

УДК 544.174.2, 544.77.051

Влияние способа получения пленочных наногетероструктур TiO_2/CdS на эффективность фотоиндуцированного разделения зарядов

А. Л. Строюк¹, С. Я. Кучмий¹, М. А. Жуковский², Н. П. Смирнова²,
Е. М. Глебов³, В. П. Гривин³, В. Ф. Плюснин³

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

² Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев 03164, Украина. E-mail: smirnat@i.com

³ Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация. E-mail: plusnin@kinetics.nsc.ru

Изучены свойства наногетероструктур TiO_2/CdS , полученных химическим и фотокаталитическим осаждением наночастиц CdS на поверхность нанокристаллических пленок TiO_2 в условиях лазерного импульсного фотолиза. Показано, что в случае фотокаталитически сформированных наноконкомпозитов TiO_2/CdS достигается на порядок более эффективное пространственное разделение фотогенерированных зарядов между компонентами гетероструктуры с образованием интермедиатов фотохимических превращений — центров Ti^{III} в наночастицах TiO_2 и анион-радикалов $\text{S}^{\cdot-}$ в наночастицах CdS .

Ключевые слова: полупроводниковые наноконкомпозиты, фотохимический синтез, тонкие пленки, лазерный импульсный фотолиз, CdS , TiO_2 .

В арсенале подходов, применяемых сегодня для получения полупроводниковых (ПП) наноструктур, особое место занимают фотохимические методы, в которых используется склонность исходных реагентов к фотохимическим превращениям с образованием ПП-наночастиц (НЧ) или же способность ПП-материалов индуцировать фотокаталитические процессы, в результате которых формируются бинарные ПП или наногетероструктуры металл — ПП [1]. Эти методы позволяют гибко управлять свойствами образующихся продуктов, в частности размером и оптическими характеристиками ПП НЧ, а в случае ПП-наногетероструктур — получать более активные, чем при использовании традиционных подходов, фотокатализаторы редокс-превращений. Так, нами было установлено [2], что при фотокаталитическом восстановлении серы этанолом в присутствии солей Cd^{II} , Pb^{II} или Cu^{II} на поверхности нанокристаллических пленок TiO_2 образуются наногетероструктуры TiO_2/CdS , TiO_2/PbS и $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{S}$. На основании данных атомно-силовой микроскопии было показа-

но, что сульфид кадмия осаждается в виде наностержней длиной до 70—80 нм, ориентированных нормально к поверхности пленки TiO_2 и состоящих из отдельных частиц CdS диаметром 5—6 нм. Было высказано предположение, что такие наногетероструктуры благодаря анизотропии формы и связанного с ней направленного движения фотогенерированных зарядов могут обладать повышенной фотохимической активностью, по сравнению с наноконкомпозитами TiO_2/CdS , синтезированными традиционным осаждением, в которых сульфид кадмия образует на поверхности TiO_2 сплошной слой, состоящий из НЧ CdS размером больше 15—20 нм [2].

Представленные в настоящей работе результаты изучения фотохимических свойств наноконкомпозитов TiO_2/CdS в условиях лазерного импульсного фотолиза показывают справедливость высказанного предположения. Показано, что пространственное разделение фотогенерированных электронов и дырок между компонентами наноструктур TiO_2/CdS , полученных фотокаталитически, происходит во много раз

более эффективно, а их рекомбинация — гораздо медленнее, чем в аналогичных по составу наноструктурах, полученных осаждением сульфида кадмия из растворов ацетата кадмия и тиомочевины.

Экспериментальная часть

В работе использовали серу, триблоксополимер Pluronic 123, тетраизопропоксид Ti^{IV} (ТИПТ), $Cd(CH_3COO)_2$, $SC(NH_2)_2$, ацетилацетон производства «Aldrich» и пищевую сахарозу.

