

УДК 54.148, 54.182, 546.173

Фотоэлектрохимические свойства наногетероструктур диоксида титана с низкоразмерными частицами селенида кадмия

А. Е. Раевская¹, В. В. Алонцева², А. В. Козицкий¹,
А. Л. Строюк¹, В. Н. Джаган^{3,4}, Д. Р. Т. Цан (D. R. T. Zahn)⁴

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

² Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 60, Киев 01033, Украина

³ Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины
просп. Науки, 41, Киев 03028, Украина. E-mail: dzhagan@isp.kiev.ua

⁴ Semiconductor Physics, Technische Universität Chemnitz
Reichenhainer Straße, 70, D-09107 Chemnitz, Germany

Установлена возможность использования низкоразмерных частиц CdSe@CdS со структурой ядро@оболочка и средним размером ядра селенида кадмия 1,8—2,0 нм в качестве компонента фотоанода FTO/TiO₂/CdSe@CdS в фотоэлектрохимических солнечных ячейках с водным полисульфидным электролитом и противоэлектродом на основе сульфида меди. В ячейках с фотоанодом FTO/TiO₂/CdSe@CdS и противоэлектродом FTO/TiO₂/Cu₂S, сформированным путем сульфидирования частиц меди, фотокаталитически осажденных на поверхность диоксида титана, достигается средняя эффективность преобразования света 6,3 % (при интенсивности возбуждающего света 30 мВт/см²).

Ключевые слова: фотовольтаика, солнечные ячейки, низкоразмерные частицы, наногетероструктуры, фотохимическое формирование.

Одним из перспективных направлений развития фотоэлектрохимических солнечных ячеек третьего поколения является разработка так называемых полностью неорганических систем, в которых роль чувствительного к видимому свету компонента (сенситизатора) выполняют наночастицы (НЧ) халькогенидов кадмия, свинца, меди-индия и др., закрепленные на поверхности мезопористых широкозонных оксидов (TiO₂, ZnO и др.) [1—4]. В таких ячейках возбужденные при действии видимого света НЧ сенситизатора инжектируют электрон в широкозонный компонент фотоанода, одновременно заполняя дырку валентной зоны электроном от присутствующего в системе электронодонора, чаще всего полисульфид-анионов S_x²⁻. Из широкозонного оксида электроны, пройдя по электрической цепи, попадают на противоэлектрод, где происходит

регенерация окисленной формы электронодонора и замыкание фотоэлектрохимического (ФЭХ) цикла. Наиболее перспективными противоэлектродами для водного полисульфидного электролита являются сульфиды металлов, проявляющие каталитические свойства в превращениях пары S⁰/S²⁻, в частности меди, свинца и никеля [3, 5].

В ряду изученных на сегодня наноразмерных сенситизаторов особое место принадлежит НЧ CdSe, которые характеризуются широкими и интенсивными полосами поглощения в видимом спектральном диапазоне, а также более отрицательным по сравнению с TiO₂ и ZnO потенциалом края зоны проводимости (E_{CB}), что служит предпосылкой эффективного фотоиндуцированного переноса электрона от НЧ CdSe к оксидному компоненту фотоанода [1—4, 6]. Помимо этого, наночастицам CdSe

присущи ярко выраженные квантово-размерные эффекты, в частности зависимость ширины запрещенной зоны E_g и края полосы поглощения от размера НЧ d , отчетливо проявляющиеся в диапазоне $d < 10$ нм [2, 7—9]. Рост E_g и, как следствие, увеличение абсолютного значения E_{CB} приводит к существенному ускорению межфазного переноса электрона от НЧ CdSe к TiO_2 и повышению эффективности преобразования света в солнечных ячейках на основе гетероструктур $TiO_2/CdSe$ [3, 8, 9]. Используя этот эффект, удалось показать возможность создания так называемых каскадных фотоанодов, состоящих из мезопористого диоксида титана, на поверхности которого последовательно адсорбируют НЧ CdSe различного размера в порядке их уменьшения, создавая тем самым градиент E_{CB} от поверхности фотоанода в его объем и одновременно условия для максимально полного поглощения поступающего в ячейку видимого света [8]. Вместе с тем нижние значения исследованного к настоящему времени диапазона размера НЧ CdSe составляют 2,3—2,5 нм [3, 8, 10, 11]. По-видимому, единственным на сегодня примером системы, в которой рассматривались ФЭХ-свойства гетероструктуры $TiO_2/CdSe$ на основе ультрамалых, размером менее 2 нм, частиц селенида кадмия, может служить ячейка с НЧ CdSe, стабилизированными цистеином, в которой достигнута относительно невысокая эффективность преобразования света — 0,43 % [12].

Наиболее вероятными причинами отсутствия сведений о ФЭХ-свойствах ультрамалых НЧ CdSe являются низкая стабильность таких объектов при их получении традиционными методами высокотемпературного синтеза (hot injection) [7, 6, 13], а также весьма ограниченный круг альтернативных способов их формирования. Гетероструктуры $TiO_2/CdSe$, применяемые в качестве фотоанодов солнечных ячеек, как правило, получают путем осаждения селенида кадмия из горячих ванн [14], методом SILAR [15, 16], электрофореза [11] и электроосаждения [17], смешиванием НЧ TiO_2 и CdSe [18], гидролизом прекурсоров Ti(IV) в присутствии отдельно синтезированных НЧ CdSe [19], а также в результате электростатического связывания с поверхностью TiO_2 или ZnO частиц CdSe, стабилизированных малыми бифункциональными молекулами, такими как меркаптоуксусная [20] или меркаптопропионовая кислота [8, 21, 22]. Последний из перечисленных методов, по-видимому, является оптимальным для формирования композитов с низкоразмерными частицами CdSe, поскольку характеризуется мягкими условиями и широкими возможностями варьирования химических свойств поверхности как НЧ CdSe, так и оксидного компонента.

Ранее нами установлена возможность формирования ультрамалых НЧ CdSe, стабилизированных в водных растворах смешанными комплексами Cd(II) с анионами меркаптоуксусной кислоты и аммиаком [23]. Такие НЧ характеризуются размером 1,8—2,0 нм, однородностью по размеру и высокой устойчивостью к агрегации, химическому или фотохимическому окислению. Показано, что высокая устойчивость ультрамалых НЧ CdSe обусловлена формированием на их поверхности тонкого слоя сульфида кадмия в результате частичного разрушения комплекса-стабилизатора в ходе постсинтезной обработки коллоидов при 80—90 °С и образования частиц CdSe@CdS со структурой ядро@оболочка.

