниевым солнечным батареям [11]. Л. Н. Ионовым и И. А. Акимовым была показана возможность спектральной сенсibilизации красителями СВЧ-фотопроводимости узкозонных полупроводников [8]. В настоящей работе проведены исследования внутреннего фотоэффекта в кремнии на постоянном токе и обнаружена эффективная сенсibilизация фотопроводимости в области поглощения нанесенных на поверхность полупроводника красителей.

Исследования проводили на порошкообразных образцах кремния с размером микрокристаллов в несколько микрон. На поверхность микрокристаллов кремния наносились

красители из этанольного раствора определенной концентрации путем естественного испарения растворителя при комнатной температуре. Измерения спектров фотопроводимости проводились на установке, схема которой представлена на рисунке 1. В специальных измерительных ячейках поверхностного типа 5 для исследования электрофизических свойств порошкообразных полупроводников [9] образец в виде таблетки прижимался под постоянным давлением (около 10 кг/см^2) к кварцевой пластинке. На кварцевую пластинку были нанесены платиновые электроды в виде раstra так, что расстояние между электродами составляло 0,1 мм при эффективной длине электродов 80 мм. Величина сопротивления 6 выбиралась так, чтобы напряжение от источника 8 почти целиком падало на исследуемом образце. По величине измеряемого цифровым вольтметром 7 напряжения на калиброванном сопротивлении определялся ток в образце. Измеренный в условиях постоянного тянущего электрического поля фототок ΔI_Φ нормировался на одинаковое количество падающих на образец квантов света E .

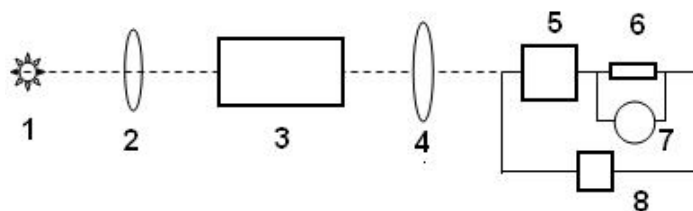


Рис. 1. Схема установки для измерения фотопроводимости:

1 — осветитель с лампой накаливания; 2, 4 — линзы; 3 — монохроматор МДР-12;

5 — измерительная ячейка; 6 — калиброванное сопротивление;

7 — вольтметр цифровой; 8 — источник постоянного напряжения

На рисунке 2 представлены спектры фотопроводимости исходного кремния и образцов с нанесенными на поверхность полупроводника красителями. Приведенные результаты показывают, что фотопроводимость окрашенных образцов в области поглощения красителей (рис. 2, кривые 2) более чем на порядок выше фотопроводимости неокрашенного кремния (рис. 2, кривые 1). Величина наблюдаемого эффекта сенсibilизации фототока зависит от количества нанесенного на поверхность полупроводника красителя: при увеличении концентрации красителя фотопроводимость сначала растет, а затем происходит уменьшение фототока (рис. 2, кривые 2 и 3). Рост фотопроводимости в области поглощения красителя не может быть связан с генерацией носителей в слое красителя, поскольку темновая проводимость как порошкообразных слоев красителей, так и нанесенных из раствора на кварцевую пластинку с электродами тонких пленок красителя на несколько порядков меньше, чем проводимость неокрашенных кремниевых образцов, а фотопроводимость совсем отсутствует. Данным обстоятельством объясняется уменьшение фототока при большом количестве нанесенного на поверхность полупроводника красителя. При этом на кремнии образуется сплошная изолирующая пленка красителя, что препятствует переносу носителей заряда между микрорекристаллами полупроводника.

Интересные результаты получены при исследовании спектров фотопроводимости кремния с нанесенным на его поверхность кристаллическим фиолетовым красителем (рис. 3). При увеличении концентрации красителя здесь наблюдается не только рассмотренное выше уменьшение фототока из-за образования изолирующей пленки красителя в полосе поглощения красителя, но и появление дополнительной полосы в длинноволновой области спектра (рис. 3, кривые 2 и 3). Этот факт может быть объяснен тем, что при боль-

ших концентрациях красителя на поверхности полупроводника образуются j-агрегаты, которые имеют поглощение в более длинноволновой области и бóльшую эффективность сенсibilизации, чем краситель в неагрегированном состоянии [10].