Нанокристаллические пленки диоксида титана на стекле получали при вытягивании подложек из коллоидного раствора TiO_2 , полученного кислотным гидролизом ТИПТ в присутствии ацетилацетона и порообразующего агента — Pluronic 123 [2]. Эту процедуру повторяли 6 раз, после чего пленки высушивали и прокаливали на воздухе при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Химическое осаждение CdS осуществляли при выдерживании пленок TiO_2 в щелочном растворе, содержащем $Cd(CH_3COO)_2$ и $SC(NH_2)_2$, при $80\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 7—10 мин. Фотокаталитическое осаждение CdS проводили при облучении пленок TiO_2 , погруженных в раствор элементарной серы ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и $Cd(CH_3COO)_2$ в предварительно осушенном этаноле, в вакуумированном стеклянном реакторе светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000 при $\lambda = 310\text{--}370\text{ нм}$ и интенсивности $9 \cdot 10^{16}$ квант/с. Для нанесения сахарозы пленки погружали в 0,5 моль/л раствор пищевого сахара, извлекали и высушивали на воздухе.

Спектры поглощения пленок регистрировали на спектрофотометре HP «Agilent 8453». Эксперименты по наносекундному лазерному фотолизу проводили на автоматизированной установке, оборудованной импульсным неодимовым лазером с длиной волны 355 нм и длительностью импульса 5 нс [3]. Интенсивность лазерных импульсов и сканирующего источника (ртутной лампы) определяли при помощи системы производства «Gentec EO» (Канада) с монитором «Solo 2» и измерительными головками QE25SP-H-MB и PH100-SiUV соответственно.

Результаты и обсуждение

Импульсный фотолиз пленок TiO_2 . Длинноволновый край полосы поглощения нанокристаллических пленок TiO_2 расположен при 360—370 нм (рис. 1, а, кривая 1), поэтому облучение их лазерными импульсами с $\lambda = 355\text{ нм}$ должно приводить к межзонным электронным переходам и к генерации электронно-дырочных пар. В дифференциальных спектрах поглощения пленок TiO_2 наблюдается одна широкая полоса в области 670—710 нм с максимумом при $\lambda = 680\text{--}690\text{ нм}$ (см. вставку на рис. 1, а). Эта полоса соответствует достаточно долгоживу-

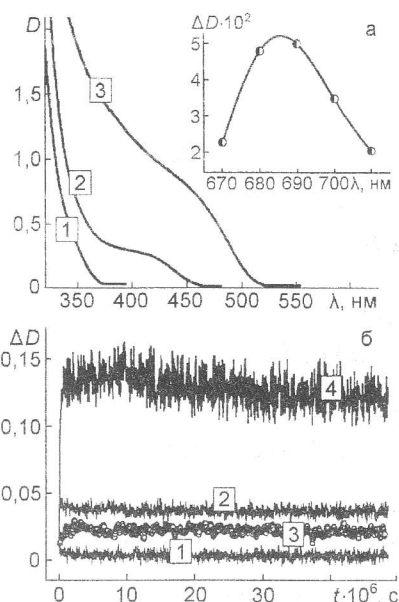
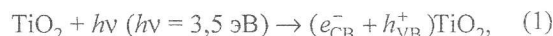


Рис. 1. а — Спектры поглощения нанокристаллической пленки TiO_2 (1), а также наногетероструктур TiO_2/CdS , полученных фотокаталитически (2) и химически (3) (вставка: нестационарный дифференциальный спектр поглощения пленки TiO_2 , полученный в условиях лазерного импульсного возбуждения при $\lambda = 355\text{ нм}$); б — кинетические кривые, описывающие динамику релаксации нестационарного поглощения пленок TiO_2/CdS , полученных химическим (1 и 2) и фотокаталитическим (3 и 4) осаждением сульфида кадмия (2 и 4 получены после нанесения сахарозы на поверхность пленок).

