

УДК: 544.52: 541.138: 621.352

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ CDSE -ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

© 2009 Т. С. Погребняк, Г. Я. Колбасов\*

Изучена фоточувствительность CdSe- электрода, на поверхность которого нанесены наноразмерные частицы CdS. Установлено, что фоточувствительность наноструктурированного электрода повышается вследствие уменьшения рекомбинационных потерь фотогенерированных носителей заряда. Измеренное значение фототока было максимальным в видимой части спектра и уменьшалось в коротковолновой части спектра из-за вклада катодной реакции выделения водорода, которая протекает с участием поверхностных электронных состояний.

Ключевые слова: наноструктурированный CdSe-электрод, наноразмерные частицы CdS, фототок.

Наноразмерные частицы полупроводников обладают рядом уникальных физико-химических свойств, что обуславливает в настоящее время их интенсивное изучение. Для многих полупроводников было найдено, что в спектрах фундаментального поглощения света, а также в эмиссионных спектрах наблюдается их коротковолновый сдвиг с уменьшением размера частиц в квантовую область в случае, когда боровский радиус первого экситона  $r_B$  сравним с размером частицы  $d$  [1]. При этом изменение величины запрещенной зоны полупроводника  $\Delta E_g$ , определяемой по краю фундаментального поглощения, можно определить, исходя из квантово-механических расчетов [2]. Поскольку для частиц малого размера с изменением величины  $\Delta E_g$  изменяется положение уровней электронных зон полупроводников относительно энергетических уровней редокс-систем в электролите, можно ожидать заметного влияния поверхностных наноразмерных частиц на фотоэлектрохимические процессы, протекающие на полупроводниковых электродах.

Одним из основных требований, предъявляемых к полупроводниковым электродам фотоэлектрохимических преобразователей, является оптимальная ширина запрещенной зоны и высокий квантовый выход фототока в широком спектральном диапазоне. Этим требованиям удовлетворяют многие полупроводниковые соединения типа  $A^{II}B^{VI}$ , в частности CdSe. Основными источниками потерь фотогенерированных носителей заряда в системе полупроводник-электролит являются их рекомбинация на межфазной границе раздела и в объеме полупроводника [3], а также, в некоторых случаях, перенос фотогенерированных основных носителей заряда (например, электронов для полупроводника n-типа) в электролит [3]. При изучении спектральной фоточувствительности электродов необходимо определить влияние этих факторов на разных участках спектрального диапазона.

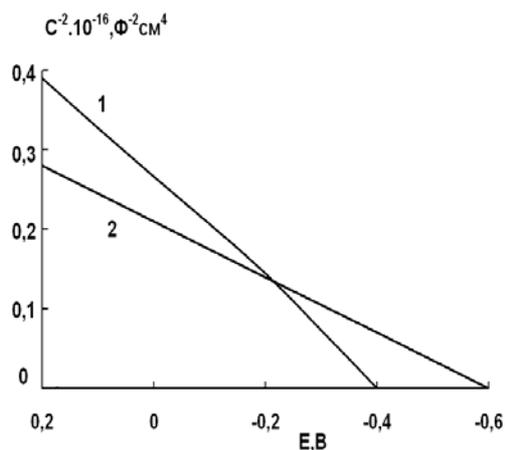
Перспективным направлением модификации полупроводниковых электродов является осаждение на их поверхность наноразмерных частиц металлов или полупроводников, усиливающих в некоторых случаях фотокаталитические процессы [1]. В данной работе представлены результаты изучения влияния модификации поверхности монокристаллического CdSe-электрода с концентрацией электронов  $n_0=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  наноразмерными частицами CdS на его фоточувствительность. Коллоидные частицы CdS получали в щелочных либо слабо кислых водно-спиртовых растворах, содержащих  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{CdCl}_2$ . Размеры коллоидных частиц CdS в растворе определялись спектрофотометрическим методом по сдвигу края поглощения в коротковолновую часть спектра [4]. Средний размер этих частиц изменялся от 2 до 2,5 нм в зависимости от состава раствора. Осаждение частиц CdS на CdSe проводили путем выдержки CdSe-электрода в растворах, содержащих коллоид CdS, в течение 40-48 часов. Наличие частиц CdS на поверхности электрода контролировали оже-методом; получено, что средняя толщина поверхностного слоя CdS не превышала 5 нм. Измерения фотоэлектрохимических токов проводились на установке, описанной в [5], в индифферентном электролите (KCl), а также в растворе

\* *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Палладина 32/34, 03680 Киев-142*

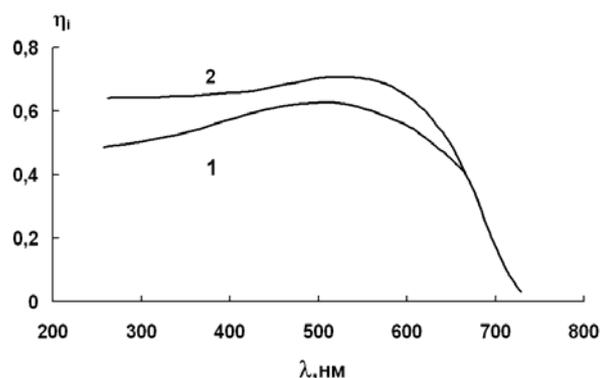
Na<sub>2</sub>S, защищающем электрод от фотокоррозии. Потенциал электродов измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Измерения фотоэлектрохимических токов подтверждают, что с уменьшением длины волны зависимость фотоэлектрохимического тока от потенциала становится более сильной. При этом для наноструктурированного электрода величина фотоэлектрохимического тока была больше, чем для исходного CdSe-электрода, при всех значениях длины волны света, поскольку осаждение наночастиц CdS приводит к уменьшению поверхностной рекомбинации

Нами изучена зависимость обратного квадрата дифференциальной емкости электрода  $C^{-2}$  от потенциала (рис.1), из которой можно определить распределение потенциала на межфазной границе раздела.



