

УДК 541.138:539.216

Г. А. РАГОЙША¹, П. В. ЧУЛКИН¹, С. М. РАБЧИНСКИЙ¹,
Е. А. СТРЕЛЬЦОВ¹, А. Л. СТРОЮК², С. Я. КУЧМИЙ²

МНОГОФАКТОРНАЯ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР TiO₂/PbS, ZnO/PbS И ZnO/CdS

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Институт физической химии имени Л. В. Писаржевского НАН Украины,
Киев, Украина

Наногетероструктуры на основе мезопористых пленок широкозонных оксидов (TiO₂, ZnO), модифицированных наночастицами (НЧ) полупроводниковых халькогенидов металлов (CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, Ag₂S, Bi₂S₃ и др.), представляют интерес для разработки солнечных элементов третьего поколения [1–3]. Роль НЧ в таких фотоэлектрохимических (ФЭХ) системах заключается в том, что они поглощают солнечный свет и инжектируют фотоэлектроны в оксидную матрицу.

НЧ полупроводниковых халькогенидов наносят на поверхность мезопористой пленки TiO₂ (ZnO) тремя основными методами: послойной адсорбцией ионов металлов и халькогенид-ионов (successive ion layer adsorption and reaction – SILAR) [4], химическим осаждением (chemical bath deposition – CBD) [5] и адсорбцией коллоидных НЧ [6]. Как правило, коллоидные НЧ «пришиваются» к поверхности оксида с помощью специальных молекул, имеющих в своем составе различные функциональные группы (например, карбоксильная группа –COO[–] взаимодействует с поверхностью TiO₂, а сульфидная –S[–] образует связь с НЧ) [7]. Варьирование размеров коллоидных НЧ позволяет эффективно регулировать спектральную чувствительность системы за счет изменения ширины запрещенной зоны халькогенида [8].

Методы SILAR и CBD имеют ряд преимуществ по сравнению с методом осаждения коллоидных НЧ. В частности, они обеспечивают тесный контакт осаждаемых НЧ как друг с другом, так и оксидной матрицей. Это означает, что электронные взаимодействия между соседними НЧ, а также между НЧ и TiO₂ (ZnO) сильнее, чем между коллоидными НЧ, покрытыми оболочками из молекул или ионов стабилизатора. Для наноструктур, в которых существенную роль играет направленный перенос фотоэлектронов, этот фактор может быть решающим.

Цель данной работы заключалась в многофакторной электрохимической характеристике систем на основе пленок TiO₂ и ZnO, модифицированных НЧ халькогенидов, осажденных методами SILAR и фотокаталитического осаждения,

для получения информации о зарядовом транспорте в данных системах, а также локализации НЧ в структуре мезопористой оксидной пленки.

В данной работе в основу электрохимической характеристики наногетероструктур положен подход, основанный на получении и анализе многомерных электрохимических откликов. Для достижения указанной цели, наряду с обычной для электрохимической характеристики зависимостью тока от потенциала, были получены также зависимости спектров импеданса от потенциала в том же скане потенциала. Спектр электрохимического импеданса характеризует одновременно амплитудные и фазовые составляющие электрохимического отклика как функции частоты переменного тока и таким образом описывает свойства объекта в разных временных масштабах [9].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке объемом 50 см^3 с платиновым вспомогательным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Все потенциалы приведены относительно данного электрода. Электролит деаэрировали барботированием очищенного Ag .

Потенциодинамические спектры импеданса получали на разработанном в БГУ спектрометре со встроенным анализатором частотных характеристик [10, 11]. Принцип работы потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии (ПДЭИС) основан на зондировании исследуемой гетерограницы электрод/электролит сигналами переменного напряжения малой амплитуды и анализа отклика системы, выполняемого компьютером в реальном времени с помощью виртуальных приборов. В результате обработки отклика в ходе сканирования потенциала исследуемого электрода формируется потенциодинамический спектр импеданса, представляющий собой трехмерный аналог обычного спектра импеданса (дополнительной переменной является величина потенциала). Кроме того, из полного отклика программно извлекается и отображается в спектре вольтамперограмма на постоянном токе. Далее устанавливается эквивалентная электрическая схема, описывающая систему при разных значениях потенциала, и с помощью программы-спектроанализатора проверяется ее соответствие экспериментальным данным по всей исследуемой области потенциалов электрода. В автоматическом режиме определяются зависимости от потенциала параметров эквивалентной схемы, которые представляют перенос заряда, адсорбцию, диффузию и структуру двойного электрического слоя [12, 13].