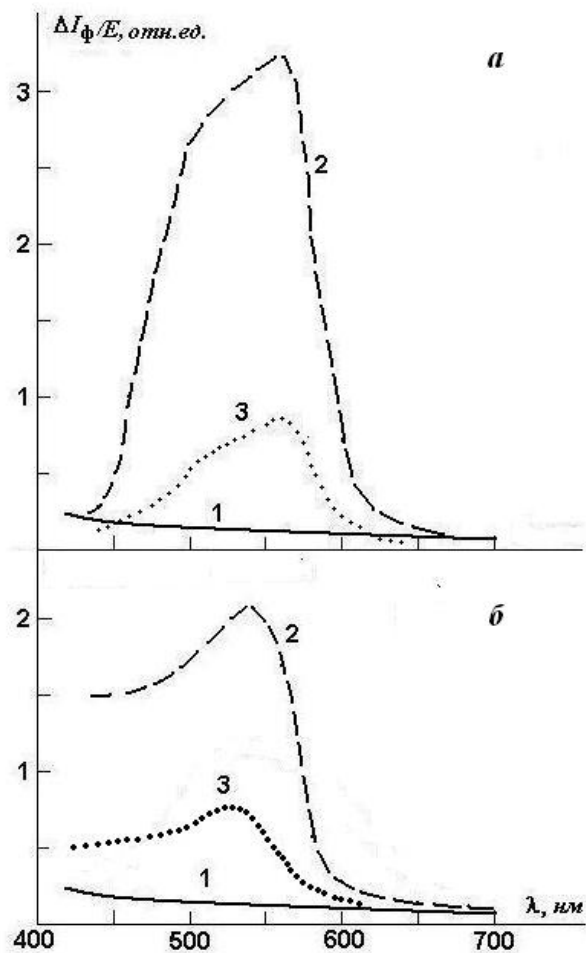


Рис. 2. Спектры фотопроводимости неокрашенного кремния (1) и образцов, окрашенных родамином 6Ж (а) и эритрозин (б) с концентрациями 10^{-4} моль/гSi (2) и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/гSi (3)

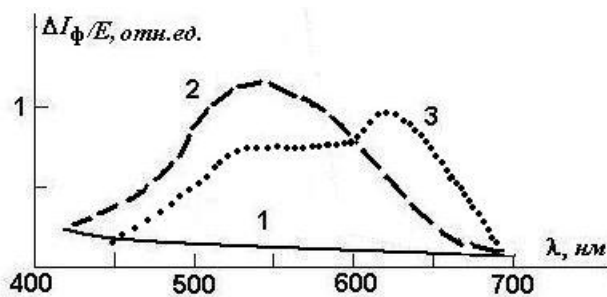


Рис. 3. Спектры фотопроводимости неокрашенного кремния (1) и образцов, окрашенных кристаллическим фиолетовым красителем с концентрациями 10^{-4} моль/гSi (2) и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/гSi (3)

Рассмотрим происходящие в системе краситель — полупроводник процессы при поглощении света красителем. При фотовозбуждении красителя в молекуле могут осуществляться как безызлучательные, так и излучательные электронные переходы. Скорость внутренней деградации энергии зависит от жесткости скелета молекулы красителя, обуславливающей возможность размена энергии электронного возбуждения по колебательным и вращательным степеням свободы. Для большинства красителей в адсорбированном состоянии наблюдается ужесточение структуры молекулы, и вероятность внутримолекулярной диссипации энергии становится несущественной, поэтому на диэлектриках квантовый выход люминесценции адсорбированных красителей составляет десятки процентов, а на металлах, узкозонных полупроводниках и хорошо сенсibilизируемых фоточувствительных широкозонных полупроводниках (например, галогенидах серебра и окиси цинка) свечение отсутствует вследствие эффективной передачи энергии фотовозбуждения адсорбенту [1; 3–5].

Одна из основных причин тушения люминесценции в таких системах — наличие в запрещенной зоне полупроводника локальных электронных состояний, способных акцептировать энергию от красителя [1; 3; 4]. Для полного тушения люминесценции необходима определенная концентрация поверхностных состояний, заполненных электронами, причем достаточно, чтобы их интегральная плотность составляла 10^9 – 10^{10} см⁻², а энергетический зазор между ними и дном зоны проводимости был меньше энергии квантов излучения красителя [1; 3; 4].

Это же требование является одним из необходимых условий для сенсibilизируемости широкозонных полупроводников, в которых поверхностные состояния, заполненные электронами, обуславливают слабое поглощение и фотопроводимость в примесной области. Красители существенно увеличивают поглощение в этой области, тем самым обеспечивая спектральную сенсibilизацию внутреннего фотоэффекта. В кремнии данный интервал энергий соответствует переходам электронов из валентной в зону проводимости, поэтому плотность состояний, способных акцептировать энергию фотовозбуждения от красителя, более чем достаточна для полного тушения люминесценции. А значительное увеличение эффективности генерации свободных носителей при передаче энергии от красителя по сравнению с поглощением вблизи края собственной области кванта света полупроводником может быть обусловлено тем, что данное поглощение формируется непрямыми электронными переходами. В подтверждение повышения вероятности непрямых переходов при безызлучательном процессе переноса энергии полупроводнику следует заметить, что в галогенидах серебра, где длинноволновая часть собственного поглощения также определяется непрямыми переходами [6, 12], наблюдается эффективное увеличение красителями фотоэлектрической и фотохимической чувствительности не только в примесной области, но и в синей и фиолетовой областях спектра вблизи края собственного поглощения при спектральной сенсibilизации фотографических бумаг [2].

