

Н. В. МАЛАЩЕНОК¹, С. К. ПОЗНЯК²,
Е. А. СТРЕЛЬЦОВ¹, А. И. КУЛАК³

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$

¹Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь,

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь,

³Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

В солнечных элементах третьего поколения в качестве сенсibiliзирующего компонента могут выступать как наночастицы полупроводниковых халькогенидов металлов (CdS , CdSe , CdTe , PbS , PbSe , Ag_2S , Bi_2S_3 и др.) [1], так и молекулы красителей (в ячейках Гретцеля [2]), иммобилизованные на поверхность мезопористых пленок широкозонных оксидов (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , In_2O_3) [3]. Для эффективной инжекции электронов из фотовозбужденных полупроводниковых наночастиц либо молекул красителя в оксидную матрицу необходимо, чтобы дно зоны проводимости оксида (E_c) обладало меньшей энергией, чем нижний незаполненный уровень (LUMO) сенсibiliзатора, на который при фотовозбуждении забрасываются электроны с **верхнего заполненного энергетического уровня (НОМО)**.

Эффективность сенсibiliзации в рассматриваемой фотоэлектрохимической (ФЭХ) системе определяется не только эффективностью разделения фотогенерированных носителей заряда на гетерогранице «сенсibiliзатор – широкозонный оксид», которая во многом определяется разностью $E_{\text{LUMO}} - E_c$, но и последующим транспортом носителей через мезопористую оксидную матрицу к подложке. Выполненные ранее исследования показали, что In_2O_3 , по сравнению с TiO_2 , характеризуется более высоким сродством к фотоэлектрону (его E_c -уровень лежит ниже на шкале энергий) [4], что позволяет использовать сенсibiliзаторы с меньшей шириной запрещенной зоны $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}$. Кроме того, по сравнению с TiO_2 оксид индия характеризуется существенно большими (на порядок) временами

жизни инжектированных фотоэлектронов [4]. Дополнительной мотивацией более детального исследования процессов сенсибилизации наноструктурированного In_2O_3 является то обстоятельство, что положением E_c -уровня можно управлять термообработкой оксида при его получении золь-гель методом [5].

Цель данной работы заключалась в исследовании закономерностей ФЭХ-процессов на поверхности мезопористых нанокристаллических пленок In_2O_3 , сенсибилизированных химически осажденными наночастицами CdS.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мезопористые пленочные In_2O_3 -электроды получены осаждением коллоидного раствора гидроксида индия на прозрачные проводящие $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ (ITO) покрытия на стекле с последующей термообработкой. Для оптических измерений пленки наносили также на кварцевую подложку. Устойчивый золь гидроксида индия приготавливали гидролизом 0,25 М раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ водным раствором аммиака (12 %) при интенсивном перемешивании при 0 °С до достижения рН 8. Осадок гидроксида индия тщательно промывали дистиллированной водой и подвергали ультразвуковой обработке после добавления небольшого количества концентрированной азотной кислоты в качестве стабилизатора. Полученный золь $\text{In}(\text{OH})^3$ с концентрацией 100 г/дм³ наносили на вращающуюся ITO-подложку. Осажденные пленки прогревали в течение 1 ч при 200 и 400 °С на воздухе.

Химическое осаждение частиц CdS в нанопоры In_2O_3 осуществляли методом послойной адсорбции ионов металла и сульфид-ионов («successive ion layer adsorption and reaction» – SILAR [6]) попеременным погружением образца в этанольный раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и водный раствор Na_2S с промежуточной промывкой в дистиллированной воде после каждой обработки. Длительность выдерживания в каждом растворе и промывки составляла 1 мин. Цикл повторяли 10–50 раз, затем образец промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Электрохимические и фотоэлектрохимические измерения проводили в термостатированной трехэлектродной ячейке, оборудованной кварцевым окном, с платиновым вспомогательным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода сравнения. Поляризацию рабочего электрода осуществляли с помощью потенциостата ПИ 50-1 с программируемым задатчиком потенциала ПР-8. При получении зависимостей фототока от электродного потенциала в качестве источника полихроматического света ($\lambda = 400\text{--}700$ нм) использовали светодиод белого света с мощностью светового потока $J = 23$ мВт/см²; источником УФ-излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-120. Установка для получения спектров фототока включала светосильный монохроматор МДР-2, снабженный светофильтрами для отсекания спектров высших порядков, ксеноновую лампу сверхвысокого давления ДКСШ-1000М, модулятор светового потока (частота 0,3 Гц), потенциостат и систему регистрации зависимостей фототока от длины волны, сопряженную с компьютером. Полученные спектры корректировали с