щему интермедиату, поскольку нестационарный сигнал не обнаруживает существенного угасания в первые сотни микросекунд после фотовозбуждения (рис. 1, б). Согласно [4, 5], такие сигналы возникают в результате захвата фотогенерированных электронов зоны проводимости (e_{CB}^-) ПП глубокими ловушками с образованием Ti^{III} :



Дырки валентной зоны (h_{VB}^+) также быстро захватываются ловушками (с которыми ассоциируют поверхностные гидроксид-анионы: $h_{VB}^+ + OH^- \rightarrow OH^\cdot$ или h_{tr}^+ [5]) или же вступают во взаимодействие с органическими соединениями, адсорбирующимися на поверхности пленки из атмосферы. Часть фотогенерированного заряда гибнет в рекомбинационных процессах, которые для TiO_2 носят преимущественно безызлучательный характер [5]:



где $h\nu_{PL}$ — квант фотолюминесценции; ΔH — теплота.

Установлено, что нанесение сахарозы на поверхность пленки приводит к увеличению интенсивности нестационарного сигнала в 2—3 раза, что может быть обусловлено появлением в этих условиях нового канала отвода фотогенерированных дырок в реакции с сахаром [6] и частичным угнетением процессов (3).

Импульсный фотолиз пленок TiO_2/CdS . Область $\lambda = 670—710$ нм. Край полосы поглощения сульфида кадмия, химически осажденного на поверхности нанокристаллической пленки TiO_2 , расположен при 510—520 нм (рис. 1, а, кривая 3), а интенсивность полосы (в частности, при $\lambda = 355$ нм), которая зависит от массы CdS, растет при повышении температуры и длительности осаждения. Как видно из рис. 1, а, оптическая плотность пленки, полученной при 80 °С, при 355 нм достигает 1,75, т. е. в нанокompозите TiO_2/CdS практически весь свет поглощается сульфидом кадмия. Как следует из рис. 1, б (кривая 1), при облучении таких наноструктур интенсивность нестационарного сигнала при 670—710 нм практически равна нулю. Из этого можно заключить, что эффективность пространственного разделения зарядов между компонентами рассматриваемой гетероструктуры TiO_2/CdS низка, несмотря на выгодные условия для фотопереноса электрона из зоны проводимости CdS (потенциал «дна» зоны проводимости $E_{CB} = -0,8$ В отн. нормального водородного электрода (НВЭ) [7]) в соответствующую зону TiO_2 ($E_{CB} = -0,3$ В отн. НВЭ при pH 7 [7]). Это может быть связано с неблагоприятными условиями переносу электрона на границе раздела двух фаз (при повышенных температурах в реакции между солями Cd^{II} и тиомочевинной, как правило, образуется более устойчивая гексагональная модификация CdS [8], в то время как НЧ TiO_2 , получаемые в рассматриваемых условиях, имеют кубическую структуру анатаза [9]), а также с высокими рекомбинационными потерями в CdS. На последнюю возможность указывает увеличение на порядок интенсивности нестационарного сигнала в присутствии сахарозы, которая может окисляться дырками валентной зоны CdS (ср. кривые 1 и 2 на рис. 1, б).

При облучении полученных фотокаталитически наногетероструктур TiO_2/CdS наблюдается качественно аналогичная ситуация (ср. кривые 1, 2 и 3, 4 на рис. 1, б), однако в этом случае в присутствии электронодонора — сахарозы интенсивность нестационарного поглощения более чем в 3 раза выше (ср. кривые 2 и 4 на рис. 1, б), чем для рассмотренных выше нанокompозитов TiO_2/CdS , полученных хими-

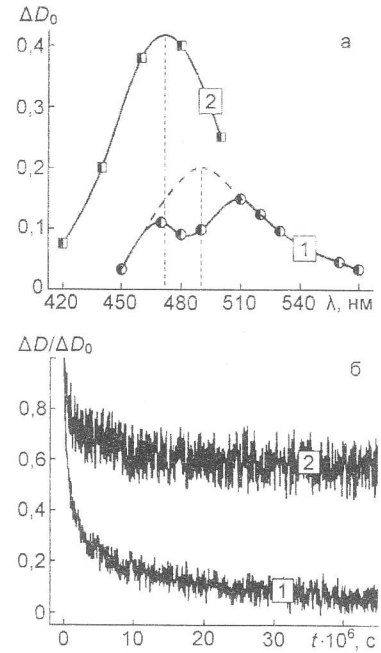
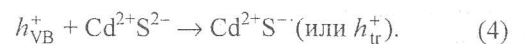


Рис. 2. а — Нестационарные дифференциальные спектры поглощения пленок TiO_2/CdS , полученных химическим (1) и фотокаталитическим (2) осаждением сульфида кадмия; б — нормированные кинетические кривые релаксации нестационарного сигнала, полученные для пленок TiO_2/CdS , синтезированных химически (1, $\lambda = 500$ нм) и фотокаталитически (2, $\lambda = 470$ нм).