Необходимо отметить, что обнаруженная сенсibilизация красителями внутреннего фотоэффекта в кремнии может быть использована в полупроводниковых устройствах преобразования световой энергии в электрическую — таких, как солнечные батареи или ПЗС-матрицы, применяемые в качестве приемников изображения в современных системах электронной фотографии [7]. Причем в последнем случае применение сенсibilизации красителями позволит усовершенствовать систему цветоделения при регистрации цветных изображений: взамен светофильтров для различных пикселей матрицы, использование которых неизбежно ведет к потере энергии и полезной информации, выбирать соответствующие красители, обеспечивающие, как в традиционной галоидосеребряной фотографии, эффективное увеличение чувствительности в нужной спектральной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов И. А., Горяев М. А. Фотопротессы в полупроводниках с адсорбированным красителем // Журнал физ. химии. 1984. Т. 58. № 5. С. 1104–1107.
2. Гафт С. И., Горяев М. А., Петрушкина З. Л. Особенности оптической сенсibilизации черно-белых фотографических бумаг // Тезисы докладов конференции «Фотографические процессы на основе галогенидов серебра». М.: ГНИИХФП, 1983. С. 141–142.
3. Горяев М. Физические основы фотохимии твердого тела. Фотолиз неорганических твердых тел. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ. 2013. 144 с.
4. Горяев М. А. Сенсibilизация фотопротессов в регистрирующих средах // Физика неупорядоченных и наноструктурированных оксидов и халькогенидов металлов. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. С. 306–325.
5. Горяев М. А. Квантовый выход и спектры люминесценции красителей в адсорбированном состоянии // Оптика и спектр. 1981. Т. 51. № 6. С. 1016–1020.
6. Горяев М. А., Смирнов А. П. Галогениды серебра как уникальные фотохимически чувствительные полупроводники // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2014. № 165. С. 52–60.
7. Горяев М. А., Дудников Ю. А. Электронные и гибридные системы получения изображения // Журнал науч. и прикл. fotogr. и кинематогр. 1990. Т. 35. № 5. С. 386–394.
8. Ионов Л. Н., Акимов И. А. Спектральная сенсibilизация красителями фотоэффекта в узкозонных полупроводниках // Письма в Журн. техн. физ. 1975. Т. 1. В. 3. С. 881.
9. Повхан Т. И., Демидов К. Б., Акимов И. А. Ячейки для исследования электрофизических свойств порошкообразных полупроводников // Приборы и техн. эксперимента. 1974. № 3. С. 217–218.
10. Шапиро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 288 с.
11. Gratzel M. Dye-sensitized solar cells // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2003. V. 4. № 2. P. 145.
12. Hamilton J. F. The silver halide photographic process // Advances in Physics. 1988. V. 37. № 4. P. 359–441.

REFERENCES

1. Akimov I. A., Gorjaev M. A. Fotoprotsessy v poluprovodnikah s adsorbirovannym krasitelem // Zh. fiz. himii. 1984. T. 58. № 5. S. 1104–1107.
2. Gaft S. I., Gorjaev M. A., Petrushkina Z. L. Osobennosti opticheskoy sensibilizatsii cherno-belykh fotograficheskikh bumag // Tezisy dokladov konferentsii «Fotograficheskie protsessy na osnove galogenidov serebra». M.: GNIIFP, 1983. S. 141–142.
3. Gorjaev M. Fizicheskie osnovy fotohimii tverdogo tela. Fotoliz neorganicheskikh tverdykh tel. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ. 2013. 144 s.
4. Gorjaev M. A. Sensibilizatsiya fotoprotsessov v registrirovushchih sredah // Fizika neuporядochennykh i nanostrukturirovannykh oksidov i hal'kogenidov metallov. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. C. 306–325.
5. Gorjaev M. A. Kvantovyy vyhod i spektry ljuminestsentsii krasitelej v adsorbirovannom sostojanii // Optika i spektr. 1981. T. 51. № 6. S. 1016–1020.
6. Gorjaev M. A., Smirnov A. P. Galogenidy serebra kak unikal'nye fotohimicheski chuvstvitel'nye poluprovodniki // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena. 2014. № 165. S. 52–60.
7. Gorjaev M. A., Dudnikov Ju. A. Elektronnye i gibridnye sistemy poluchenija izobrazhenija // Zhurn. nauch. i prikl. fotogr. i kinematogr. 1990. T. 35. № 5. S. 386–394.
8. Ionov L. N., Akimov I. A. Spektral'naja sensibilizatsiya krasiteljami fotoeffekta v uzkozonnykh poluprovodnikah // Pis'ma v Zhurn. tehn. fiz. 1975. T. 1. V. 3. S. 881.
9. Povhan T. I., Demidov K. B., Akimov I. A. Jachejki dlja issledovanija elektrofizicheskikh svojstv poroshkoobraznykh poluprovodnikov // Prib. i tehn. eksperimenta. 1974. № 3. S. 217–218.
10. Shapiro B. I. Teoreticheskie nachala fotograficheskogo protsessa. M.: Editorial URSS, 2000. 288 s.
11. Gratzel M. Dye-sensitized solar cells // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2003. V. 4. № 2. P. 145.
12. Hamilton J. F. The silver halide photographic process // Advances in Physics. 1988. V. 37. № 4. P. 359–441.