Мезопористые пленки TiO_2 на ИТО (indium tin oxide) получали по методике, аналогичной описанной в работе [14]. Пленки формировали путем медленного (2 мм/мин) вытягивания (dip-coating) пластины ИТО из исходного золя TiO_2 . Затем электроды сушили при комнатной температуре и отжигали на воздухе при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 ч. В качестве порообразующего агента использовали желатин. По данным рентгенофазового анализа диоксид титана кристаллизуется преимущественно в модификации анатаза ($80\text{--}85\%$) с примесью рутила ($15\text{--}20\%$), образуя частицы размером $15\text{--}20 \text{ нм}$, при неплотной агрегации которых формируются поры диаметром $\sim 10 \text{ нм}$.

Пленки ZnO осаждали на ITO-подложки из раствора, содержащего $Zn(NO_3)_2$, этиленгликоль и HNO_3 (методом **dip-coating**). Электроды высушивали и прокаливали на воздухе при температуре 450 °С. В электронных спектрах пленок ZnO присутствует полоса поглощения с экситонным максимумом при 361 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны $E_g = 3,44$ эВ. Средний размер d наночастиц ZnO, оцененный с использованием известных корреляций $E_g(d)$, составил 4,5–4,6 нм. Присутствие экситонного максимума в спектре поглощения свидетельствует о монодисперсности наночастиц ZnO, образующих пленку.

НЧ сульфидов кадмия и свинца наносили на пленки ITO/TiO₂ (ZnO) двумя методами: методом SILAR и фотокаталитическим осаждением. В методе SILAR электроды поочередно погружали в водные растворы нитратов металлов (10^{-2} моль/дм³) и Na₂S (10^{-2} моль/дм³) с промежуточной стадией промывки водой. В работе осуществляли 7 циклов нанесения катионов металла и сульфид-анионов.