С учетом обсуждавшегося выше интереса к размерным зависимостям ФЭХ-свойств НЧ CdSe в диапазоне малых размеров НЧ, а также практически полного отсутствия в литературе сведений о солнечных ячейках на основе ультрамалых НЧ селенида кадмия целью настоящей работы стало установление возможности и перспектив применения НЧ CdSe@CdS, закрепленных на поверхности нанокристаллического TiO_2 , в качестве компонента фотоанодов солнечных ФЭХ-ячеек с водным полисульфидным электролитом и сульфидом меди в качестве активного материала противозлектрода.

Экспериментальная часть

В работе использовали меркаптоуксусную кислоту, $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, Na_2SeO_3 , $Na_2S \cdot 9H_2O$, элементарную серу S_8 и NH_4OH (25 %) производства «Sigma Aldrich». Коллоидные частицы CdSe@CdS получали в водных растворах при взаимодействии комплекса кадмия(II) с меркаптоцетатом (МА) и аммиаком (Cd(II)-МА- NH_3) с селенид-анионами, образующимися в результате восстановления SeO_3^{2-} анионами МА в щелочной среде при 80—90 °С на воздухе при атмосферном давлении. Синтез осуществляли при мольном соотношении $Cd^{2+} : МА : SeO_3^{2-} = 1,00 : 2,25 : 0,25$ аналогично [23]. В типичном синтезе к 8,0 мл воды при интенсивном перемешивании прибавляли 0,9 мл водного 1,00 моль/л раствора меркаптоуксусной кислоты, 0,4 мл водного 1,00 моль/л раствора $CdCl_2$, 0,5 мл NH_4OH и 0,5 мл водного 0,2 моль/л раствора Na_2SeO_3 . Свежеприготовленные растворы подвергали термообработке при той же температуре в течение 45 мин. После этого осуществляли диализную очистку коллоидов при помощи мембран CelluSep H1 («Orange Scientific») на протяжении 24 ч.

Наноструктурированные пленки диоксида титана на проводящем стекле FTO с удельным сопротивлением 7 Ом/см² производства «Sigma Aldrich» (FTO/ TiO_2) готовили при помощи известного метода

(doctor blade) исходя из препарата TiO_2 P25 производства «Evonik Corp.» аналогично [24]. Пленки FTO/ TiO_2 подвергали отжигу на воздухе при температуре 450°C на протяжении 1 ч.

Гетероструктуры FTO/ TiO_2 /CdSe@CdS получали путем нанесения коллоидного раствора CdSe@CdS (0,15 мл) на поверхность пленки FTO/ TiO_2 (180 мм^2) с последующим высушиванием при $\sim 100^\circ\text{C}$ на протяжении 5 мин. Данную процедуру повторяли 2—5 раз. Пленки FTO/ TiO_2 /Cu₂S получали путем фотокаталитического осаждения НЧ металлической меди на поверхность диоксида титана с последующим сульфидированием Cu^0 в водном 1,00 моль/л растворе Na_2S_x с мольным соотношением $\text{S}^0 : \text{S}^{2-} = 1 : 1$. Осаждение НЧ меди осуществляли путем облучения пленки FTO/ TiO_2 , погруженной в плоскопараллельную кварцевую кювету толщиной 10,0 мм, содержащую 2,0 мл 0,02 моль/л водно-этанольного (4 % об. воды) раствора хлорида меди(II), на воздухе полным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000 с мощностью $\sim 50\text{ Вт/см}^2$ на протяжении 10 мин.

Спектры поглощения водных коллоидов CdSe@CdS и спектры диффузного отражения наноструктурированных пленок регистрировали на спектрофотометрах «Specord 210» и «Shimadzu UV-3600» соответственно. Спектры диффузного отражения преобразовывали в спектры поглощения при помощи соотношения Кубелки — Мунка. Спектры комбинационного рассеяния света на фонах (рамановские спектры) записывали на спектрометре «HR LabRam» с разрешением порядка 5 см^{-1} . Образцы, полученные на кремниевых подложках путем испарения растворителя из коллоидов CdSe@CdS, возбуждали светом гелий-кадмиевого лазера с длиной волны 325 нм. Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры аналогичных образцов регистрировали при помощи спектрометра «ESCALAB™ 250Xi» («Thermo Scientific»), оборудованного источником монохроматического AlK_α -излучения с энергией кванта 1253,6 эВ. Во избежание заряжения поверхности образца его дополнительно облучали электронным потоком с низкой кинетической энергией (0,1 эВ). Математический анализ полученных спектров осуществляли при помощи программного пакета Advantage Data System («Thermo Scientific»). При аппроксимации спектральных кривых в них вписывали минимальное количество компонент, необходимое для точного воспроизведения формы полосы.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) образцов (капли коллоидного раствора, высушенной на медной сетке, покрытой слоем аморфного углерода, при комнатной температуре в

темноте) осуществляли при помощи микроскопа CM 20 FEG («Philips») при ускоряющем напряжении 200 кВ. Растровые электронные микрофотографии (РЭМ) пленок получали на микроскопе «Mira3» («Tescan»), оснащенном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) Oxford X-max 80 мм^2 , при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре «D8 Advance» («Bruker») с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0,1540\text{ нм}$). Порошковые образцы для рентгенофазового анализа готовили путем испарения растворителя из коллоидного раствора CdSe@CdS при 80°C .

Эксперименты по лазерной фотокорреляционной спектроскопии (ЛФС) коллоидов CdSe@CdS проводили на установке «Zetasizer Nano» («Malvern Instruments»). Вязкость дисперсионной среды измеряли на вибрационном вискозиметре SV-10 («Malvern»). Для оценки гидродинамического размера коллоидных частиц использовали показатель преломления массивного селенида кадмия $n = 2,549$.

Пленочные гетероструктуры испытывали в двухэлектродных солнечных ячейках, сформированных следующим образом. На пластину FTO/ TiO_2 /CdSe@CdS, нагретую до $\sim 120^\circ\text{C}$, наносили слой пленки парафильм (тонкий слой парафина) толщиной 1 мм, оставляя открытой центральную часть пластины площадью $\sim 0,5\text{ см}^2$. Полученный образец прижимали к пластине FTO/ TiO_2 /Cu₂S, разогретой до $\sim 120^\circ\text{C}$, и охлаждали образующийся «сендвич» до комнатной температуры. После этого в слое парафина выполняли два отверстия для напуска электролита и отвода воздуха. Ячейку заполняли водным 1,0 моль/л раствором Na_2S_x ($\text{S}_0 : \text{S}^{2-} = 1 : 1$) и изолировали при помощи силиконового герметика. Внешнюю поверхность фотоанода покрывали слоем химически стойкого черного лака, оставляя непокрытым окно площадью $0,3\text{ см}^2$ для освещения ячейки. Для определения степени воспроизводимости ФЭХ-параметров исследовали серию из 4—5 идентичных ячеек. Облучение ячеек осуществляли светом ксеноновой лампы в диапазоне $\lambda > 320\text{ нм}$ с интегральной интенсивностью 30 мВт/см^2 . Эффективность преобразования света η и фактор заполнения вольт-амперной кривой FF (fill factor) рассчитывали по известным уравнениям [1, 2]. Хронопотенциограммы и вольт-амперные кривые получали при помощи мультиметра «Keithley 2400».