учетом спектрального распределения интенсивности светового потока на выходе монохроматора. Рентгенофазовый анализ покрытий проводили на дифрактометре HZG-4A (CuK_α -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было нами ранее показано [5], при нанесении на вращающуюся подложку коллоидного раствора $\text{In}(\text{OH})_3$ формируются однородные пленки, которые при прогреве выше 180°C трансформируются в нанокристаллические оптически прозрачные пленки In_2O_3 с мезопористой структурой.

Для изучения эффектов спектральной сенсibilизации использовали два вида пленок In_2O_3 : термообработанные при 200 и 400°C (далее для них будут использоваться обозначения $\text{In}_2\text{O}_3(200)$ и $\text{In}_2\text{O}_3(400)$). Согласно данным рентгенофазового анализа, повышение температуры прогрева с 200 до 400°C приводит к росту среднего размера нанокристаллитов оксида с $11,0$ до $14,5$ нм.

Пленки $\text{In}_2\text{O}_3(200)$ и $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ преимущественно поглощают УФ-излучение с $\lambda < 400$ нм, поскольку характеризуются сравнительно большой шириной запрещенной зоны, составляющей $2,87$ эВ для $\text{In}_2\text{O}_3(200)$ и $2,73$ эВ для $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ (непрямые оптические переходы) [5].

Оксид индия проявляет свойства полупроводника с электронным типом проводимости и в условиях внешней поляризации при УФ-облучении электроды на его основе генерируют анодный фототок, причем при увеличении температуры прогрева оксида потенциал начала фототока (E_{on}) сдвигается в область более положительных значений приблизительно на 700 мВ (рис. 1).

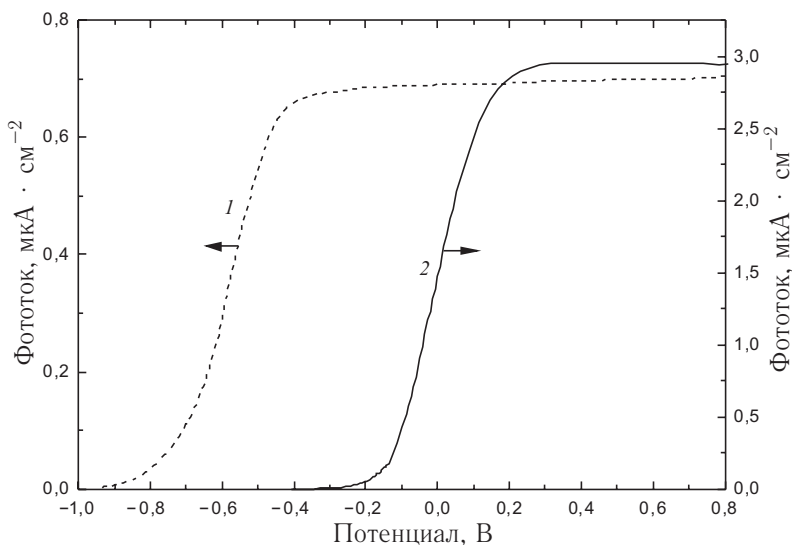


Рис. 1. Зависимости фототока от электродного потенциала для наноструктурированных In_2O_3 -электродов, прогретых при температуре 200°C (1) и 400°C (2), в $0,1$ М растворе КОН при действии УФ-облучения

