

УДК 54.148, 54.182, 546.173

Фотоэлектрохимические характеристики наногетероструктур на основе диоксида титана и квантовых точек Ag-In-S, полученных размерно-селективным осаждением

А. Е. Раевская^{1,2}, О. П. Розовик¹, А. В. Козицкий¹, А. Л. Строюк^{1,2}, Н. Гапоник²

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: oleksandr.stroyuk@chemie.tu-dresden.de

² Physical Chemistry, Technical University of Dresden
Bergstr. 66b, 01062, Dresden, Germany

Изучены фотоэлектрохимические свойства наногетероструктур FTO/TiO₂/AIS, которые содержат наночастицы (НЧ) Ag-In-S (AIS), полученные размерно-селективным осаждением. Установлено, что значение фототока таких композитов монотонно возрастает практически вдвое при снижении среднего размера НЧ AIS от 3,5—4 до ~2 нм. Зависимость константы скорости фотопереноса электрона между НЧ AIS и TiO₂ от среднего размера НЧ имеет аналогичный вид и согласуется с размерной зависимостью фотоэлектрохимической активности наногетероструктур TiO₂/AIS.

Ключевые слова: фотовольтаика, солнечные ячейки, размерная зависимость, размерно-селективное осаждение, AgInS₂.

Фотоэлектрохимические (ФЭХ) системы преобразования солнечного света на основе наноструктурированных металл-халькогенидных полупроводников в последние годы успешно конкурируют с аналогами на основе красителей и комплексов металлов, а также твердотельными гетеропереходами, достигнув эффективности превращения световой энергии ~12 % [1, 2]. Одним из путей развития таких систем является переход от традиционно применяемых в качестве фотоабсорбера наночастиц (НЧ) халькогенидов кадмия и свинца к существенно менее токсичным сложным (содержащим 2-3 и более различных металлов) халькогенидам, в частности Cu-In-S (CIS) и Ag-In-S (AIS) [1—5]. Этим соединениям присущ ряд уникальных свойств, в частности возможность широкого варьирования их стехиометрии и допирования сторонними ионами (например, Zn²⁺), а также ярко выраженные квантово-размерные эффекты, проявляющиеся при размере частиц CIS/AIS порядка нескольких нанометров [3—6]. Как следствие, диапазон спектральной светочувствительности НЧ CIS/AIS и электрофизические характеристики фотогенерируемых в них носителей заряда могут варьироваться в широких пределах путем изменения состава и размера частиц. Это

обстоятельство открывает широкие возможности построения так называемых каскадных многослойных фотоэлектродов, в которых за счет применения НЧ различного состава и размера возникает градиент потенциалов зоны проводимости (ЗП) и валентной зоны (ВЗ) компонентов, обеспечивающий необратимость фотопереноса электрона от электролита на электрод и далее в электрическую цепь [1—3, 5].

Вместе с тем сведения о размерной зависимости ФЭХ-характеристик НЧ CIS/AIS немногочисленны и имеют противоречивый характер. Так, в работе [7] установлено, что скорость фотопереноса электрона от НЧ CIS к TiO₂ возрастает почти в 4 раза при уменьшении среднего размера НЧ от 5,1 до 2,5 нм. Этот эффект в сочетании с размерным гипсохромным сдвигом положения края полосы поглощения дает куполоподобную зависимость эффективности преобразования света от размера НЧ CIS с максимумом при 3,6 нм [7]. В то же время для НЧ CIS размером 3,5—4,3 нм, полученных в работе [8] сольвотермическим синтезом, отсутствуют признаки размерной зависимости эффективности генерации фототока. Наконец, в работе [9] сообщается о росте эффективности преобразования света в системах на основе НЧ CIS при повышении их среднего размера

от 2,9 до 4,3 нм с последующим ее снижением для более крупных частиц. Рост эффективности преобразования света при увеличении размера НЧ наблюдается и для CuInSe_2 [10]. Сведения же о размерной зависимости фотовольтаических свойств тройных НЧ на основе серебра ограничены исследованием спектров фототока НЧ AgInS_2 , полученных размерно-селективным фототравлением [11].