ческим осаждением сульфида кадмия. После учета светопоглощения пленок при $\lambda = 355$ нм для CdS, осажденного разными способами (ср. кривые 2 и 3 на рис. 1, а), эта разница увеличивается еще втрое. Таким образом, можно заключить, что эффективность фотопереноса электрона от CdS к TiO_2 с образованием Ti^{III} в фотокаталитически полученном нанокompозите на порядок превышает эффективность этого процесса в наногетероструктуре TiO_2/CdS , синтезированной традиционным способом.

Импульсный фотолиз пленок TiO_2/CdS . Область $\lambda = 420—570$ нм. В отличие от исходных пленок TiO_2 , в нестационарных спектрах нанокompозитов TiO_2/CdS присутствует еще одна достаточно интенсивная полоса поглощения в области 420—570 нм с максимумом при 470—500 нм (рис. 2, а). Согласно [10, 11], эта полоса может быть отнесена к поглощению света адсорбированным на поверхности НЧ CdS анион-радикалом $S^{\cdot-}$, который образуется при захвате фотогенерированной дырки глубокой ловушкой (анионом S^{2-}):



В случае наноструктур TiO_2/CdS с химически осажденным сульфидом кадмия рассматриваемая полоса на первый взгляд кажется состоящей как минимум из двух спектральных компонент. Вместе с тем было установлено, что параметры кинетических кривых релаксации нестационарного сигнала при разных длинах волн (460, 490 и 520 нм) одинаковы и, следовательно, данный сигнал во всем диапазоне (420—570 нм) принадлежит одному интермедиату. Искажение формы полосы может быть вызвано наложением на нее отрицательного сигнала нестационарного обесцвечивания НЧ CdS, которое обусловлено накоплением частицами ПП избыточного отрицательного заряда [12—14]. Максимум полос нестационарного обесцвечивания расположен вблизи края полосы поглощения НЧ CdS в стационарных спектрах и для рассматриваемой наногетероструктуры TiO_2/CdS он должен приходиться на $\lambda = 480\text{—}500$ нм, что соответствует области искажения полосы поглощения анион-радикала $\text{S}^{\cdot-}$ (рис. 2, а, кривая 1). Присутствие этого сигнала может служить признаком того, что вследствие низкой эффективности переноса на НЧ TiO_2 фотогенерированные электроны не покидают НЧ CdS (что может рассматриваться как признак их локализации в глубоких ловушках) и, следовательно, потенциально могут вступать во взаимодействие с анион-радикалами серы. Реконструируя форму полосы поглощения $\text{S}^{\cdot-}$ (рис. 2, а, штриховая кривая), можно показать, что ее максимум должен быть расположен при $\lambda = 485\text{—}490$ нм.

В случае фотокаталитически сформированных наноструктур TiO_2/CdS интенсивность нестационарного сигнала, принадлежащего анион-радикалу $\text{S}^{\cdot-}$, возрастает более чем в 2 раза, а ее максимум смещается к $\lambda = 465$ нм. Первое из этих наблюдений согласуется с возрастанием интенсивности сигнала Ti^{III} при 670—710 нм, второе — с известным фактом коротковолнового смещения максимума полосы поглощения $\text{S}^{\cdot-}$ при уменьшении размера НЧ CdS [10, 11].