Результаты и обсуждение

Ранее нами было показано, что взаимодействие смешанного комплекса Cd(II)-MA-NH₃, полученного при мольном соотношении Cd(II) : MA = 1,00 : 2,25, с

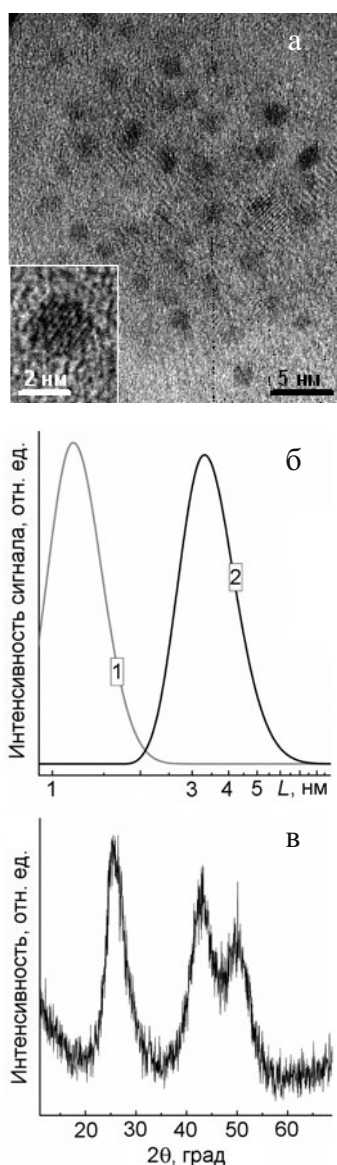


Рис. 1. *a* — ПЭМ-изображение частиц CdSe@CdS в режиме амплитудного и фазового контраста (вставка); *б* — распределение частиц по гидродинамическому размеру L в растворе, содержащем комплекс Cd(II)-NH₃-МА (1) и НЧ CdSe@CdS, полученные в результате термообработки исходного раствора при 80—90 °С на протяжении 45 мин (2); *в* — дифрактограмма НЧ CdSe@CdS, полученных в виде порошка в результате медленного испарения растворителя.

селенид-анионами, образующимися в результате восстановления SeO₃²⁻ меркаптоацетат-анионами в щелочной среде, с последующей термообработкой полученного раствора при 80—90 °С приводит к формированию агрегационно, химически и фотохимически стабильных коллоидных частиц селенида кадмия размером порядка 2 нм. Как установлено в

работе [23], высокая стабильность полученных НЧ к агрегации и окислению в темновых условиях и при интенсивном облучении обусловлена образованием на их поверхности тонкого слоя сульфида кадмия в результате гидролиза комплекса кадмия(II), т. е. фактически формированием ультрамалых частиц со структурой ядро CdSe — оболочка CdS, обозначенных далее как CdSe@CdS. Детальное описание влияния условий синтеза и постсинтезной обработки на размер ядра и оболочки, а также спектрально-люминесцентные свойства НЧ CdSe@CdS представлено в работе [23]. Ниже дана краткая характеристика структуры и состава таких НЧ, необходимая для последующего обсуждения ФЭХ-свойств гетероструктур на их основе.

Характеризация коллоидных НЧ CdSe@CdS. ПЭМ-изображение НЧ CdSe@CdS, представленное на рис. 1, *a*, свидетельствует о том, что частицы характеризуются размером порядка 2 нм, достаточно узким распределением НЧ по размеру и отсутствием агрегации, что обусловлено, скорее всего, наличием электростатического барьера отрицательно заряженных меркаптоацетатных комплексов Cd(II), адсорбированных на поверхности НЧ. По данным ПЭМ (рис. 1, *a*, вставка) межплоскостное расстояние в НЧ CdSe@CdS составляет $3,5 \pm 0,1$ Å, что характерно для массивного кубического CdSe (карта JCPDS № 19-0191). Отметим, что, исходя из данных ПЭМ, не удалось сделать выводов о толщине и строении оболочки сульфида кадмия, по-видимому, вследствие близости параметров кристаллической решетки материалов ядра и оболочки.

По данным ЛФС частицы исходного комплекса Cd(II)-МА-NH₃, полученного при мольном соотношении Cd(II) : МА = 1,00 : 2,25, имеют средний гидродинамический размер L порядка 1,2 нм (рис. 1, *б*, кривая 1). Термообработка раствора приводит к росту L до 3,5 нм (кривая 2). Сопоставление данных ПЭМ и ЛФС указывает на наличие на поверхности НЧ CdSe@CdS сравнительно плотного слоя лигандов-стабилизаторов (комплекса Cd(II)-МА-NH₃) и служит свидетельством присутствия индивидуальных ультрамалых НЧ в коллоидном растворе. Так, по данным [20] наличие плотного слоя анионов МА на поверхности НК CdSe размером 2,3 нм приводит к тому, что величина L для частиц в коллоиде почти вдвое превосходит размер частиц, определенный микроскопическими методами. Наличие столь плотного слоя стабилизатора позволяет НЧ CdSe@CdS сохранять индивидуальный характер даже после полного удаления растворителя. В дифрактограммах порошковых образцов, полученных медленным испарением воды из коллоидов CdSe@CdS при 70—80 °С, присутствуют сильно уширенные рефлек-