Противоречивый характер данных о размерной зависимости фотовольтаической активности НЧ CIS (CISe), по-видимому, обусловлен спецификой их синтеза, в котором рост НЧ происходит при относительно высокой температуре (180—200 °C), а варьирование размера осуществляется путем изменения длительности и/или температуры созревания НЧ [3—5, 12]. Очевидно, что в таком подходе в ходе синтеза может изменяться не только размер НЧ, но и строение их поверхности, количество структурных дефектов и т. д., что приведет к усилению или, наоборот, нивелированию влияния собственно квантово-размерных эффектов на эффективность преобразования света.

Ранее нами предложен подход к получению нестехиометрических НЧ AIS в водных растворах, основанный на процедуре размерно-селективного осаждения [13]. Данный подход позволяет разделить исходный ансамбль НЧ на фракции со средним размером от 2 нм и менее до 3,5—4 нм. С учетом того что полученные таким методом НЧ AIS характеризуются одинаковыми условиями формирования, структурой, лигандной оболочкой и составом, в настоящей работе мы предприняли попытку селективно выявить зависимость между размером НЧ AIS в составе гетероструктур TiO_2/AIS и их ФЭХ-активностью.

Экспериментальная часть

В работе использовали диоксид титана TiO_2 P25 («Evonik»), меркаптоуксусную кислоту, AgNO_3 , InCl_3 , $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , HNO_3 , NH_4OH (25 %), этилцеллюлозу, бутанол, глицерин, изопропанол (ИП), проводящее стекло FTO с удельным сопротивлением $7 \text{ Ом}/\text{см}^2$ производства «Sigma Aldrich», а также пластины для тонкослойной хроматографии (Kieselgel 60/glass, «Merck»).

Коллоидные нестехиометрические НЧ Ag-In-S (Ag : In : S = 1 : 7 : 10) получали в водных растворах путем взаимодействия сульфида натрия со смесью меркаптоацетатных комплексов Ag(I) и In(III) с последующим нагреванием при 96—98 °C аналогично [13]. Полученные коллоиды концентрировали в ~10 раз путем ротационно-вакуумного испарения растворителя. Концентрированные коллоиды AIS подвергали процедуре размерно-селективного осаждения, детально описанной в работе [13]. К кон-

центрату (10 мл) прибавляли порцию (3 мл) ИП, что приводило к частичному осаждению НЧ, которые отделяли центрифугированием (10000 об/мин) и редиспергировали в деионизированной воде. Далее из маточного раствора прибавлением определенной аликвоты ИП осаждали новую порцию НЧ и повторяли цикл отделения и редиспергирования осадка. Данную процедуру осуществляли многократно до практически полного осаждения всей массы НЧ и получали 8 фракций НЧ, имеющих различные спектральные характеристики.

Наноструктурированные пленки диоксида титана на FTO или стекле готовили при помощи известного метода doctor blade исходя из препарата TiO_2 P25 («Evonik») по методике [14]. Пленочные композиты TiO_2/AIS получали пропиткой пленок диоксида титана на FTO (для фотоэлектрохимических измерений) или стекле (для люминесцентных измерений) водными коллоидными растворами НЧ AIS разного размера, предварительно разбавленными дистиллированной водой до достижения одинаковой оптической плотности при 350 нм. Аналогичные гетероструктуры SiO_2/AIS готовили пропиткой коллоидами НЧ пластин для тонкослойной хроматографии. Полученные пленки TiO_2/AIS и SiO_2/AIS высушивали при комнатной температуре и хранили в темноте.

Спектры поглощения водных коллоидов AIS регистрировали на спектрофотометре «Specord 210», а их спектры фотолюминесценции (ФЛ) — на люминесцентном спектрометре «Perkin Elmer 55», возбуждая образцы светом с $\lambda = 430$ нм. Кинетические кривые затухания ФЛ частиц AIS в коллоидах и на поверхности оксидов титана и кремния регистрировали в режиме счета фотонов при помощи контроллера «Fluorohub A+» («Horiba Jobin Yvon»). Образцы возбуждали светом с $\lambda = 350$ нм импульсного диода NanoLED-350 («Horiba Jobin Yvon»), сигнал регистрировали в диапазоне 0—2 мкс (коллоиды AIS и SiO_2/AIS) и 0—500 нс (TiO_2/AIS) в максимумах полос ФЛ. Среднее излучательное время жизни возбужденного состояния НЧ AIS определяли путем аппроксимации кинетических кривых линейными комбинациями трех моноэкспоненциальных функций.