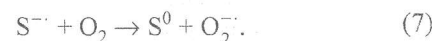
Оказалось также, что динамика релаксации нестационарного поглощения анион-радикала серы для химически и фотокаталитически полученных наноструктур TiO_2/CdS совершенно различна (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2, б). Кинетические кривые, приведенные на рис. 2, б, имеют сложную форму, которую не удастся описать кинетическими зависимостями первого или второго порядков, что, по-видимому, связано с протеканием нескольких параллельных реакций с участием анион-радикалов $\text{S}^{\cdot-}$, а также наличием распределения НЧ CdS по размеру. Как видно из рис. 2, б (кривая 1), для химически осажденных НЧ CdS характерно резкое снижение оптической плотности нестационарного поглощения в первые 3—5 мкс после фотоимпульса, за которым следует более

медленная релаксация сигнала практически до нуля (при $t > 50$ мкс). В то же время в случае фотокаталитически полученных наноконкомпозитов TiO_2/CdS (рис. 2, б, кривая 2) кинетические кривые расходования $\text{S}^{\cdot-}$ фактически не содержат быстрого компонента, а расходование интермедиата в целом происходит значительно медленнее, причем более половины анион-радикалов не вступают в реакции и по истечении 50—100 мкс после возбуждающего импульса. Учитывая обоснованное выше предположение о возможности присутствия после фотоимпульса на химически сформированных НЧ CdS избытка электронов, можно полагать, что рассматриваемые различия в скорости расходования анион-радикалов $\text{S}^{\cdot-}$ обусловлены протеканием процесса их восстановления электронами:



Этот процесс заторможен в случае фотокаталитически полученных наногетероструктур TiO_2/CdS вследствие эффективного отвода электронов от НЧ CdS на НЧ диоксида титана. Формально процесс (5) отвечает рекомбинации электрона и дырки, захваченных глубокими ловушками. Для НЧ CdS рекомбинация с участием свободных зарядов, как правило, полностью завершается за 1—10 наносекунд [11], однако в случае захвата одного из участников глубокой ловушкой может продлиться 200—300 и более наносекунд [11, 14]. Естественно предположить, что при захвате обоих участников процесса глубокими ловушками, этот процесс может стать на 1—2 порядка более медленным, что отвечает рассматриваемому в работе временному диапазону.

Альтернативными путями расходования анион-радикалов $\text{S}^{\cdot-}$ могут служить их рекомбинация (6) и взаимодействие с кислородом (7):



Благодаря существенным различиям в размере НЧ CdS и морфологии поверхности наногетероструктур TiO_2/CdS , полученных химическим и фотокаталитическим осаждением сульфида кадмия, скорость происходящих в них процессов (6) и (7) также может быть различной.

Таким образом, выполнено исследование свойств наногетероструктур TiO_2/CdS , полученных химическим и фотокаталитическим осаждением НЧ CdS на поверхность нанокристаллических пленок TiO_2 , в условиях лазерного импульсного фотолиза. Показа-

но, что в случае фотокаталитически сформированных наноконструктов TiO_2/CdS может быть достигнуто на порядок более эффективное пространственное разделение фотогенерированных зарядов между участниками композита и образование первичных интермедиатов фотохимических превращений — катионов Ti^{III} в НЧ TiO_2 и анион-радикалов $\text{S}^{\cdot-}$ в НЧ CdS , что является необходимой предпосылкой высокой производительности фотокаталитических систем на их основе. Сравнительное изучение фотокаталитических свойств наноструктур TiO_2/CdS обоих типов станет предметом отдельного сообщения.

Работа выполнена в рамках программы совместных исследований НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 08-03-90425-Укр), а также при поддержке грантов РФФИ 08-03-00313, 08-03-90102-Мол, 07-02-91016-АФ, 09-03-00330.