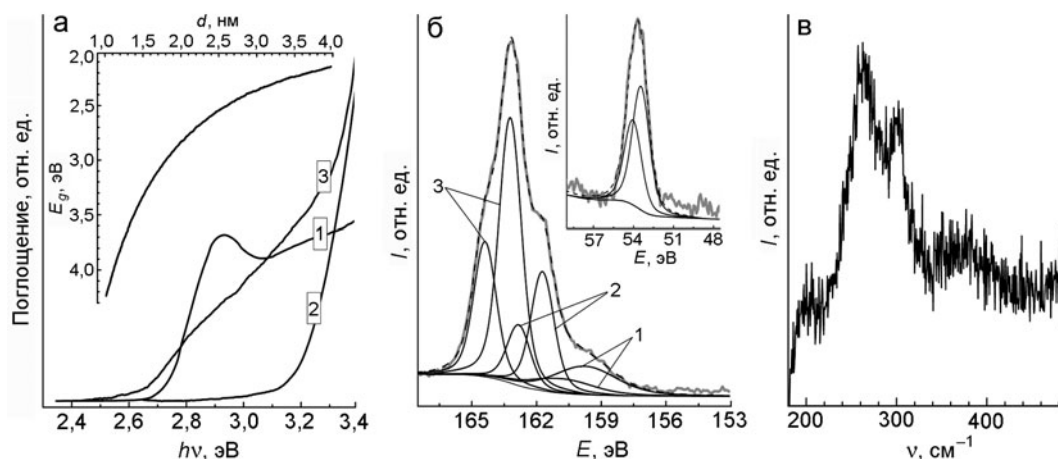


Рис. 2. *а* — Электронные спектры поглощения НЧ CdSe@CdS (1), пленки FTO/TiO₂ (2) и гетероструктуры FTO/TiO₂/CdSe@CdS (3) (вставка — эмпирическая зависимость между положением спектрального максимума и средним размером НЧ CdSe [25]); *б* — рентгенофотоэлектронные спектры НЧ CdSe@CdS в области S2*p*—S3*p* и Se3*d* (вставка); *в* — рамановский спектр НЧ CdSe@CdS.

сы с максимумами, характерными для граней (111), (220) и (311) кубического селенида кадмия (рис. 1, *в*). Наиболее интенсивный рефлекс при $2\theta = 25,5^\circ$ отвечает межплоскостному расстоянию 3,49 Å, что близко к значению, полученному из высокоразрешенных электронных микрофотографий. Средний размер НЧ CdSe в порошке, оцененный из уширения рефлексов с использованием уравнения Шеррера, составил 1,8—1,9 нм. Отметим, что аналогичное значение размера ядра CdSe, 1,9 нм, получено исходя из положения максимума в электронном спектре поглощения коллоида CdSe@CdS (рис. 2, *а*, кривая 1) с применением известной эмпирической зависимости между энергией электронного перехода в НЧ селенида кадмия и их средним размером (рис. 2, *а*, вставка) [25].

В РФЭ-спектрах образцов, полученных высушиванием капли коллоида CdSe@CdS на кремнии, присутствуют пики, отвечающие Cd, Se, S, C и O. Анализ высокоразрешенных фрагментов спектра позволяет сделать вывод о валентном состоянии компонентов коллоидной мицеллы CdSe@CdS — стабилизатор. Отнесение пиков, обсуждаемое ниже, проводили на основе данных справочных баз [26, 27].

В диапазоне Cd3*d* присутствует дублет при 405,3 (Cd3*d*_{5/2}) и 412,0 эВ (Cd3*d*_{3/2}), характерный для двухвалентного кадмия в халькогенидах. Сигналы Cd3*d* сульфида и селенида кадмия сильно перекрываются и не могут быть разделены. Отсутствие дополнительных сигналов в области более высоких энергий, характерных для связи Cd—O, свидетельствует о надежной пассивации поверхности серосодержащими лигандами. Полоса в C1*s*-диапазоне РФЭ-спектра НЧ CdSe@CdS может быть разложена

на четыре компоненты с максимумами при 284,5; 285,4; 286,3 и 289,2 эВ, которые отвечают энергии 1*s* валентных электронов в атомах углерода в составе одинарных C—C-связей в анионе МА, а также в группах C—SH, C—OH и C=O меркаптоацетата соответственно.

Сигнал в Se3*d*-диапазоне РФЭ-спектра НЧ CdSe@CdS (рис. 2, *б*, вставка) может быть разложен на две компоненты с максимумами при 53,5 и 54,1 эВ, отвечающими дублету Se3*d*_{5/2}/Se3*d*_{3/2}, характерному для Se²⁻ в составе селенидов металлов. Отсутствие полос при 58—60 эВ, характерных для SeO₂ (SeO_x), служит дополнительным свидетельством надежной пассивации поверхности НЧ селенида кадмия и подавления процессов окислительной коррозии.

Полоса в диапазоне S2*p*/S3*p* (рис. 2, *б*) может быть представлена в виде комбинации трех дублетов с характерным для серы дублетным расщеплением 1,2 эВ и соотношением интенсивностей пиков *p*_{3/2} и *p*_{1/2} 2 : 1. Для сульфида кадмия S2*p*_{3/2} пик располагается в области 160—162 эВ, тогда как аналогичный Se3*p*_{3/2} селена в селениде кадмия наблюдается в диапазоне 159—161 эВ. Таким образом, надежно разделить вклад обеих компонент в первый дублет при 159,8/161,1 эВ (рис. 2, *б*) практически невозможно. Пара полос при 161,7/162,9 эВ может быть отнесена к тиольной сере в меркаптоацетат-анионе. Более высокоэнергетичный дублет при 163,2/164,4 эВ характерен для серы в дисульфидах и, по-видимому, служит признаком присутствия на поверхности НЧ дисульфидов — продуктов окисления МА кислородом воздуха. Такое отнесение согласуется с анализом полосы S2*s*/Se3*s* (не показана). В ней наблюдаются четыре сигнала при

230,7—230,8; 225,2; 226,6 и 228,2 эВ, которые могут быть отнесены к вкладу $3s$ -электронов селена ядра CdSe и $2s$ -электронов атомов серы в оболочке CdS, а также серы в группах C—SH и C—S—S соответственно. Завершая рассмотрение области РФЭ-спектра, относящейся к сере, отметим отсутствие в диапазоне $S2p/Se3p$ сигналов с энергией выше 165 эВ, характерных для S_x^0 и SO_x , что служит дополнительным свидетельством устойчивости НЧ CdSe@CdS к окислению.