Фотоэлектрохимические измерения осуществляли в трехэлектродной ячейке с испытуемой гетероструктурой FTO/ TiO_2/AIS в качестве фотоанода, платиновым противэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Перед измерениями поверхность фотоанодов TiO_2/AIS покрывали химически устойчивым лаком, оставляя для контакта с электролитом площадку размером порядка 5×5 мм. Ячейку заполняли водным раствором сульфида/сульфита

натрия (0,1 моль/л каждого компонента) и облучали светом ксеноновой лампы в диапазоне $\lambda > 400$ нм с интегральной интенсивностью 20 мВт/см². Вольт-амперные кривые регистрировали при помощи мультиметра «Keithley 2400».

Результаты и обсуждение

Размерно-селективное осаждение изопропанолом НЧ AIS, стабилизированных в водных растворах меркаптоацетат-анионами [13], и последующее редиспергирование НЧ из разных фракций в деионизированной воде приводит к формированию весьма устойчивых коллоидных растворов, значительно отличающихся по спектральным и люминесцентным характеристикам. По данным рентгенофазового анализа и рентгенофотоэлектронной спектроскопии полученные размерно-селективные НЧ AIS имеют одинаковую структуру и состав [13].

Коллоиды размерно-селективных НЧ AIS характеризуются интенсивными полосами поглощения с длинноволновым краем при 550–600 нм в зависимости от среднего размера (рис. 1, а). Как показано нами в работе [13], прямое определение ширины запрещенной зоны НЧ непосредственно из спектров поглощения с использованием уравнения Тауца для прямых межзонных переходов затруднено наличием ощутимого светопоглощения в диапазоне энергий $h\nu < E_g$ (так называемого урбаховского поглощения) [13], которое маскирует край полосы и дает заниженные значения E_g . В связи с этим нами предложен альтернативный подход, в котором ширина запрещенной зоны НЧ AIS приблизительно определяется как точка пересечения линейных участков спектра поглощения, представленного в координатах уравнения Урбаха как зависимость $\ln(D) — h\nu$ (рис. 1, а, вставка). Адекватность предложенного способа оценки E_g нами подтверждена, в частности, на примере массивного CdS, в спектре которого присутствует поглощение, связанное с наличием дефектов в его структуре [15]. В таблице представлены величины E_g , рассчитанные подобным образом для восьми фракций НЧ AIS, полученных при различном соотношении w суммарного объема ИП к объему исходного водного коллоида AIS. Как следует из представленных данных, во всех случаях разница между значениями E_g позволяет достаточно точно идентифицировать отдельные фракции НЧ исходя из их спектра поглощения, несмотря на достаточно узкие диапазоны изменения размера и ширины запрещенной зоны рассматриваемого ряда НЧ.

Коллоидам AIS присуща ФЛ в широких полосах с размытым максимумом, положение которого изменяется от ~670 нм для первой фракции НЧ до ~615 нм