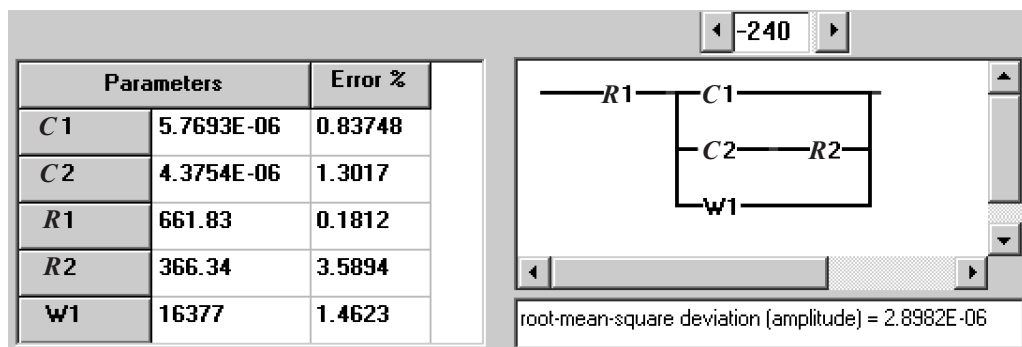
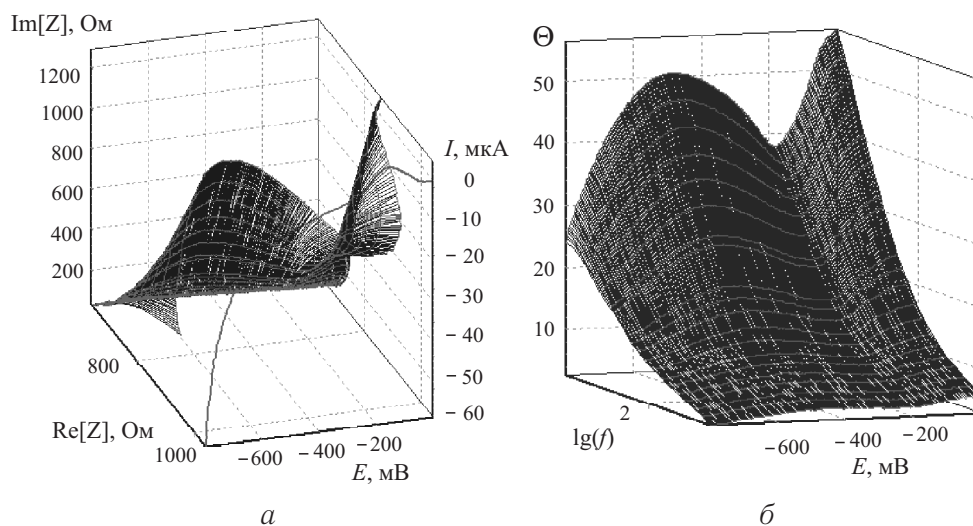
Фотокаталитический метод осаждения НЧ CdS и PbS [15, 16] предполагал УФ-освещение ITO/TiO₂ (ZnO)-электродов в этанольном растворе 10^{-2} моль/дм³ $(CH_3COO)_2Cd + 10^{-2}$ моль/дм³ S (лампа ДРШ 365, фильтр УФС-2, 1 ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ПДЭИС мезопористой пленки TiO₂, модифицированной НЧ PbS, осажденными методом SILAR, приведены на рис. 1, *a* и *б* для анодного скана потенциала совместно с наложенной на них потенциодинамической вольтамперограммой. Поверхности, представленные на данном рисунке, сформированы как развертка спектров импеданса по величине потенциала. Видимые на этих поверхностях линии, направленные вдоль оси E , представляют собой линии одинаковой частоты, при этом интервал частот выбирали в области $10-10^3$ Гц, с учетом того, что данная область частот насыщена электрохимической информацией, представлявшей особый интерес, а регистрация потенциодинамического отклика в ней возможна с приемлемой для эксперимента скоростью.

Обратная задача – получение информации об объекте из его многомерного электрохимического отклика решалась методом эквивалентных схем [13]. Эквивалентная электрическая схема для данного объекта показана на рис. 1, *в*. Там же приведены параметры, которые отслеживались в ходе анализа. Среднеквадратичное отклонение характеризует соответствие спектра, рассчитанного с полученными параметрами, экспериментальным данным (в примере соответствие очень высокое, так как среднеквадратичное отклонение мало), а величины, приведенные в колонке «Error %», являются мерой неточности в определении каждого из параметров эквивалентной схемы и практически характеризуют релевантность соответствующих элементов в эквивалентной схеме. Как следует из теории и практики метода ПДЭИС, величины на уровне нескольких процентов в данной колонке соответствуют надежно определенным элементам схемы. Необходимость контроля не только точности совпадения экспериментального и расчетного спектров, но и релевантности каждого из параметров модели в отделимости была связана с тем, что добавление лишних параметров в модель в

определенных случаях не обязательно приводит к выходу среднеквадратичного отклонения за пределы, соответствующие хорошему совпадению экспериментальных и расчетных спектров. Контроль неточности каждого параметра, таким образом, обеспечивает практическую реализацию методологического принципа бритвы Оккама. Несущественные для модели параметры обнаруживаются по большим индивидуальным неточностям в ходе анализа, и соответствующие элементы эквивалентной схемы исключаются, что приводит к простейшей модели, в полной мере описывающей отклик системы в исследуемом интервале частот. Именно такая модель для данного объекта показана на рис. 1, в.