В рамановском спектре НЧ CdSe@CdS (рис. 2, в) присутствует несколько различных полос, наиболее низкоэнергетичная из которых, при 200 см^{-1} , может быть отнесена к основной оптической фононной моде решетки селенида кадмия [28, 29]. В то же время полосы, которые могли бы быть отнесены к элементарному селену или его оксиду [30], в спектре отсутствуют, что согласуется с рассмотренными выше данными РФЭ-спектроскопии. Полоса с максимумом при $\sim 300\text{ см}^{-1}$ соответствует энергии продольного оптического (LO) фона в нанометровых частицах и тонких слоях CdS [28, 31]. Между этими двумя частотами, как правило, наблюдается полоса, связанная с поверхностными оптическими фононами в НЧ CdS [32, 33], полоса, обусловленная локальными колебаниями атомов серы, присутствующих в качестве включений в решетку CdSe [34], а также полоса, характерная для колебаний подрешетки серы в твердых растворах состава CdS_xSe_{1-x} [31]. Основываясь на этих данных, полосу с максимумом при $\sim 265\text{ см}^{-1}$, наблюдаемую в рамановском спектре рассматриваемых здесь ультрамалых НЧ CdSe@CdS (рис. 2, в), можно отнести к связям Cd—S в переходном тонком слое CdS_xSe_{1-x} на границе раздела ядра CdSe — оболочка CdS.

Подытоживая рассмотрение данных электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, РФЭ, электронной и рамановской спектроскопии, отметим, что они в совокупности указывают на образование в рассматриваемых условиях коллоидных частиц, состоящих из ультрамалого ядра (размером до 2 нм) кубического селенида кадмия, покрытого достаточно тонкой оболочкой сульфида кадмия и внешним слоем стабилизирующих лигандов — меркаптоацетат-анионов и продуктов их окисления кислородом воздуха. Полученные данные свидетельствуют о том, что образование смешанной фазы CdS_xSe_{1-x} имеет место лишь на границе раздела CdSe — CdS, в то время как признаки присутствия продуктов окисления сульфида и селенида кадмия в изученных образцах отсутствуют.

Морфология фотоанода FTO/TiO₂/CdSe@CdS и противозлектрода FTO/TiO₂/Cu₂S. По данным РЭМ пленки диоксида титана, полученные в

изученных условиях на поверхности проводящего стекла FTO методом doctor blade, исходя из препарата Evonik P25, характеризуются толщиной порядка 14 мкм (рис. 3, а) и образованы частицами диоксида титана (по данным ЭДРА атомное соотношение Ti : O в них составляет 1 : 2 (см. табл. 1)) размером 20—30 нм (рис. 3, б, фрагмент 1), неплотная агрегация которых приводит к появлению системы мезо/макропор, распределенных по всей толщине пленки.

В спектре поглощения пленок FTO/TiO₂ присутствует полоса с длинноволновым краем при $\sim 3,2$ эВ (рис. 2, а, кривая 2), характерным для анатазной модификации диоксида титана, составляющего 75—80 % массы препарата P25. Пропитка таких пленок коллоидным раствором CdSe@CdS придает им характерную лимонно-желтую окраску, а в спектре поглощения полученных гетероструктур FTO/TiO₂/CdSe@CdS появляется дополнительная полоса поглощения с краем при 2,6—2,7 эВ (рис. 2, а, кривая 3). В целом диапазон светопоглощения НЧ CdSe@CdS в исходном коллоиде и в составе пленок с диоксидом титана практически совпадает. Наблюдаемые отличия в спектрах поглощения коллоидов (рис. 2, а, кривая 1) и пленок (кривая 3), а именно отсутствие четко выраженного спектрального максимума и небольшое батохромное смещение края полосы поглощения НЧ CdSe@CdS в пленках, могут быть следствием взаимодействия между НЧ и TiO₂, а также некоторой агломерации ультрамалых НЧ в результате их адсорбции на поверхности диоксида титана.

Нами изучено влияние условий осаждения НЧ CdSe@CdS на поверхности пленок FTO/TiO₂, в частности числа циклов осаждения/высушивания пленок, концентрации исходного коллоида, температуры, при которой происходит высушивание, и его длительности, на ФЭХ-характеристики солнечных ячеек на основе полученных композитов. Оказалось, что в случае пленок, характеризующихся полной светопоглощением, т. е. оптической плотностью выше единицы в диапазоне $\lambda < 460\text{ нм}$ ($h\nu > 2,6\text{ эВ}$), которая достигается уже после повторного осаждения НЧ CdSe@CdS, варьирование перечисленных выше экспериментальных условий практически не оказывает влияния на величину плотности фототока и эффективность преобразования световой энергии. В связи с этим в дальнейшем были изучены свойства пленок, полученных при двукратном повторении цикла осаждения НЧ CdSe@CdS на поверхность диоксида титана.

Как показывают РЭМ-изображения скола таких гетероструктур (рис. 3, а), осаждение ультрамалых халькогенидных НЧ практически не изменяет

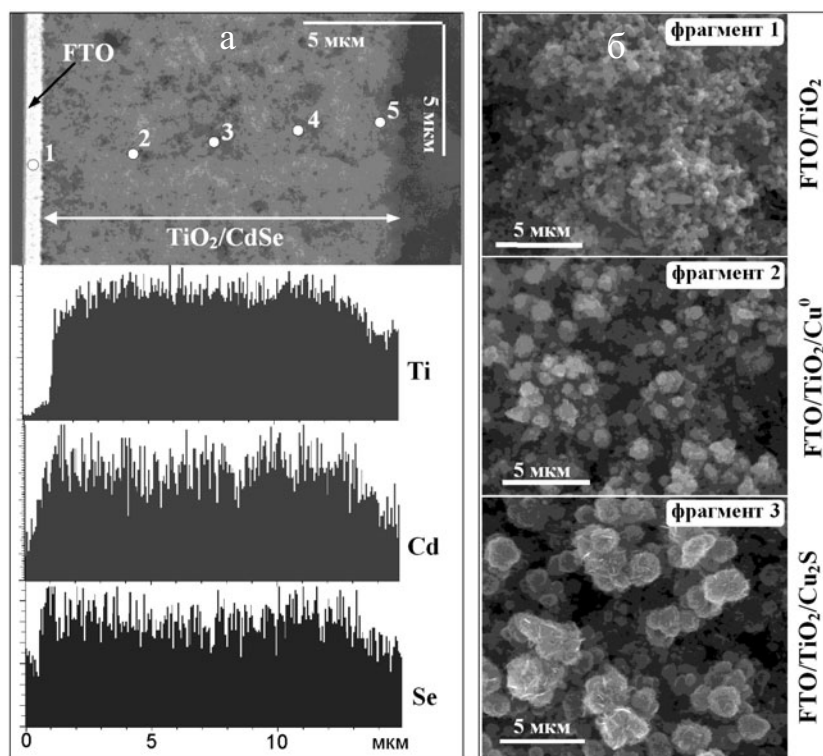


Рис. 3. *a* — РЭМ-изображение скола пленки FTO/TiO₂/CdSe@CdS, а также атомное распределение титана, кадмия и селена вдоль нормали от слоя FTO к внешней поверхности пленки; *б* — РЭМ-изображение поверхности пленок FTO/TiO₂, FTO/TiO₂/Cu⁰ и FTO/TiO₂/Cu₂S.