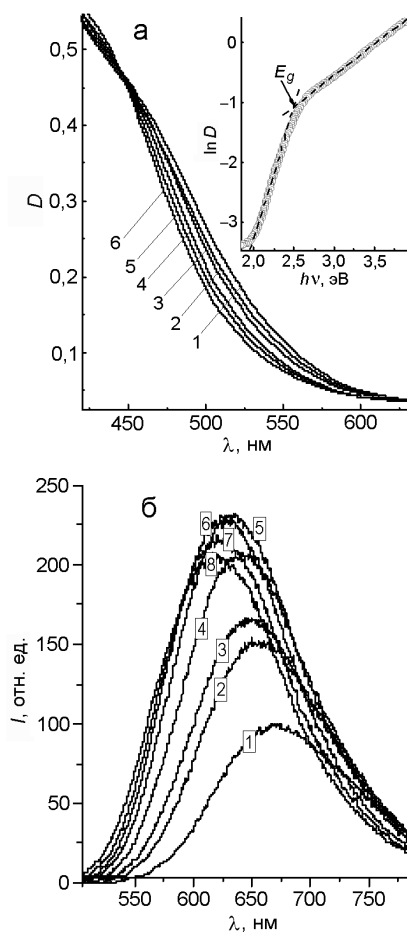


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и ФЛ (б) водных коллоидных растворов НЧ AIS, полученных размерно-селективным осаждением изопропанолом при соотношении ИП : H₂O = 0,30 (1), 0,35 (2), 0,40 (3), 0,45 (4), 0,55 (5), 0,65 (6), 0,80 (7), 1,20 (8). Ag : In : S = 1 : 7 : 10. Вставка: кривая 2, представленная в координатах уравнения Урбаха $\ln D — h\nu$, $h\nu$ — энергия кванта.

для последней восьмой фракции (рис. 1, б). Изменение энергии максимума ФЛ с ростом номера фракции (таблица) также позволяет дополнительно оценить изменение размера НЧ AIS по положению полосы их ФЛ. Интенсивность ФЛ НЧ AIS растет со снижением их размера, достигает максимального значения при $w = 0,65$ и снижается при более высоких значениях w . Подобная зависимость в целом характерна для металл-халькогенидных НЧ, фракционированных размерно-селективным осаждением из водных растворов и обусловлена, по-видимому, разнонаправленными тенденциями роста вероятности излучательной электронно-дырочной рекомбинации и разупорядочения НЧ и ростом скорости безызлучательных процессов при снижении среднего размера НЧ [16, 17].

Ширина запрещенной зоны E_g и энергия максимума $E_{ФЛ}$ полосы ФЛ коллоидных размерно-селективных НЧ AIS, полученных при различном объемном соотношении ИП : H₂O (w)

Номер фракции	ИП : H ₂ O (w)	E_g , эВ	$E_{ФЛ}$, эВ
1	0,30	2,49	1,85
2	0,35	2,51	1,89
3	0,40	2,53	1,92
4	0,45	2,56	1,93
5	0,55	2,60	1,95
6	0,65	2,64	1,98
7	0,80	2,68	2,00
8	1,20	2,72	2,02

Примечание. Точность спектрального определения E_g и $E_{ФЛ}$ составляет $\pm 0,015$ эВ.

Облучение фотоанода FTO/TiO₂/AIS в трехэлектродной ячейке светом, соответствующим полосе поглощения НЧ AIS ($\lambda > 400$ нм), приводит к генерации фототока (рис. 2, а) и фотоиндуцированному приросту потенциала погружения фотоанода (рис. 2, б). Плотность фототока монотонно и практически линейным образом повышается с ростом ширины запрещенной зоны НЧ AIS в составе фотоанода (рис. 2, а). Как следует из рисунка, плотность фототока для наименьших из исследованных НЧ AIS ($E_g = 2,72$, размер $\sim 2,0$ нм [13]) почти вдвое превышает таковую для НЧ наибольшего размера ($E_g = 2,49$ эВ, размер 3,5—4,0 нм [13]).

Ранее при изучении свойств фотоанодов на основе НЧ CIS, полученных аналогичным методом, однако не подвергавшихся размерно-селективному разделению, нами наблюдалась отчетливая корреляция между интенсивностью ФЛ НЧ CIS и их активностью в качестве сенситизатора фотоанодов солнечных ФЭХ-ячеек [18]. В данном случае эти параметры не обнаруживают корреляции, особенно в диапазоне $E_g > 2,6$ эВ (рис. 2, а). Можно заключить, что фотоперенос электрона в гетероструктурах TiO₂/AIS на основе таких НЧ успешно конкурирует с безызлучательными процессами в НЧ AIS, ответственными за уменьшение эффективности ФЛ в данном размерном диапазоне. Таким образом, можно предположить, что одним из параметров, определяющих эффективность генерации фототока в системах TiO₂/AIS, является зазор между уровнем ЗП НЧ AIS,