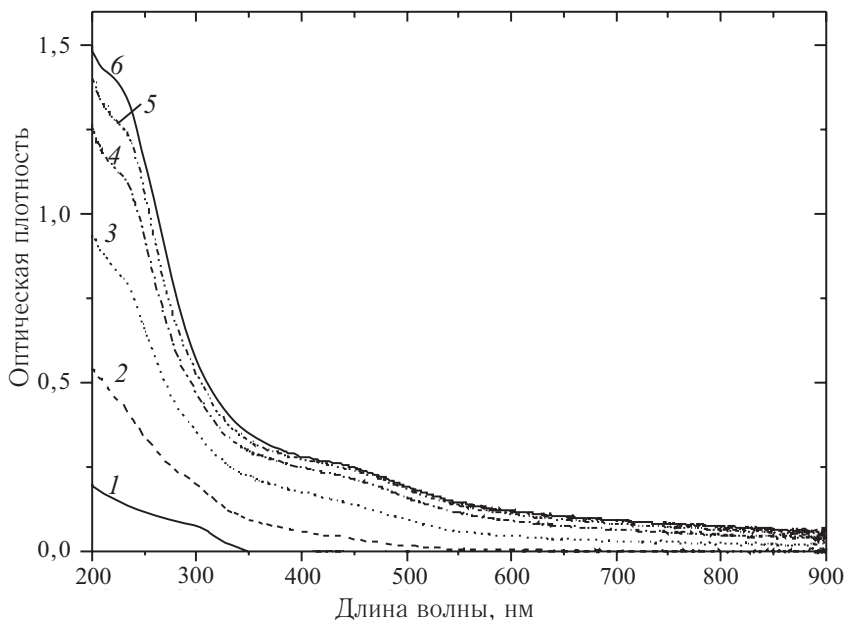


Рис. 2. Спектры поглощения наноструктурированных пленок In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$, нанесенных на кварцевую подложку; количество циклов осаждения CdS: 0, 10, 20, 30, 40, 50 – кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответственно

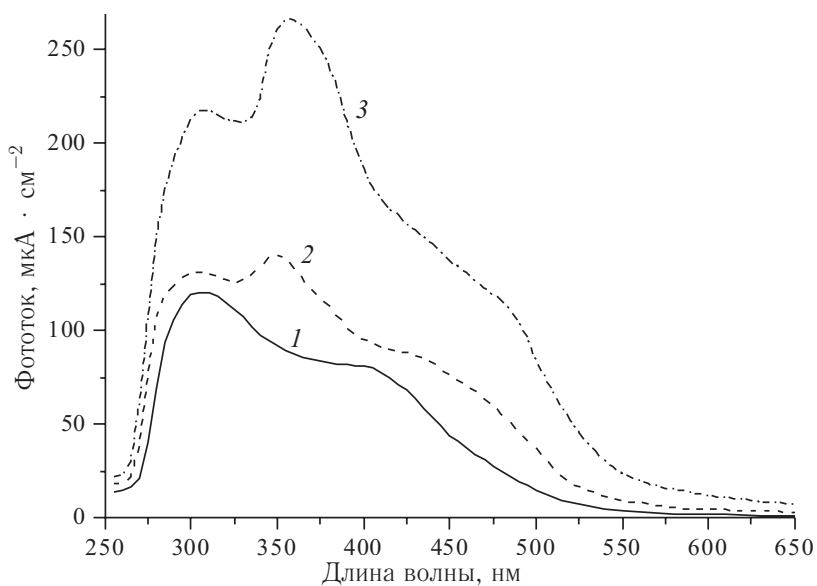


Рис. 3. Спектральные зависимости фототока для наноструктурированных $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ -электродов (1 – 10; 2 – 30 и 3 – 50 циклов осаждения CdS) при $E = -0,1$ В в растворе $0,1$ М $\text{Na}_2\text{S} + 0,1$ М $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0,1$ М NaOH