морфологию пленки TiO₂, в то время как сами НЧ CdSe@CdS пребывают за пределами разрешающей способности растрового микроскопа. Карты распределения атомов Cd, Se и S, полученные методом ЭДРА (не приведены), повторяют карты распределения Ti и O, а также рельеф соответствующего РЭМ-изображения, что свидетельствует о равномерной адсорбции НЧ CdSe@CdS по поверхности нанокристаллического TiO₂. Аналогичное картирование вдоль скола пленки FTO/TiO₂/CdSe@CdS, РЭМ-изображение которой представлено на рис. 3, *a*, также засвидетельствовало равномерное распределение Ti, Cd и Se в объеме пленки. Таким образом, НЧ CdSe@CdS способны проникать вглубь пленки диоксида титана вплоть до слоя FTO, что позволяет облучать солнечные ячейки на основе гетероструктур FTO/TiO₂/CdSe@CdS со стороны фотоанода и, следовательно, применять в таких ячейках непрозрачные противоэлектроды, в частности хорошо зарекомендовавший себя в таких системах сульфид меди [3, 5, 15, 35]. Действительно, как показали отдельные эксперименты с платиновым проволочным противоэлектродом, эффективность генерации фототока практически одинакова при облучении гетероструктуры FTO/TiO₂/CdSe@CdS, погруженной в полисульфидный электролит, как со стороны

внешней поверхности, непосредственно контактирующей с электролитом, так и со стороны FTO. Последнее обстоятельство служит также свидетельством равномерного проникновения и распространения электролита по всему объему этой пористой гетероструктуры.

По данным ЭДРА (табл. 1) с атомами селена непосредственно связано около трети присутствующего в пленке кадмия, в то время как две трети Cd(II), по-видимому, образует связи с атомами серы как в оболочке сульфида кадмия, так и во внешнем лигандном окружении на поверхности НЧ. Отметим, что такое соотношение сохраняется в целом неизменным на различном удалении от внешней поверхности пленки FTO/TiO₂/CdSe@CdS (табл. 1, см. точки для ЭДРА на рис. 3, *a*, фрагмент 1), что служит дополнительным аргументом в пользу вывода о равномерности морфологии полученных гетероструктур.

Ранее для систем на основе нанокристаллического оксида цинка мы показали, что активность Cu_xS-содержащих противоэлектродов, полученных с применением фотохимических подходов, значительно превышает активность аналогов, сформированных традиционными методами [36]. Учитывая эти данные, а также отмеченную выше возможность применения

Таблица 1

Содержание титана, кислорода, кадмия, селена и серы, измеренное методом ЭДРА в точках образца, обозначенных на рис. 3, а

Номер точки	Ti, % ат.	O, % ат.	Cd, % ат.	Se, % ат.	S, % ат.
1	0	71,5	0	0	0
2	30,0	67,0	1,9	0,6	1,2
3	32,2	64,5	1,8	0,4	1,1
4	26,5	70,3	1,6	0,5	1,1
5	24,3	72,8	1,6	0,4	0,9
Среднее (2—5)	28,3	68,7	1,7	0,5	1,1

фотоанодов FTO/TiO₂/CdSe@CdS в паре с непрозрачным противэлектродом на основе сульфида меди, в настоящей работе использован фотохимический метод формирования активных противэлектродов на основе гетероструктуры TiO₂/Cu₂S.

По данным РЭМ фотокаталитическое восстановление меди(II) этанолом на поверхности TiO₂ при действии УФ-света приводит к осаждению НЧ Cu⁰ размером от 50 нм и выше, хорошо различимых на фоне менее контрастных и более мелких частиц исходного TiO₂ (ср. фрагменты 1 и 2 на рис. 3, б). Продуктом сульфидирования НЧ меди являются образования размером 100—300 нм и более (рис. 3, б, фрагмент 3), представляющие собой при ближайшем рассмотрении агрегаты отдельных пластинчатых частиц сульфида меди размером порядка 50—100 нм и толщиной менее 20 нм. Образование подобных агрегатов с формой, близкой к сферической, наблюдалось нами ранее в аналогичных условиях при сульфидировании гетероструктур ZnO/Cu⁰, полученных фотокаталитическим восстановлением меди(II) [35]. Интегральный ЭДРА, выполненный со всей площади изображения, представленного фрагментом 3 на рис. 3, б, показал, что атомное соотношение Cu : S в полученной пленке составляет 2 : 1.

Фотоэлектрохимические свойства ячейки на основе гетероструктур FTO/TiO₂/CdSe@CdS и FTO/TiO₂/Cu₂S. Облучение двухэлектродных ячеек с фотоанодом FTO/TiO₂/CdSe@CdS и противэлектродом FTO/TiO₂/Cu₂S приводит к генерации тока, величина плотности которого точно воспроизводит циклы включения/выключения источника света (рис. 4, вставка), свидетельствуя о том, что возникновение тока обусловлено фотогенерацией носителей заряда. Типичные для изученных ячеек вольт-ам-

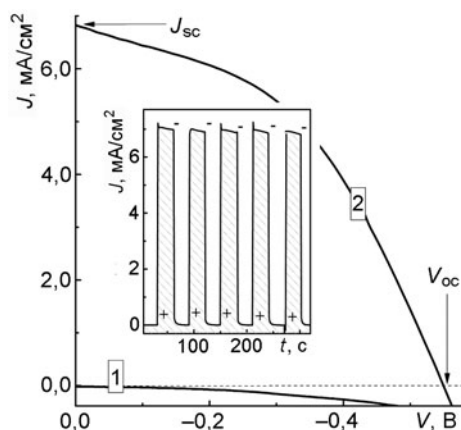


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики солнечной ячейки на основе гетероструктур FTO/TiO₂/CdSe@CdS (фотоанод) и FTO/TiO₂/Cu₂S (противэлектрод) в темноте (1) и при освещении светом ксеноновой лампы с $\lambda > 320$ нм (2) (вставка — хронопотенциограмма, полученная в данной системе при модуляции освещения; «+» и «-» обозначают момент включения и выключения освещения ячейки соответственно).