в

Рис. 1. Спектры ПДЭИС системы «НЧ PbS – мезопористая пленка TiO_2 »

в 0,1 моль/дм³ растворе NaOH. Сульфид свинца осажден методом SILAR:
 а – действительная ($\text{Re}[Z]$) и мнимая ($-\text{Im}[Z]$) части импеданса, а также величина тока как функции потенциала (E); б – сдвиг фаз (θ) как функция логарифма частоты (f) и потенциала (E); в – фрагмент окна программы анализатора спектра ПДЭИС, иллюстрирующий параметры, контролируемые в ходе анализа

Последовательно с R_1 соединены три параллельные ветви. Одна дает полностью реактивный (емкостный) импеданс, соответствующий импедансу емкости двойного электрического слоя, а две другие ветви сочетают активный и реактивный импедансы. Самая нижняя ветвь, обозначенная «W», представляет собой диффузионный импеданс Варбурга, а средняя ветвь сочетает сопротивление переноса заряда и последовательно соединенную с ним емкость области пространственного заряда в полупроводнике.

Для характеристики наногетероструктур важны зависимости параметров эквивалентной схемы от величины потенциала (рис. 2). На рис. 2, а, б показаны «фарадеевские» параметры в виде зависимостей обратных величин сопротивления переноса заряда и коэффициента Варбурга от потенциала – так, как принято представлять соответствующие параметры при характеристике электрохимических реакций [10, 11]. Рассмотрение этих зависимостей позволяет сделать вывод, что небольшой широкий пик анодного тока, заметный на вольтамперограмме на

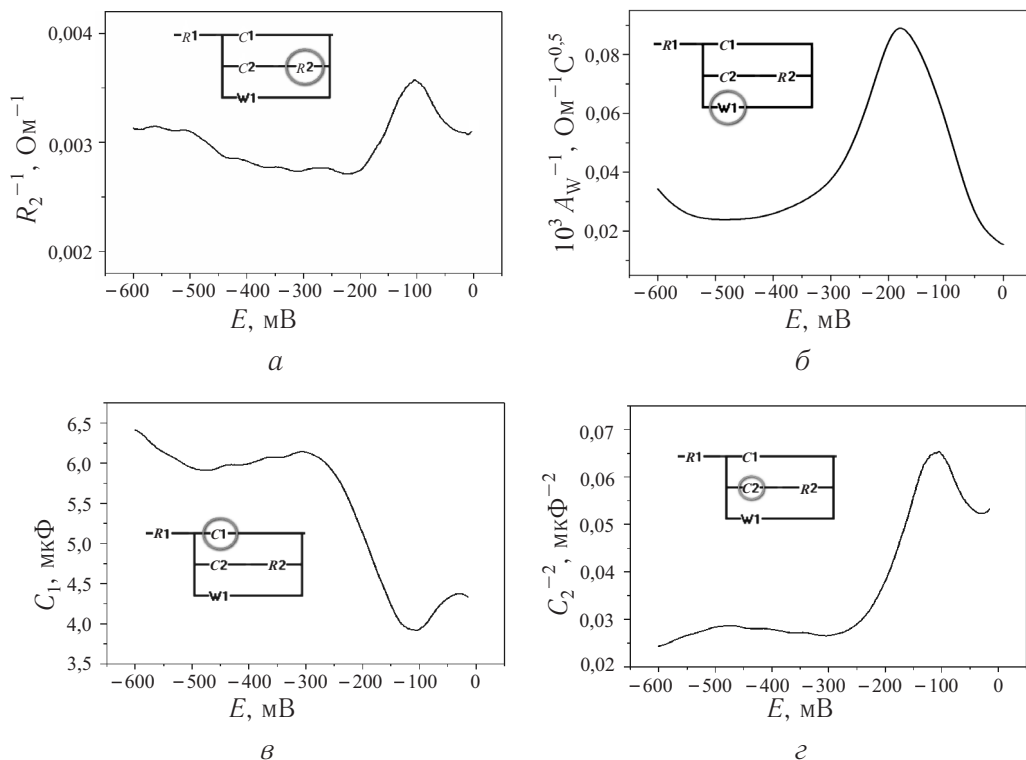


Рис. 2. Зависимости параметров эквивалентной схемы от потенциала электрода для системы «НЧ PbS – мезопористая пленка TiO_2 » в 0,1 моль/дм³ растворе NaOH.