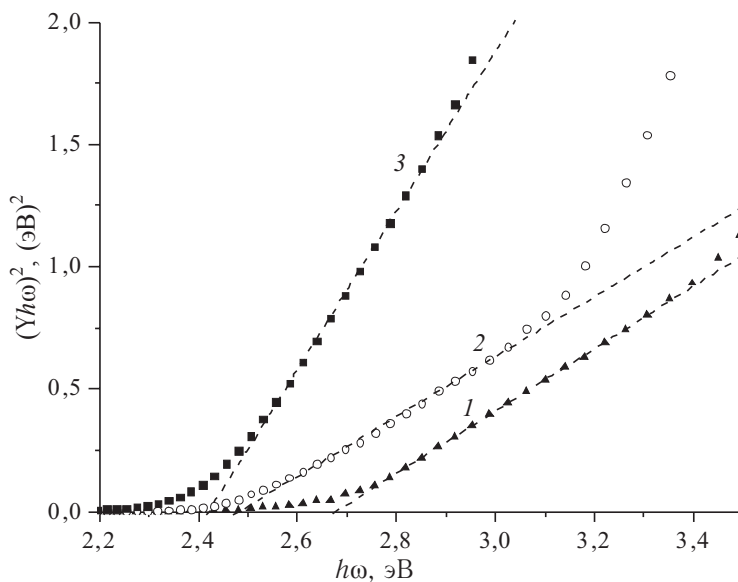


Рис. 4. Анализ спектров фототока в координатах $(Yh\omega)^2 - h\omega$, характерных для прямых оптических переходов, для $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ -электродов (1 – 10 циклов, 2 – 30 циклов и 3 – 50 циклов осаждения CdS)

На рис. 2 представлены спектры поглощения пленок In_2O_3 с осажденными наночастицами CdS. Отчетливо видно, что наибольшие изменения оптической плотности наблюдаются с ростом числа циклов SILAR от 10 до 30. При дальнейшем осаждении CdS оптическая плотность заметно не меняется. Таким образом, основное заполнение мезопористой структуры происходит при 30 циклах осаждения.

На рис. 3 представлены спектры фототока гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3(400)/\text{CdS}$. Видно, что осаждение наночастиц CdS на поверхность оксида позволяет расширить край спектральной чувствительности фотоанодов до 550 нм. С увеличением количества нанесенных слоев CdS фототок растет во всей исследованной спектральной области, однако наибольший прирост фототока наблюдается при $\lambda > 450$ нм, т. е. за пределами собственного поглощения In_2O_3 .

Анализ спектров фототока в координатах $(Yh\omega)^2 - h\omega$, характерных для прямых оптических переходов, реализующихся в CdS, показывает, что ширина запрещенной зоны (E_g) CdS уменьшается от 2,68 эВ при 10 циклах осаждения, до 2,49 эВ при 30 циклах и до 2,42 эВ при 50 циклах (рис. 4). Величина $E_g = 2,42$ эВ соответствует оптической ширине запрещенной зоны для массивного CdS [7]. Наблюдаемое увеличение E_g с уменьшением числа циклов SILAR может быть объяснено квантоворазмерным эффектом, связанным с дискретным характером энергетических уровней в наночастицах и увеличением энергетического зазора между LUMO и HOMO с уменьшением размеров частиц полупроводника [8].