Литература

1. Стрюк А. Л., Швалагин В. В., Раевская А. Е. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2008. — 44, № 4. — С. 199—220. — [Theor. and Experim. Chem. — 2008. — 44, № 4. — P. 205—231.]
2. Zhukowskii M. A., Stroyuk A. L., Shvalagin V. V. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2009, in press.
3. Maliarik M., Plyusnin V. F., Grivin V. P. et al. // J. Phys. Chem. A. — 2008. — 112, N 26. — P. 5786—5793.
4. Bahnemann D., Henglein A., Lillie J., Spanhel L. // J. Phys. Chem. — 1984. — 88, N 4. — P. 709—711.
5. Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R., Pelizzetti E. // Ibid. — 1995. — 99, N 45. — P. 16655—16661.
6. Wey Yang Teoh, Mädler L., Beydoun D. et al. // Chem. Eng. Sci. — 2005. — 60. — P. 5852—5861.
7. Duonghong D., Ramsden J., Gratzel M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1982. — 104. — P. 2977—2985.
8. Bessekhoud Y., Chaoui N., Trzpit M. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2006. — 183. — P. 218—224.
9. Liu Y., Wang X., Yang F. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2008. — 114. — P. 431—439.
10. Kamat P. V., Dimitrijević N. M., Fessenden R. W. // J. Phys. Chem. — 1987. — 91, N 2. — P. 396—401.
11. Rajh T., Micić O. I., Lawless D., Serpone N. // Ibid. — 1992. — 96, N 11. — P. 4633—4641.
12. Liu C., Bard A. J. // Ibid. — 1989. — 93. — P. 3232—3237.
13. Bavykin D. V., Savinov E. N., Parmon V. N. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2000. — 130. — P. 57—61.
14. Стрюк А. Л., Джаган В. Н., Кучмий С. Я. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2007. — 43, № 5. — С. 275—281. — [Theor. and Experim. Chem. — 2007. — 43, N 5. — P. 297—305.]

Поступила в редакцию 18 марта 2009 г.
В окончательном варианте 27 апреля 2009 г.

Вплив способу одержання плівкових наногетероструктур TiO_2/CdS на ефективність фотоіндукованого розділення зарядів

О. Л. Стрюк¹, С. Я. Кучмий¹, М. А. Жуковський², Н. П. Смирнова²,
Є. М. Глебов³, В. П. Гривін³, В. Ф. Плюснін³

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

² Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна. E-mail: smirnat@i.com

³ Інститут хімічної кінетики і горіння СО РАН
ул. Інститутська, 3, Новосибірськ 630090, Російська Федерація. E-mail: plusnin@kinetics.nsc.ru

Досліджено властивості наногетероструктур TiO_2/CdS , одержаних хімічним та фотокаталітичним осадженням наночастинок CdS на поверхню нанокристалічних плівок TiO_2 , в умовах лазерного імпульсного фотолізу. Показано, що у випадку фотокаталітично сформованих наноконструктивів TiO_2/CdS досягається на порядок ефективніше просторове розділення фотогенерованих зарядів між компонентами гетероструктури з утворенням інтермедиатів фотохімічних перетворень — центрів Ti^{III} в наночастинках TiO_2 та аніон-радикалів $\text{S}^{\cdot-}$ в наночастинках CdS .

Ключові слова: напівпровідникові наноконструкти, фотохімічний синтез, тонкі плівки, лазерний імпульсний фотоліз, CdS , TiO_2 .

Effect of Film TiO₂/CdS Nanoheterostructure Preparation Method on the Efficiency of Photoinduced Charge Separation

*A. L. Stroyuk*¹, *S. Ya. Kuchmy*¹, *M. A. Zhukovskiy*², *N. P. Smirnova*²,
*E. M. Glebov*³, *V. P. Grivin*³, *V. F. Plyusnin*³

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 O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Generala Naumova, 17, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: smirnat@i.com

³ Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
Ul. Institutskaya, 3, Novosibirsk 630090, Russian Federation. E-mail: plyusnin@kinetics.nsc.ru.

The characteristics of the TiO₂/CdS nanoheterostructures synthesized via the chemical and photocatalytic deposition of CdS nanoparticles onto the surface of nanocrystalline TiO₂ films was studied at the laser flash photolysis. It was shown that in the case of photocatalytically produced TiO₂/CdS nanocomposites of an order more efficient spatial separation of the photogenerated charge carriers between the components of the heterostructure is achieved that leads to formation of the intermediates of photochemical reactions – the Ti^{III} centres in TiO₂ nanoparticles and S^{-•} anion-radicals in CdS nanoparticles.

Key words: semiconductor nanocomposites, photochemical synthesis, thin films, laser impulse photolysis, CdS, TiO₂.