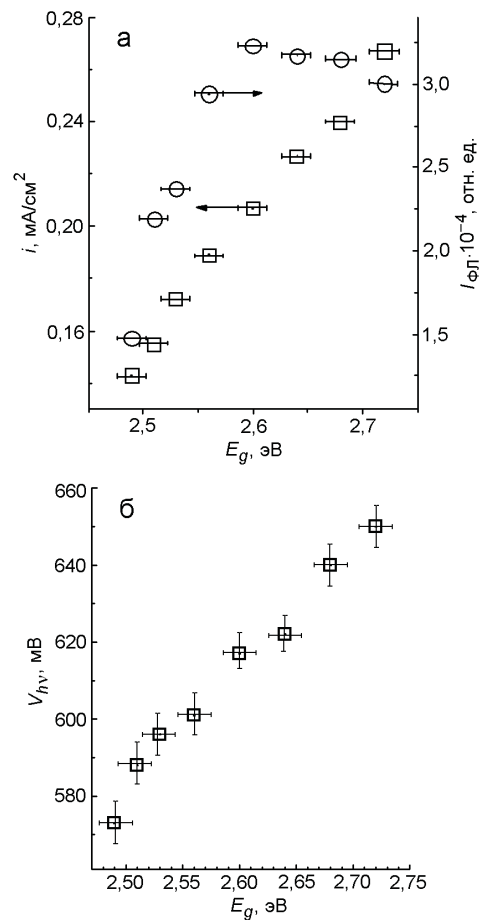


Рис. 2. а — Плотность фототока в ячейках с фотоанодами FTO/TiO₂/AIS (□) и интегральная интенсивность ФЛ исходных коллоидных НЧ AIS (○) в зависимости от E_g частиц AIS; б — прирост фотопотенциала в ячейках на основе гетероструктур FTO/TiO₂/AIS в зависимости от E_g .

положение которого определяется размером НЧ, и уровнем ЗП нанокристаллического диоксида титана.

Величина фотоиндуцированного прироста потенциала погружения фотоанода (фотопотенциал) также обнаруживает зависимость от E_g и, следовательно, от размера НЧ AIS в составе фотоэлектрода (рис. 2, б) и возрастает на ~ 70 мВ вследствие повышения E_g от 2,49 до 2,68 эВ, т. е. на 190 мэВ. Учитывая известные данные о значениях эффективных масс электрона для тетрагонального AgInS₂ ($m_e^* = 0,15m_0$, m_0 — масса покоя электрона) и дырки ($m_h^* = 1,36m_0$) [19], можно оценить, что ~ 90 % прироста ширины запрещенной зоны (~ 170 мэВ), вызванного уменьшением размера НЧ AIS, приходится на прирост энергии их уровня ЗП. Ранее при изучении ФЭХ-свойств гетероструктур ZnO/Cd_xZn_{1-x}S с переменным параметром x нами наблюдалась эквивалентность между приростом энергии ЗП НЧ Cd_xZn_{1-x}S с ростом содержания цинка

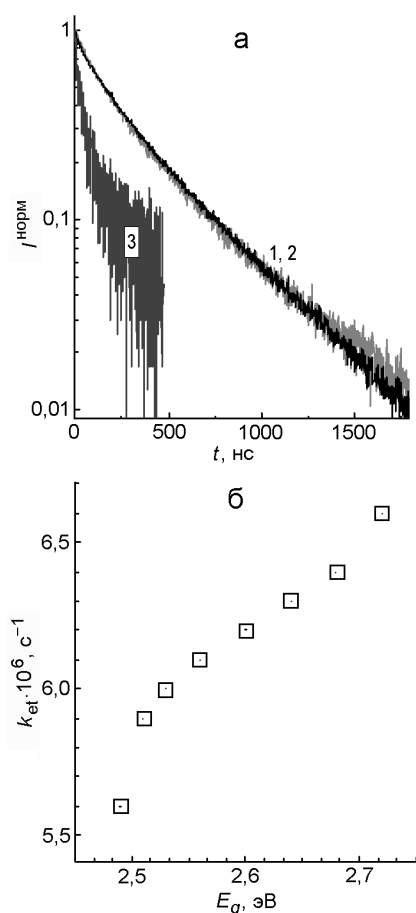


Рис. 3. *а* — Кинетические кривые угасания ФЛ коллоидных НЧ AIS, полученных размерно-селективным осаждением изопропанолом при соотношении ИП : $\text{H}_2\text{O} = 0,40$ в воде (1) и в составе пленочных композитов SiO_2/AIS (2) и TiO_2/AIS (3); *б* — зависимость константы скорости k_{et} переноса электрона в системе TiO_2/AIS от E_g частиц AIS.