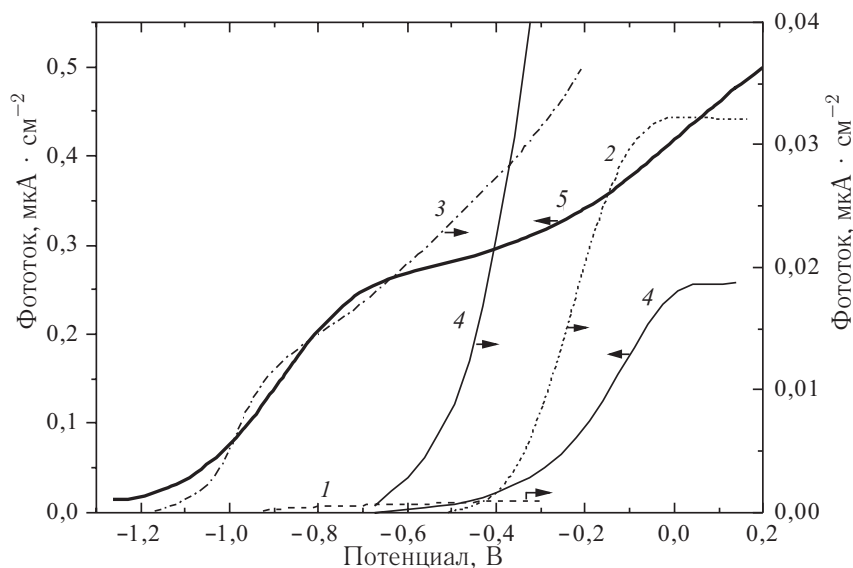


Рис. 5. Зависимости фототока от электродного потенциала для In_2O_3 (1, 2) и наноструктурированных $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ -электродов (10 циклов осаждения CdS) в растворе 0,1 М Na_2S + 0,1 М Na_2SO_3 + 0,1 М NaOH при облучении видимым светом: температура обработки In_2O_3 – 200 (1, 3) и 400 °С (2, 4, 5). Кривая 5 измерена на $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ -электроде, полученном осаждением частиц CdS без промежуточной промывки

На рис. 5 приведены фотополяризационные кривые при освещении наногетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3(200)/\text{CdS}$ и $\text{In}_2\text{O}_3(400)/\text{CdS}$ видимым светом (кривые 3, 4). Для сравнения приведены также аналогичные зависимости для несенсибилизированных $\text{In}_2\text{O}_3(200)$ - и $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ -электродов (кривые 1, 2). Сенсибилизированный фототок для $\text{In}_2\text{O}_3(400)/\text{CdS}$ приблизительно на порядок больше, чем для $\text{In}_2\text{O}_3(200)/\text{CdS}$. Потенциалы начала сенсибилизированного фототока в целом коррелируют с величинами E_{on} для несенсибилизированных $\text{In}_2\text{O}_3(200)$ и $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ и различаются между собой приблизительно на 500 мВ. Известно, что величина E_{on} в первом приближении может быть отождествлена с энергетическим положением дна зоны проводимости (E_c) полупроводника [9]. Как было показано ранее [5], для $\text{In}_2\text{O}_3(200)$ на поверхности формируется тончайший (порядка 1 нм) гидроксидный слой, который, по-видимому, и вносит решающий вклад в изменение скачка потенциала в слое Гельмгольца электрода, а следовательно, и в изменение положения E_c -уровня на шкале потенциалов. Таким образом, можно сделать вывод, что энергетическая диаграмма наногетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ определяется в первую очередь строением поверхности оксида, контактирующего с электролитом. Управляя состоянием этой поверхности, можно в широких пределах изменять величину E_{on} , а следовательно, и величину фотонапряжения соответствующей ФЭХ-ячейки.

При сравнительно небольшом количестве циклов осаждения (до 30–40) методом SILAR на поверхности мезопористого In_2O_3 , по-видимому, формируются

очень малые частицы CdS (порядка единиц нанометров), о чем свидетельствует проявляющийся квантоворазмерный эффект. При увеличении количества циклов осаждения CdS до 50 и более на поверхности оксида уже может формироваться пленка массивного сульфида. Для моделирования ситуации перехода от наночастиц к массивному сульфиду на поверхности $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ была сформирована толстая (порядка нескольких сотен нанометров) пленка CdS, полученная без стадии промежуточной промывки водой (необходимой для удаления с поверхности избыточных Cd^{2+} - и S^{2-} -ионов).

При осаждении массивного сульфида происходит формирование изотипного гетероперехода $n\text{-In}_2\text{O}_3/n\text{-CdS}$ с внешним более узкозонным компонентом, в котором, в отличие от наночастиц, может формироваться область пространственного заряда. Как следует из фотоэлектрохимического поведения данной системы (рис. 5, кривая 5), твердотельная гетерограница в нем не является барьером для фотоэлектронов. Характерной особенностью фотополяризационных кривых гетероперехода является резкое смещение потенциала начала фототока в область более отрицательных потенциалов ($E_{on} = -1,2$ В). В данном случае величина E_{on} уже определяется энергетическим положением края зоны проводимости CdS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружен эффект спектральной сенсibilизации фотоэлектрохимических процессов на нанокристаллических мезопористых In_2O_3 -электродах при осаждении на их поверхность наночастиц CdS методом послойной ионной адсорбции катионов металла и халькогенид-анионов. Эффект сенсibilизации проявляется в длинноволновом смещении края спектральной чувствительности электрохимической системы на 100–150 нм. Потенциал начала протекания сенсibilизированного фототока наногетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ определяется энергетическим положением края зоны проводимости оксида, управлять которым можно посредством термообработки In_2O_3 . Увеличение температуры прогрева от 200 до 400 °С приводит к смещению потенциала начала фототока для $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ приблизительно на 500 мВ в область более положительных значений, а также к росту фототока приблизительно на порядок.