**Рис. 1.** Изменение величины  $C^{-2}$  от потенциала  $E$  для исходного CdSe-электрода (1) и модифицированного CdS (2) в растворе 1M KCl.



**Рис. 2.** Спектральная зависимость квантового выхода фотоэлектрохимического тока  $\eta_i$  для исходного CdSe-электрода(1) и модифицированного CdS(2) в растворе 1M KCl.

Эта зависимость является прямолинейной в широкой области потенциалов, что свидетельствует об отсутствии падения потенциала в ионном двойном слое ( $\Delta E_r = 0$ ), то есть, в данном случае падение потенциала происходит в приповерхностной области полупроводника. Потенциал плоских зон полупроводника  $E_{пз}$  (определяемый по отсечке прямой  $C^{-2}(E)$  на оси потенциала) составлял  $E_{пз} = -0,4$  В для исходного CdSe-электрода и  $E_{пз} = -0,6$  В для наноструктурированного электрода.

Сдвиг  $E_{пз}$  в положительную область после модифицирования поверхности наночастицами CdS связан, вероятно, с существенной перестройкой энергетики поверхности CdSe, что приводит к изменению поверхностного диполя [3]. Перестройка поверхности электрода должна привести также к изменению характеристик электронных состояний, существующих на поверхности CdSe и ответственных за процессы рекомбинации и захвата фотогенерированных носителей заряда.

На рис.2 показаны спектральные зависимости квантового выхода фотоэлектрохимического тока  $\eta_i = I_f/e\Phi$  (где  $\Phi$  – интенсивность падающего на электрод света) для исходного CdSe-электрода, а также после осаждения наночастиц CdS.

Из рисунка следует, что величина  $\eta_i$  уменьшается в коротковолновой области спектра для исходного электрода, в то время как после модифицирования частицами CdS величина  $\eta_i$  увеличилась. Максимальное значение  $\eta_i$  составляло 0,73 при анодных потенциалах, когда на поверхности CdSe, являющемся полупроводником п-типа, реализуется слой Шоттки [4].

Таким образом, показано, что нанесение наночастиц CdS на поверхность CdSe-электрода приводит к повышению его фоточувствительности в широком спектральном диапазоне. При этом максимальная величина квантового выхода фототока  $\eta_i$ , определяемая из выражения  $\eta_i(\lambda) = i_f/e\Phi$ , достигала в анодной области потенциалов значений  $\eta_i = 0,65-0,73$ , что свидетельствует о перспективности применения изученных электродов в качестве детекторов световых сигналов и для фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Hagfeld A., Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems // Chem. Rev. -1995. -95, №1. -P. 49-68. Brus L.E. // J. Chem Phys. -1984. -80, №7. -P. 4403-4411.
2. Rama Krishna M.V., Friesner R.A. Photo-Physics of Extremely Small CdS Particles:Q-State CdS and Magic Agglomeration Numbers // J. Chem. Phys. -1991. -95. -№12. -P. 8309-8314.
3. Колбасов Г.Я., Городынский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник- электролит.- Киев: Наукова думка, 1993.- 192 с.
4. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1983. – 312с.
5. Kublanovsky V.S., Kolbasov G.Ya., Litovchenko K.I. Electrochemical Processes on Gold Electrode with cathodic Polarization // Polish J. Chem. -1996. -70, №11. -P.1453-1460.

*Поступила в редакцию 15 июля 2009 г.*

Т. С. Погребняк, Г. Я. Колбасов. Наноструктуровані CdSe-електроди для фотоелектрохімічних перетворювачів.

Вивчено фоточутливість CdSe- електроду, на поверхню якого нанесено нанорозмірні частинки CdS. Встановлено, що фоточутливість наноструктурованого електроду підвищується внаслідок зменшення рекомбінаційних втрат фотогенерованих носіїв заряду. Вимірне значення фототоку було максимальним у видимій частині спектру і зменшувалось в короткохвильовій частині спектру із-за внеску катодної реакції виділення водню, що протікає за участю поверхневих електронних станів.

Ключові слова: наноструктурований CdSe-електрод, нанорозмірні частинки CdS, фотострум.

T. S. Pogrebnyak, G. Ya. Kolbasov. Nanostructured CdSe-electrode for photoelectrochemical conversions.

The photo-response of a CdSe-electrode is investigated, on which surface the nanosized CdS particles are deposited. The increases of photo-response of nanostructured electrodes is shown to be owing to the decrease of recombinational losses of photogenerated charge carriers. The value of a photocurrent was maximal in a visible part of a spectrum and diminished in a shortwave part of a spectrum because of the hydrogen reduction at the cathode that involves surface electronic states.

Key words: nanostructured CdSe-electrode, nanosized CdS particles, photocurrent.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).