в их составе и величиной фотопотенциала в ячейках на основе таких НЧ [20]. В данном же случае прирост фотопотенциала в ряду изученных НЧ AIS (~70 мэВ) существенно ниже прироста энергии их уровня ЗП (~170 мэВ), что может быть свидетельством участия в процессах переноса электрона уровней, отвечающих дефектам структуры и залегающих в запрещенной зоне вблизи соответствующих разрешенных зон. Второй причиной данного отличия может быть неравноценность вкладов потенциалов зон проводимости компонентов в общий уровень Ферми фотоанода $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{AIS}$ [2, 21, 22].

В силу достаточно уникальных особенностей строения тройные сульфиды индия-серебра [4, 6, 23, 24] и индия-меди [4] характеризуются высокой плотностью дефектов — вакансий, которые могут принимать участие в захвате фотогенерируемых электронов и дырок и определять динамику про-

цессов рекомбинации и межфазного переноса зарядов. Так, значительная спектральная ширина полос ФЛ НЧ AIS (рис. 1, *б*) и высокое излучательное время жизни их возбужденного состояния, составляющее сотни наносекунд (см. далее), служат отчетливыми признаками участия широкого спектра дефектов структуры в излучательной электронно-дырочной рекомбинации в НЧ AIS. При этом квантовые выходы ФЛ для НЧ AIS, пассивированных оболочкой ZnS, могут достигать ~50 % (а в отсутствие слоя ZnS — 18 %) [13], указывая на доминирующий характер процессов с участием зарядов, захваченных ловушками — дефектами структуры НЧ AIS. По-видимому, с аналогичным эффектом участия дефектов структуры НЧ AIS в процессах межфазного переноса электрона столкнулись авторы [11], которые на основании анализа зависимостей фототока от приложенного потенциала обнаружили, что прирост энергии ЗП НЧ AIS при уменьшении их размера от ~5 до 2,5 нм приблизительно равен приросту энергии ВЗ, что противоречит приведенным выше оценкам на основании значений эффективных масс зарядов, однако находит определенное подтверждение в результатах настоящей работы.

Наряду с прямыми ФЭХ-измерениями размерная зависимость эффективности фотопереноса электрона от НЧ AIS к TiO_2 может быть определена непрямым методом на основании анализа кинетических кривых угасания ФЛ. Коллоидные НЧ AIS, стабилизированные меркаптоацетат-анионами в водных средах (рис. 3, *а*, кривая 1), а также осажденные из водных растворов на поверхность пористого силикагеля (рис. 3, *а*, кривая 2), характеризуются выражено немонотонными кривыми угасания ФЛ и средним излучательным временем жизни от 300 до 600 нс в зависимости от размера НЧ и длины волны регистрации кинетической кривой. Все эти особенности указывают на то, что электронно-дырочная рекомбинация осуществляется с участием зарядов, захваченных ловушками-дефектами, имеющими достаточно широкое распределение по энергии и по расстоянию между донорными и акцепторными ловушками [23—25].

Осаждение НЧ AIS на поверхности нанокристаллического TiO_2 приводит к резкому снижению интенсивности ФЛ, ускорению угасания остаточной ФЛ (рис. 3, *а*, кривая 3) и сокращению излучательного времени жизни в 3—4 раза. Эти наблюдения свидетельствуют о конкурентном характере процессов электронно-дырочной рекомбинации в НЧ AIS и межфазного переноса электрона от НЧ AIS к TiO_2 . Константа скорости переноса электрона k_{et} может быть оценена как $k_{\text{et}} = \langle \tau_1 \rangle^{-1} - \langle \tau_0 \rangle^{-1}$, где $\langle \tau_0 \rangle$ и $\langle \tau_1 \rangle$ — среднее излучательное время жизни НЧ в свободном

состоянии и после осаждения на поверхности TiO_2 соответственно. Для учета возможного влияния дисперсионной среды на излучательное время жизни НЧ AIS в расчетах использовали значения $\langle \tau_0 \rangle$, полученные для НЧ, осажденных на поверхности силикагеля в составе пластин для тонкослойной хроматографии.