При увеличении числа циклов осаждения сульфида от 10 до 50 происходит постепенное заполнение мезопористой пленки наночастицами CdS и наблюдается рост фототока в системе $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ при одновременном росте оптической плотности в спектрах поглощения пленок. Квантоворазмерный эффект проявляется в спектрах фототока и приводит к увеличению ширины запрещенной зоны от 2,49 до 2,68 эВ при уменьшении числа циклов осаждения от 30 до 10. Формирование на поверхности In_2O_3 слоя массивного CdS качественно изменяет ситуацию — образуется изотипный гетеропереход $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ с внешним более узкозонным компонентом. Процессы генерации и разделения фотозарядов в этом случае происходят преимущественно в CdS на границе с электролитом, а величина потенциала начала фототока определяется положением дна зоны проводимости массивного CdS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel R., Hoyer P., Weller H. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. № 12. P. 3183–3188.
2. Grätzel M. // Nature. 2001. Vol. 414, № 6861. P. 338–344.
3. Katoh R., Furube A., Yoshihara T. [et al.] // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. № 15. P. 4818–4822.
4. Mori S., Asano A. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. № 30. P. 13113–13117.
5. Poznyak S. K., Kulak A. I. // Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45. № 10. P. 1595–1605.
6. Nicolau Y. F. // Appl. Surf. Sci. 1985. Vol. 22–23. № 2. P. 1061–1074.
7. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Изд-во ин. лит-ры, 1962. 558 с.
8. Weller H., Schmidt H. M., Koch U. [et al.] // Chem. Phys. Letters. 1986. Vol. 124. № 6. P. 557–560.
9. Redmond G., O'Keefe A., Burgess C. [et al.] // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. № 42. P. 11081–11086.

Поступила в редакцию 02.04.2012.

УДК 541.138:539.216

Малащенко Н. В., Позняк С. К., Стрельцов Е. А., Кулак А. И. **Сенсибилизация фотоэлектрохимических процессов в наногетероструктурах $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 93.

Обнаружен эффект спектральной сенсибилизации фотоэлектрохимических процессов на нанокристаллических мезопористых In_2O_3 -электродах при осаждении на их поверхность наночастиц CdS методом послойной ионной адсорбции катионов металла и халькогенид-анионов. Эффект сенсибилизации проявляется в длинноволновом смещении края спектральной чувствительности электрохимической системы на 100–150 нм. Потенциал начала протекания сенсибилизированного фототока наногетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ определяется энергетическим положением края зоны проводимости оксида, управлять которым можно посредством термообработки In_2O_3 . Увеличение температуры прогрева оксидной матрицы от 200 до 400 °C приводит к смещению потенциала начала фототока для наногетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ приблизительно на 500 мВ в область более положительных значений, а также к росту фототока на порядок.

Библиогр. 9 назв., ил. 5.

Malaschenok N. V., Poznyak S. K., Streltsov E. A., Kulak A. I. **Sensitization of photoelectrochemical processes in $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ nanoheterostructures** // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 93.

The effect of spectral sensitization of photoelectrochemical processes on nanocrystalline mesoporous In_2O_3 electrodes caused with CdS has been revealed. This effect takes place when depositing CdS nanoparticles on the In_2O_3 surface by the method of successive ion layer adsorption and reaction using metal cations and hallogen anions. Sensitization appears in a red shift by 100–150 nm of the edge of spectral sensitivity inherent to the electrochemical system. The onset potential of the sensitized photocurrent for $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ nanoheterostructure is determined by the energy of the oxide conduction band bottom, which is governed by the thermal treatment of In_2O_3 . A rise in the oxide annealing temperature from 200 to 400 °C leads to the shift of photocurrent onset potential for $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ nanoheterostructure approximately by 500 mV to the positive direction and results in the photocurrent growth by an order of magnitude.