перные кривые, полученные в темноте (кривая 1) и при непрерывном освещении (кривая 2), представлены на рис. 4. На основании вольт-амперных зависимостей последнего типа рассчитаны основные ФЭХ-параметры ячеек — плотность тока в короткозамкнутой ячейке J_{sc} , фотопотенциал разомкнутой ячейки V_{oc} , фактор заполнения вольт-амперной кривой FF и эффективность преобразования световой энергии в электрическую η . Как видно из данных табл. 2, рассматриваемые ячейки характеризуются средними значениями $J_{sc} = 6,9$ mA/cm², $V_{oc} = -0,57$ В и $FF = 0,48$, а также средней эффективностью преобразования света 6,3 %. Следует отметить, что ФЭХ-параметры ячеек достаточно хорошо воспроизводятся в серии одинаковых ячеек. При этом повторные испытания ячеек, выполненные через 24 ч после их изготовления и первичного тестирования, показали, что они сохраняют достаточно высокую активность и демонстрируют среднюю эффективность преобразования световой энергии 4,7 %, т. е. приблизительно 75 % от исходного значения.

Полученные в настоящей работе значения фактора заполнения FF ниже типичных величин, наблюдаемых для солнечных ячеек третьего поколения, сенсibilизированных комплексами рутения(II), где они достигают 0,75—0,80 [37]. В то же время анализ данных, относящихся к полностью неорганическим ячейкам на основе НЧ халькогенидов металлов, свидетельствует о том, что величины FF в диапазоне 0,40—0,55 [10, 15, 20, 21, 38] типичны для таких систем, что, скорее всего, связано с неоднородностью

Таблица 2

Фотоэлектрохимические параметры набора четырех идентичных по составу солнечных ячеек на основе наногетероструктур FTO/TiO₂/CdSe@CdS (фотоанод) и FTO/TiO₂/Cu₂S (противоэлектрод)

Номер ячейки	J_{sc} , мА/см ²	V_{oc} , В	FF	η , %
1	7,0	0,57	0,48	6,4
2	7,6	0,56	0,45	6,4
3	6,5	0,59	0,50	6,2
4	6,6	0,56	0,50	6,2
Среднее	6,9	0,57	0,48	6,3

покрытия поверхности диоксида титана частицами сенситизатора. Потенциал разомкнутой цепи, установленный в настоящей работе, $V_{oc} = -0,57$ В, удовлетворительно согласуется со значениями, полученными для аналогичных ячеек с полисульфидным и иод/иодидным электролитами [10, 15, 20, 21, 38]. В то же время эффективность преобразования света, установленная нами для композитов на основе ультрамалых НЧ CdSe@CdS, $\eta = 6,3$ % (при освещении потоком с мощностью 30 мВт/см²), оказалась существенно выше значений, типичных для подобных систем, несмотря на то что изученные в настоящей работе НЧ в силу малого размера поглощают существенно меньшую долю видимого света. Так, для НЧ CdSe размером $2,3$ нм, сформированных *ex situ* в присутствии МА и впоследствии адсорбированных на мезопористом TiO₂, получено $\eta = 0,51$ % [20], а для стабилизированных цистеином ультрамалых НЧ CdSe на поверхности TiO₂ — $0,43$ % (при интенсивности облучения 100 мВт/см²) [12]. В целом для ячеек на основе фотоанодов FTO/TiO₂/CdSe, содержащих более крупные НЧ селенида кадмия, противоэлектродов на основе сульфидов меди, свинца или никеля и водного полисульфидного электролита максимальные величины эффективности преобразования, достигнутые на данный момент, составляют $3,9$ — $5,2$ % (при 100 мВт/см²), т. е. на 20 — 40 % меньше, чем для изученных в настоящей работе ячеек на основе ультрамалых НЧ CdSe@CdS, стабилизированных анионами МА.

Таким образом, в работе установлена возможность использования ультрамалых НЧ CdSe@CdS со структурой ядро@оболочка и средним размером ядра селенида кадмия $1,8$ — $2,0$ нм в качестве компонента фотоанода FTO/TiO₂/CdSe@CdS в фотоэлектрохимических солнечных ячейках с водным полисуль-

фидным электролитом и противоэлектродом на основе сульфида меди. Показано, что НЧ CdSe@CdS в составе фотоанодов поглощают видимый свет в диапазоне $\lambda < 450$ — 460 нм и характеризуются высокой химической и фотохимической стабильностью в условиях функционирования изученных ячеек. Установлено, что в двухэлектродных ячейках с фотоанодом FTO/TiO₂/CdSe@CdS и противоэлектродом FTO/TiO₂/Cu₂S, сформированным путем сульфидирования НЧ меди, фотокаталитически осажденных на поверхность диоксида титана, достигается средняя эффективность преобразования света $6,3$ % (при 30 мВт/см²) при величинах фотопотенциала разомкнутой цепи V_{oc} и фактора заполнения FF $-0,57$ В и $0,48$ соответственно, а также достаточно высокая воспроизводимость показателей ФЭХ-активности.

Авторы выражают благодарность Ш. Шульце (Semiconductor Physics, Technische Universität Chemnitz, Germany) за помощь при получении данных ПЭМ, Н. Скорику (ТОВ Наномедтех, Киев, Украина) за данные РЭМ и ЭДРА, А. В. Швецу (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина) за данные рентгенофазового анализа. Авторы признательны С. Я. Кучмию за критические замечания и дискуссии в ходе подготовки статьи.

Литература

1. Kramer I. J., Sargent E. H. // ACS Nano. — 2011. — **5**, N 11. — P. 8506—8514.
2. Kamat P. V. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**, N 6. — P. 908—918.
3. Duan J., Zhang H., Tang Q. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 34. — P. 17497—17510.
4. Zhao K., Pan Z., Zhong X. // J. Phys. Chem. Lett. — 2016. — **7**, N 3. — P. 406—417.
5. Meng K., Chen G., Thampi K. R. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 46. — P. 23074—23089.
6. Wang R., Shang Y., Kanjanaboos P. et al. // Energy and Environ. Sci. — 2016. — **9**, N 4. — P. 1130—1143.
7. Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V. // Chem. Rev. — 2010. — **110**, N 1. — P. 389—458.
8. Kongkanand A., Tvrđy K., Takeshi K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2008. — **130**, N 12. — P. 4007—4015.
9. Carlson B., Leschkes K., Aydil E. S., Zhu X.-Y. // J. Phys. Chem. C. — 2008. — **112**, N 22. — P. 8419—8423.
10. Chen J., Lei W., Deng W. Q. // Nanoscale. — 2011. — **3**, N 2. — P. 674—677.
11. Salant A., Shalom M., Hod I. et al. // ACS Nano. — 2010. — **4**, N 10. — P. 5962—5968.
12. Coughlin K. M., Nevins J. S., Watson D. F. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2013. — **5**, N 17. — P. 8649—8654.
13. Kim B. H., Hackett M. J., Park J., Hyeon T. // Chem. Mater. — 2014. — **26**, N 1. — P. 59—71.