Установлено, что повышение E_g частиц AIS, свидетельствующее об уменьшении их размера, сопровождается ощутимым ростом константы скорости переноса электрона на диоксид титана (рис. 3, б). В целом тенденция к ускорению переноса электрона с ростом E_g имеет монотонный характер и отвечает рассмотренной выше размерной зависимости эффективности генерации фототока. Таким образом, обсуждаемые зависимости свидетельствуют о том, что эффективность фотопереноса электрона в системе AIS/ TiO_2 определяется главным образом термодинамическими факторами, в частности разницей энергий $E_{3\text{П}}(\text{AIS}) - E_{3\text{П}}(\text{TiO}_2)$, которая непосредственно зависит от размера НЧ AIS.

Следует также отметить, что полученные здесь величины k_{et} на несколько порядков меньше значений, типичных для систем НЧ халькогенида — TiO_2 (см., например, [4, 6, 7, 9]), и отвечают межфазному переносу тех электронов, которые сохранились в ловушках на время, достаточное для участия в излучательной рекомбинации в исследованном здесь временном диапазоне. Вместе с тем полученная размерная зависимость величины k_{et} (т. е. зависимость k_{et} от E_g НЧ AIS), по-видимому, достаточно объективно характеризует в целом влияние размера НЧ AIS на динамику фотопереноса электрона в гетероструктурах TiO_2/AIS .

Таким образом, в настоящей работе дана оценка эффективности фотопереноса электрона в системах $\text{TiO}_2/\text{НЧ Ag-In-S}$ исходя из данных фотоэлектрохимических измерений и изменения динамики излучательной электронно-дырочной рекомбинации при переходе от гетероструктур SiO_2/AIS к композитам TiO_2/AIS . Установлено, что скорость фотопереноса электрона и эффективность генерации фототока в системах на основе композитов TiO_2/AIS возрастают симбатно и монотонно при уменьшении размера НЧ AIS от 3,5–4 до ~2 нм и при соответствующем увеличении ширины запрещенной зоны от 2,49 до 2,72 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ЕС Горизонт 2020 (Marie Skłodowska-Curie Grant Agreement No. 701254).

Литература

1. Sharma D., Jha R., Kumar S. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2011. — **155**. — P. 294–322.
2. Козицкий А. В., Строюк А. Л., Раевская А. Е., Кучмий С. Я. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, № 3. — С. 135–167. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **53**, N 3. — P. 145–179. — (Engl. Transl.)].
3. Fan F. J., Wu L., Yu S. H. // Energy Environ. Sci. — 2014. — **7**, N 1. — P. 190–208.
4. Aldakov D., Lefrançois A., Reiss P. // J. Mater. Chem. C. — 2013. — **1**, N 24. — P. 3749–3888.
5. Thomas S. R., Chen C. W., Date M. et al. // RSC Adv. — 2016. — **6**, N 65. — P. 60643–60656.
6. Torimoto T., Kameyama T., Kuwabata S. // J. Phys. Chem. Lett. — 2014. — **5**, N 2. — P. 336–347.
7. Peng Z., Chen J., Liu Y., Chen J. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. — 2017, in press. — doi: 10.1007/s10854-017-7099-8.
8. Li T. L., Teng H. // J. Mater. Chem. — 2010. — **20**, N 18. — P. 3656–3664.
9. Jara D. H., Yoon S. J., Stamplecoskie K. G., Kamat P. V. // Chem. Mater. — 2014. — **26**, N 24. — P. 7221–7228.
10. Panthani M. G., Stolle C. J., Reid D. K. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**, N 12. — P. 2030–2034.
11. Torimoto T., Tada M., Dai M. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**, N 41. — P. 21895–21902.
12. Reiss P., Carriere M., Lincheneau C. et al. // Chem. Rev. — 2016. — **116**, N 18. — P. 10731–10819.
13. Raevskaya A., Lesnyak V., Haubold D. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2017. — **121**, N 16. — P. 9032–9042.
14. Kozitskiy A. V., Stroyuk O. L., Skoryk M. A. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2015. — **303**. — P. 8–16.
15. Kozitskiy A. V., Stroyuk O. L., Kuchmij S. Ya. et al. // Thin Solid Films. — 2014. — **562**. — P. 56–62.
16. Jing L., Kershaw S. V., Li Y. et al. // Chem. Rev. — 2016. — **116**, N 18. — P. 10623–10730.
17. Talapin D. V., Rogach A. L., Shevchenko E. V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2002. — **124**, N 20. — P. 5782–5790.
18. Raevskaya A. E., Rosovik O. P., Kozitskiy A. V. et al. // RSC Adv. — 2016. — **6**, N 102. — P. 100145–100157.
19. Huang D., Persson C. // Chem. Phys. Lett. — 2014. — **591**. — P. 189–192.
20. Kozitskiy A. V., Stroyuk O. L., Kuchmij S. Y. et al. // J. Mater. Sci. — 2013. — **48**, N 21. — P. 7764–7773.
21. Kamat P. V., Tvrđy K., Baker D. R., Radich J. G. // Chem. Rev. — 2010. — **110**, N 11. — P. 6664–6688.
22. Yang Z., Chen C.-Y., Roy P., Chang H.-T. // Chem. Commun. — 2011. — **47**, N 34. — P. 9561–9571.
23. Hamanaka Y., Ogawa T., Tsuzuki M., Kuzuya T. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 5. — P. 1786–1792.
24. Mao B., Chuang C. H., Wang J., Burda C. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 18. — P. 8945–8954.
25. Hamanaka Y., Ogawa T., Kuzuya T. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — **118**, N 26. — P. 14562–14568.