Сульфид свинца осажден методом SILAR:

а – обратная величина сопротивления переноса заряда R_2 ; б – обратная величина коэффициента Варбурга A_w ; в – емкость двойного слоя C_1 ; г – емкость слоя объемного заряда в полупроводнике C_2 в координатах Мотта – Шоттки

рис. 1, *a*, на самом деле является результатом наложения токов анодных реакций, различающихся локализацией: около -200 мВ активно протекает диффузионно ограниченная анодная реакция, ей соответствует пик $A_w(E)$ на рис. 2, *б*, а при более высоких потенциалах подключается межфазный перенос заряда, последовательно соединенный с емкостью области пространственного заряда. Очевидно, что первому случаю соответствует окисление НЧ, находящихся в порах TiO_2 непосредственно на ИТО-подложке, а второму — аналогичное окисление НЧ, контактирующих с ИТО через TiO_2 . Таким образом, зависимости параметров, приведенные на рис. 2, дают возможность проводить мониторинг локализации НЧ, что было бы не совсем просто сделать в данной системе методами микроскопии, учитывая мезопористый характер объекта. Более того, используя приведенные выше данные, можно, например, выбрать значение потенциала, при котором окисляются только НЧ PbS , непосредственно контактирующие с ИТО, сохраняя восстановленными НЧ в системе PbS/TiO_2 , и таким путем не только исследовать объект, но и управлять им (модифицировать его структуру). Как видно из сопоставления пиков на рис. 2, *a*, *б*, при потенциале максимума диффузионного отклика в нижней ветви эквивалентной схемы отклик межфазного переноса заряда еще практически не регистрируется в средней ветви.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что высокая способность электролита проникать в структуру мезопористых пленок позволяет ему в конечном итоге контактировать непосредственно с поверхностью ИТО (поскольку на ИТО происходит нуклеация НЧ). В солнечных элементах данный контакт ИТО с электролитом играет отрицательную роль, поскольку резко уменьшает эффективность ФЭХ процессов. Для изоляции ИТО на его поверхности перед нанесением мезопористой пленки создают плотный сплошной слой оксида, исключающий шунтирование системы [17]. Тем не менее даже при наличии такого слоя в ФЭХ системе будет наблюдаться неэквивалентность частиц халькогенида, связанная с их разной локализацией.

Представленный на рис. 1, 2 резистор R_1 — элемент, который всегда присутствует в эквивалентных схемах электрохимических объектов. Физический смысл R_1 — сопротивление раствора, возможно, с дополнительным вкладом других последовательно соединенных с ним активных сопротивлений (сопротивления контактов и т. п., от которых сопротивление раствора неотделимо, так как в спектре импеданса отклик последовательно соединенных резисторов проявляется как суммарная величина). Этот параметр очень слабо зависит от потенциала (в данном примере $R_1 = 660 \pm 10$ Ом), поэтому не представляет интереса для анализа как функция потенциала.

На рис. 2, *в* представлен характер изменения емкости двойного электрического слоя в анодном скане — она довольно значительно уменьшается в области окисления НЧ, контактирующих с ИТО. Таким образом, параметр C_1 тоже можно использовать для мониторинга НЧ в этой системе. Интересна также зависимость второй емкости от потенциала. Она представлена на рис. 2, *г* в координатах