14. Lee Y.-L., Chi C.-F., Liaw S.-Y. // Chem. Mater. — 2010. — 22, N 3. — P. 922—927.
15. Hossain M. A., Jennings J. R., Shen C. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — 22, N 32. — P. 16235—16242.
16. Pawar S. A., Patil D. S., Jung H. R. et al. // Electrochim. acta. — 2016. — 203, N 1. — P. 74—83.
17. Ai G., Sun W., Gao X. et al. // J. Mater. Chem. — 2011. — 21, N 24. — P. 8749—8755.
18. Liu L., Hensel J., Fitzmorris R. C. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2010. — 1, N 1. — P. 155—160.
19. Kim J. Y., Choi S. B., Noh J. H. et al. // Langmuir. — 2009. — 25, N 9. — P. 5348—5351.
20. Wang H., Luan C., Xu X. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — 116, N 1. — P. 484—489.
21. Leschkies K., Divakar R., Basu J. et al. // Nano Lett. — 2007. — 7, N 6. — P. 1793—1798.
22. Pernik D. R., Tvrđy K., Radich J. G., Kamat P. V. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — 115, N 27. — P. 13511—13519.
23. Raevskaya A. E., Stroyuk O. L., Panasiuk Y. V. et al. // Nano-Struct. & Nano-Objects. — 2015. — In press. — doi: 10.1016/j.nanos.2015.12.001.
24. Kozyskiy A. V., Stroyuk O. L., Skoryk M. A. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2015. — 303/304, N 1. — P. 8—16.
25. *Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy and applications* / Ed. A. Rogach. — Vienna : Springer-Verlag GmbH, 2008.
26. Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, 1995.
27. Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, NIST, Stand. Ref. Database 20, Version 4.1, 2012.
28. Rolo A. G., Vasilevskiy M. I. // J. Raman Spectrosc. — 2007. — 38, N 6. — P. 618—633.
29. Lin C., Kelley D. F., Rico M., Kelley A. M. // ACS Nano. — 2014. — 8, N 4. — P. 3928—3938.
30. Raevskaya A. E., Stroyuk O. L., Kuchmiy S. Y. et al. // Solid State Commun. — 2008. — 145, N 5/6. — P. 288—292.
31. Azhniuk Y. M., Gomonnai A. V., Hutych Y. I. et al. // J. Cryst. Growth. — 2010. — 312, N 10. — P. 1709—1716.
32. Dzhagan V. M., Valakh M. Y., Hincinschi C. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — 118, N 33. — P. 19492—19497.
33. Wu Y., Jin S., Ye Y. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — 118, N 51. — P. 30269—30273.
34. Beserman R., Balkanski M. // Phys. Rev. B. — 1970. — 1, N 2. — P. 608—613.
35. Kozyskiy A. V., Stroyuk O. L., Skoryk M., Kuchmiy S. Y. // Photochem. and Photobiol. Sci. — 2015. — 14, N 5. — P. 942—947.
36. Козицький А. В., Стройук А. Л., Кучмиї С. Я. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — 51, № 4. — С. 199—205. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — 51, N 4. — P. 203—209 (Engl. Transl.)].
37. Grätzel M. // J. Photochem. and Photobiol. C. — 2003. — 4, N 2. — P. 145—153.
38. Salant A., Shalom M., Tachan Z. et al. // Nano Lett. — 2012. — 12, N 4. — P. 2095—2100.

Поступила в редакцію 1 июня 2016 г.

В окончательном варианте 8 июня 2016 г.

Фотоелектрохімічні властивості наногетероструктур діоксиду титану з низькорозмірними частинками селеніду кадмію

О. Є. Равська¹, В. В. Алонцева², А. В. Козицький¹, О. Л. Стройук¹, В. М. Джэган^{3,4}, Д. Р. Т. Цан (D. R. T. Zahn)⁴

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 60, Київ 01033, Україна

³ Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
просп. Науки, 41, Київ 03028, Україна. E-mail: dzhagan@isp.kiev.ua

⁴ Semiconductor Physics, Technische Universität
Reichenhainer Straße, 70, D-09107 Chemnitz, Germany

Встановлено можливість застосування низькорозмірних частинок CdSe@CdS зі структурою ядро@оболонка і середнім розміром ядра селеніду кадмію 1,8—2,0 нм як компонента фотоанода FTO/TiO₂/CdSe@CdS у фотоелектрохімічних сонячних комірках з водним полісульфідним електролітом та протиелектродом на основі сульфиду міді. У комірках з фотоанодом FTO/TiO₂/CdSe@CdS та протиелектродом FTO/TiO₂/Si₂S₈, сформованим шляхом сульфидування частинок міді, фотокаталітично осаджених на поверхню діоксиду титану, досягається середня ефективність перетворення світла 6,3 % (при інтенсивності збудження 30 мВт/см²).

Ключові слова: фотовольтаїка, сонячні комірки, низькорозмірні частинки, наногетероструктури, фотохімічне формування.

Photoelectrochemical Properties of Titanium Dioxide Nanoheterostructures with Low-Dimensional Cadmium Selenide Particles

A. E. Raevskaya¹, V. V. Alontseva², A. V. Kozytzkiy¹, O. L. Stroyuk¹, V. M. Dzhagan^{3,4}, D. R. T. Zahn⁴

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

² Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vul. Volodymyrska, 60, Kyiv 01033, Ukraine

³ V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 41, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: dzhagan@isp.kiev.ua

⁴ Semiconductor Physics, Technische Universität
Reichenhainer Straße, 70, D-09107 Chemnitz, Germany

Feasibility of using of low-dimensional CdSe@CdS particles with a core@shell structure and an average core size of 1.8-2.0 nm as a component of a FTO/TiO₂/CdSe@CdS photoanode in the photoelectrochemical solar cells with aqueous polysulfide electrolyte and a copper sulfide-based counter-electrode was shown. In the cells with the FTO/TiO₂/CdSe@CdS photoanode and a FTO/TiO₂/Cu₂S counter-electrode produced by the sulfidation of copper particles that were photocatalytically deposited onto the surface of titanium dioxide, an average light conversion efficiency of 6,3% was achieved (at the excitation intensity of 30 mW/cm²).

Key words: photovoltaics, solar cells, low-dimensional particles, nanoheterostructures, photochemical formation.