Поступила в редакцию 5 июля 2017 г.

В окончательном варианте 12 июля 2017 г.

Фотоелектрохімічні характеристики наногетероструктур на основі діоксиду титану і квантових точок Ag-In-S, одержаних розмірно-селективним осадженням

О. Є. Раєвська^{1,2}, О. П. Розовик¹, А. В. Козицький¹, О. Л. Стройук^{1,2}, М. Гапонік²

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: oleksandr.stroyuk@chemie.tu-dresden.de

² Physical Chemistry, Technical University of Dresden
Bergstr. 66b, 01062, Dresden, Germany

Досліджено фотоелектрохімічні властивості наногетероструктур FTO/TiO₂/AIS, які містять наночастинки (НЧ) Ag-In-S (AIS), одержані розмірно-селективним осадженням. Встановлено, що значення фотоструму таких композитів монотонно зростає практично удвічі при зниженні середнього розміру НЧ AIS від 3,5—4 до ~2 нм. Залежність константи швидкості фотоперенесення електрона між НЧ AIS та TiO₂ від середнього розміру НЧ має аналогічний вигляд і узгоджується з розмірною залежністю фотоелектрохімічної активності наногетероструктур TiO₂/AIS.

Ключові слова: фотовольтаїка, сонячні комірки, розмірна залежність, розмірно-селективне осадження, AgInS₂.

Photoelectrochemical Properties of Nanoheterostructures Based on Titanium Dioxide and Ag-In-S Nanodots Produced by the Size-Selective Precipitation

A. E. Raevskaya^{1,2}, O. P. Rozovik¹, A. V. Kozyskiy¹, O. L. Stroyuk^{1,2}, N. Gaponik²

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: oleksandr.stroyuk@chemie.tu-dresden.de

² Physical Chemistry, Technical University of Dresden
Bergstr. 66b, 01062, Dresden, Germany

Photoelectrochemical properties of FTO/TiO₂/AIS nanoheterostructures which contain Ag-In-S (AIS) nanoparticles (NPs) produced by the size-selective precipitation were investigated. It was found that the efficiency of the photocurrent generation on such composites increases by a factor of around two with a decrease of the average AIS NP size from 3.5-4 to ~2 nm. A dependence of the rate constant of the photoinduced electron transfer between AIS NPs and TiO₂ on the average NP size shows a similar character and accords with the size dependence of the photoelectrochemical activity of TiO₂/AIS nanoheterostructures.

Key words: photovoltaics, solar cells, size dependence, size-selective precipitation, AgInS₂.