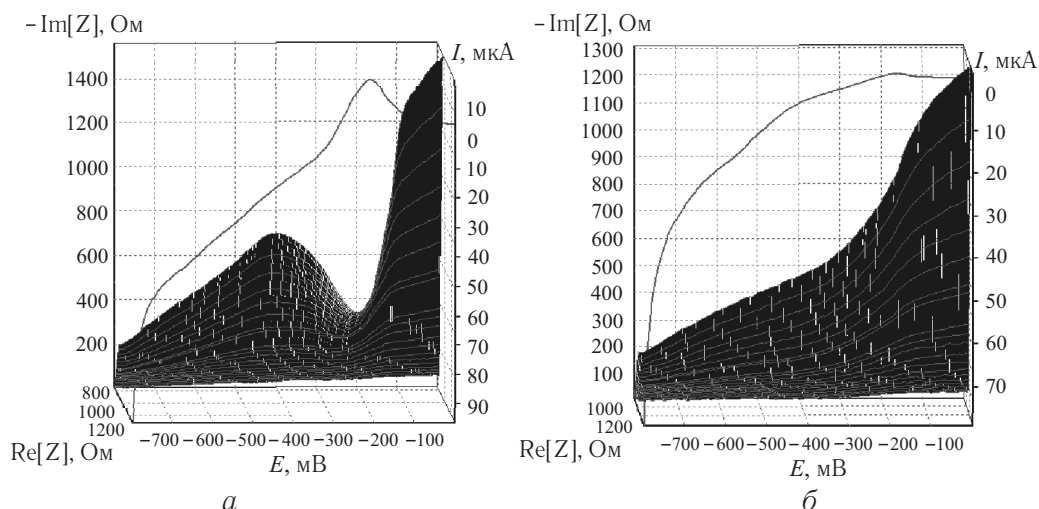


Рис. 3. Спектры ПДЭИС системы «наночастицы PbS – мезопористая пленка ZnO» в 0,1 моль/дм³ растворе NaOH:

a – PbS осажден методом SILAR; *б* – PbS осажден фотокаталитическим методом

Мотта – Шоттки, так как емкость области пространственного заряда, представляемая именно в этих координатах, как известно, дает прямую линию для полупроводниковых электродов. Если бы зависимость, показанная на рис. 2, *г*, была получена отдельно от других зависимостей, то она могла бы служить источником недоразумений: участок зависимости в области от -200 мВ до -250 мВ почти линеен и мог бы быть ошибочно воспринят как зависимость Мотта – Шоттки полупроводника *n*-типа. Однако в совокупности с данными, представленными выше, приведенную зависимость можно интерпретировать следующим образом. Участок зависимости Мотта – Шоттки для диоксида титана виден лишь при потенциалах, меньших -500 мВ, а упомянутый выше участок в области окисления НЧ отражает уменьшение полупроводниковой части емкости, связанное с окислением НЧ.

На рис. 3 показаны спектры ПДЭИС систем «PbS – мезопористая пленка ZnO», полученных путем фотохимического и химического осаждения НЧ PbS на мезопористую пленку ZnO на ИТО-подложке. С учетом обсуждаемого выше влияния локализации НЧ PbS в системе, содержащей мезопористую пленку TiO₂, на параметры электрохимического отклика в области анодного окисления НЧ PbS приведенные на рисунке спектры можно легко интерпретировать даже без количественного анализа. Наногетероструктуры, содержащие химически осажденные НЧ, демонстрируют сильный вклад диффузионного импеданса вблизи -200 мВ. Этим вкладом обусловлен минимум в спектре, ярко выраженный на низких частотах. В то же время для наногетероструктур, полученных фотохимическим осаждением НЧ, характерны отсутствие данного минимума и существенно меньший ток в области анодного пика. При фотохимическом

осаждении, следовательно, значительно меньшее количество НЧ оказывается в непосредственном контакте с ИТО-подложкой в порах мезопористой пленки ZnO . Это связано, по-видимому, с различными механизмами нуклеации частиц PbS . Метод SILAR предполагает участие адсорбционных центров ZnO (адсорбция катионов металла), в то время как при фотокаталитическом осаждении PbS образование НЧ связано с местами локальных анодных реакций фотовосстановления молекулярной серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многофакторная потенциодинамическая электрохимическая характеристика полупроводниковых наногетероструктур TiO_2/PbS , ZnO/PbS и ZnO/CdS , благодаря установленной возможности разделения составляющих полного отклика, позволяет проводить мониторинг локализации наночастиц сульфидов в структуре мезопористой пленки широкозонного оксида. Для наночастиц PbS и CdS , осажденных с использованием фотокаталитических реакций и методом послойной ионной адсорбции, выявлено различие в их локализации, причем для наноструктур, полученных методом SILAR, доля частиц, локализованных вблизи ИТО-подложки, больше, чем при фотокаталитическом осаждении наночастиц сульфидов металлов. Знать влияние способа формирования на свойства гетероструктуры «мезопористый TiO_2 /наночастицы халькогенида» необходимо для понимания механизма фотоиндуцированного зарядового транспорта в данных системах при их использовании в фотоэлектрохимических преобразователях солнечной энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rühle S., Shalom M., Zaban A. // ChemPhysChem. 2010. Vol. 11. P. 2290–2304.
2. Kamat P. V., Tvrđy K., Baker D. R., Radich J. G. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 6664–6688.
3. Mora-Sero I., Bisquert J. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. Vol. 1. P. 3046–3052.
4. Vogel R., Hoyer P., Weller H. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 3183–3188.
5. Hodes G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9. P. 2181–2196.
6. Nozik A. J., Beard M. C., Luther J. M. [et al.] // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 6873–6890.
7. Kamat P. V. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 2834–2860.
8. Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 389–458.
9. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications, 2nd Edition: Wiley, 2005. 595 p.
10. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 1553–1563.
11. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // Progress in Electrochemistry Research. N.Y. : Nova Science Publishers. 2005. P. 51–75.

12. Ragoisha G. A. // *Electrochemical Dictionary*. Eds. Bard A. J., Inzelt G., Scholz F. Springer, 2008. P. 542–543.
13. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. // *Progress in Chemometrics Research*. 2005. P. 89–102.
14. Раевская А. Е., Коржак А. В., Стрюк А. Л., Кучмий С. Я. // *Теорет. эксперим. химия*. 2009. Т. 45. С. 331–335.
15. Швалагин В. В., Стрюк А. Л., Кучмий С. Я. // *Theor. and Experim. Chem*. 2007. Vol. 43. P. 229–234.
16. Zhukowskiy M. A., Stroyuk O. L., Shvalagin V. V. [et al.] // *J. Photochem. Photobiol*. 2009. Vol. A 203. P. 137–144.
17. Grätzel M. // *Inorg. Chem*. 2005. Vol. 44. P. 6841–6851.

Поступила в редакцию 02.04.2012.

УДК 541.138:539.216

Рагойша Г. А., Чулкин П. В., Рабчинский С. М., Стрельцов Е. А., Стрюк А. Л., Кучмий С. Я. **Многофакторная потенциодинамическая электрохимическая характеристика полупроводниковых наногетероструктур TiO_2/PbS , ZnO/PbS и ZnO/CdS** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 138.

Полупроводниковые наногетероструктуры TiO_2/PbS , ZnO/PbS и ZnO/CdS , полученные осаждением в мезопористые оксидные пленки наночастиц сульфидов фотохимически и послойной адсорбцией ионов металлов и халькогенид-ионов (SILAR), охарактеризованы методом потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии (ПДЭИС). Анализ спектров ПДЭИС позволил разделить электрохимические отклики наночастиц сульфида, контактирующих с электропроводящей ИТО-подложкой непосредственно и через оксид. Данным методом исследованы особенности локализации наночастиц сульфидов в наногетероструктурах, полученных разными способами. Фотохимическое осаждение способствует получению большей доли наночастиц, не имеющих прямого контакта с ИТО-подложкой, по сравнению с методом SILAR.

Библиогр. 17 назв., ил. 4.

Ragoisha G. A., Chulkin P. V., Rabchynski S. M., Streltsov E. A., Stroyuk A. L., Kuchmiy S. Y. **Multiparametric potentiodynamic electrochemical characterization of TiO_2/PbS , ZnO/PbS and ZnO/CdS semiconductor nanoheterostructures** // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 138.

TiO_2/PbS , ZnO/PbS и ZnO/CdS semiconductor nanoheterostructures were prepared by sulphide nanoparticles introduction into mesoporous oxide films using photochemical deposition and successive ion layer adsorption and reaction (SILAR), and afterwards characterized by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy (PDEIS). Analysis of PDEIS spectra permitted to discriminate the electrochemical response of sulphide nanoparticles which were connected to ITO support directly and via oxide. This method was applied to characterize nanoparticle localization and electrical interconnections in the nanoheterostructures of different origin. Photochemical deposition has resulted in larger fraction of sulphide nanoparticles connected to ITO via oxide than SILAR deposition.