Оптический журнал

Оптическое материаловедение и технология

УДК 535.3; 535.37; 538.975

Влияние фотонной обработки тонких плёнок рутила с квантовыми точками сульфида кадмия на формирование условий для разделения неравновесных носителей заряда

- © 2020 г. С. Б. Кущев*, доктор физ.-мат. наук; А. Н. Латышев**, доктор физ.-мат. наук; Л. Ю. Леонова**, канд. физ.-мат. наук; Е. В. Попова**, аспирант; О. В. Овчинников**, доктор физ.-мат. наук;
 - С. М. Смирнов**, канд. физ.-мат. наук

*Воронежский государственный технический университет (ВГТУ), Воронеж **Воронежский государственный университет, Воронеж E-mail: elina.vacheslavovna@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2019

DOI:10.17586/1023-5086-2020-87-02-69-75

Проведён синтез гетероструктуры TiO₂/KTCdS путём нанесения предварительно приготовленных квантовых точек сульфида кадмия на микрокристаллические плёнки рутила. Проведены исследования их спектров поглощения и люминесценции. Показано, что после фотонной обработки мощными световыми потоками ксеноновых импульсных ламп в гетероструктуре TiO₂/KTCdS формируются условия, необходимые для разделения неравновесных носителей заряда.

Ключевые слова: диоксид титана, рутил, нанокристаллические плёнки, коллоидные квантовые точки, сульфид кадмия, гетеросистема, оптические спектры поглощения, размерный эффект, люминесценция.

Коды OCIS: 300.6170, 310.6860, 160.4236, 160.6000.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности работы фотокатализаторов и преобразователей солнечной энергии, в которых применяются широкозонные кристаллические вещества, часто достигается сенсибилизацией к видимому спектральному диапазону полупроводниковыми квантовыми точками (КТ), спектр поглощения которых зависит от их размера (квантоворазмерный эффект) [1]. Так, в частности, для диоксида титана используются КТ CdS [2, 3]. В этом случае невозбуждённые и возбуждённые энергетические состояния КТ оказываются соответственно выше потолка и дна зоны проводимости диоксида титана [2, 4]. Это значит, что при фотовозбуждении, например, КТ CdS электроны будут переходить в TiO₂, а дырки оставаться в квантовых точках. При фотовозбуждении TiO₂ носители заряда также разделяются, поскольку в этом случае свободные дырки перемещаются в КТ CdS, а электроны остаются в диоксиде титана.

Это обстоятельство является крайне важным для работы указанных устройств. Однако кристаллические решётки и другие параметры основного материала и КТ сенсибилизатора могут сильно отличаться, как это имеет место для диоксида титана и сульфида кадмия. На границе между ними не может быть создан идеальный гетеропереход [5] и возможно наличие разного рода дефектов, включая примеси [6], препятствующие эффективному пространственному разделению зарядов. Такого рода осложнения следует ожидать в случае сенсибилизации путём химического осаждения или нанесения КТ из водной суспензии. В то же время известно, что облучение мощными короткими световыми импульсами твёрдофазных систем приводит к таким структурным и фазовым превращениям, которые недостижимы при обычном температурном нагреве [7]. Это происходит благодаря значительному превышению так называемой эффективной температуры облучаемых объектов по сравнению с равновесной, что значительно ускоряет перестройку кристаллической структуры. Такая обработка может существенно изменить условия на границе между осаждёнными КТ и широкозонным кристаллическим веществом.

В данной работе на примере тонких плёнок диоксида титана в фазе рутила с осаждёнными на них из водной суспензии КТ CdS исследовалось влияние фотонной обработки (ФО) мощными короткими световыми импульсами на формирование границы между этими компонентами.

В результате разделения носителей заряда, вообще говоря, должна ослабляться интенсивность люминесценции [3, 8]. Следовательно, по поведению полос люминесценции до и после ФО можно судить об эффективности влияния такой обработки на свойства исследуемой гетероструктуры TiO₂/KTCdS. Поэтому в основу эксперимента был положен люминесцентный метод исследования.

Спектр люминесценции диоксида титана в фазе рутила, измеренный при температуре 77 К при возбуждении излучением с длиной волны 337 нм, состоит из сравнительно слабой и широкой полосы в диапазоне 430–690 нм и интенсивной полосы при 820–850 нм [9]. В работе [10] показано, что за эти полосы ответственны разные центры. Так, излучению в видимой области соответствуют кислородные вакансии, а в ближней инфракрасной межузельные ионы титана, что не противоречит недавней работе [11]. Не все полосы могут одинаково возбуждаться тем или иным излучением. Например, при возбуждении излучением с длиной волны 390 нм в спектре люминесценции TiO₂ остаётся лишь одна полоса при 850 нм [12].

Спектр фотолюминесценции КТ CdS помимо достаточно узкой полосы около 500 нм, соответствующей основному экситонному переходу, имеет свечение рекомбинационного характера в довольно широкой полосе с максимумом вблизи 700–720 нм [13], за которую ответственны собственные дефекты (межузельные ионы кадмия и вакансии кадмия и серы) [14]. В работе [15] показано, что эта полоса превалирует в спектре, если синтез КТ проводится в желатиновой матрице.

Указанные особенности возбуждения и положения полос люминесценции рутила и КТ CdS были учтены нами при интерпретации полученных результатов.

МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы $TiO_2/KTCdS$ синтезировали следующим способом. Сначала получали нанокристаллические плёнки диоксида титана. Для этого методом электронно-лучевого испарения и конденсации на поверхности подложки фторфлогопита формировали плёнку титана [16], которую оксидировали на воздухе в печи резистивного нагрева при температурах 673–1273 К в течение 60 мин. Такой приём обеспечивал формирование слоёв TiO₂ толщиной 0,8 мкм. Синтез коллоидных КТ CdS осуществляли в условиях покапельного сливания водных растворов CdBr₂ и Na₂S в водный раствор щелочной инертной фотографической желатины при постоянном перемешивании реакционной смеси при температуре 313 К [17]. Желатина играла роль стабилизатора КТ. На протяжении синтеза контролировали величину показателя рН = 7. Рост КТ останавливали обрыванием химического процесса за счёт прекращения поступления растворов реагирующих солей в область реакции. Далее КТ CdS освобождали из желатины в растворе панкреатина. При этом для ограничения агрегации освобождённых КТ использовали ультразвуковую обработку. Затем полученную водную суспензию КТ CdS наносили на поверхность подложки фторфлогопита или на плёнку диоксида титана. При этом в последнем случае были приняты меры для того, чтобы количество квантовых точек не превышало величины, необходимой для монослоя. Образцы высушивали при температуре 300 К и помещали в камеру установки УОЛП-1М, в которой их подвергали фотонной обработке излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (спектральный диапазон — 0,2-1,2 мкм) на воздухе в течение 2 с. За время экспонирования в месте расположения образца энергия излучения, падающего на площадь в один квадратный сантиметр, составляла 230 Дж.

Ориентацию и субструктуру плёнок рутила исследовали методами дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах ЭМВ-100БР (измерения выполнены в ВГТУ) и Теспаі G2 20F S-T (FEI) (измерения выполнены в Центре НСМН БелГУ). Исследование КТ CdS проводили на электронном микроскопе Libra CarlZeiss 120 и рентгеновском дифрактометре Thermo ARLX'TRA в ЦКПНО ФГБОУ ВО «ВГУ» (Центре коллективного пользования научным оборудованием федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет»). Исследования самой гетеросистемы осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB Omega Московском государственном университете (в им. М.В. Ломоносова).

Спектры пропускания образцов в видимой и ближней ультрафиолетовой (УФ) области измеряли на однолучевом спектрофотометре USB2000+ (OceanOptics, USA). Люминесценция образцов исследовалась при температуре 77 К, для чего образцы помещались в оптический криостат. Возбуждение осуществлялось излучением 337 нм и 365 нм. Измерение спектров люминесценции проводили в спектральной области 400-900 нм на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе, состоящем из дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Россия), к выходной щели которого был подключен ФЭУ R928P с источником питания C4900-51 (Hamamatsu, Япония), работающий в режиме счёта фотонов. Управление осуществляли с помощью компьютера через блок сопряжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура TiO₂/KTCdS и KT CdS

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображение, электронограмма и спектр характеристического рентгеновского излучения плёнок TiO₂/KTCdS. Анализ электронограмм показал, что все отражения отвечают рутилу. Дифракционный контраст ПЭМизображения (рис. 1а) выявляет блочную субструктуру с размерами блоков до 100 нм и размером зёрен — около 20 нм. Спектр характеристического рентгеновского излучения исследуемых образцов указывает на наличие кроме атомов титана и кислорода небольшого количества атомов Cd и S. Пики, соответствующие меди, проявляются как артефакт от предметной сетки. Из анализа относительной интенсивности пиков следует, что содержание Cd и S в исследуемом участке образца не превышает 1 ат.%. По-видимому, по этой причине на электронограмме отсутствуют рефлексы, соответствующие фазе CdS. Приводимые ниже данные о спектральных свойствах синтезированных образцов подтверждают наличие фазы CdS на поверхности плёнок рутила.

На рис. 2а представлено ПЭМ-изображение коллоидных КТ CdS. Распределение их по размеру относительно широкое, с максимумами в области 3,25 нм (рис. 2в). Причём, после их освобождения от желатины средний размер увеличивается и становится равным 3,75 нм (рис. 2г). На рис. 26 приведена рентгеновская дифрактограмма этих КТ, из которой следует, что их структура соответствует кубической кристаллической решётке CdS (пространственная группа F43m, база данных JCPDS 10-0454).

71

Оптические свойства квантовых точек CdS

Для выявления влияния фотонной обработки на квантовые точки CdS сначала исследовались их спектры поглощения и люминесценции до и после такой обработки. На рис. З приведены спектры поглощения (кривые 1 и 2) и люминесценции (кривые 3-6) KT CdS до (кривые 1, 3 и 4) и после (кривые 2, 5 и 6) фотонной обработки. Кривые 4 и 6 соответствуют возбуждению излучением с длинами волн 337 нм, а кривые 3 и 5 – 365 нм.

Спектры поглощения (кривые 1 и 2) являются типичными спектрами квантовых точек, имеющие вблизи длинноволнового края максимумы при 410 нм и 440 нм, соответствующие первому разрешённому переходу в КТ CdS [1]. Положение максимумов относительно друг друга указывает на то, что после ФО размер КТ CdS незначительно увеличивается. Действительно, оценка этого размера с учётом среднего размера наносимых на плёнку TiO₂ частиц (около 3,75 нм) и зависимости между значением края поглощения и размером КТ, приведённую в работе [1], даёт значение 3,83 нм. Увеличение среднего размера КТ в результате ФО происходит, по-видимому, благодаря разрушению наиболее мелких частиц. Поскольку кривая 2 проходит ниже кривой 1, можно считать, что общее количество квантовых точек несколько уменьшается.

Спектры люминесценции КТ CdS до ФО при возбуждении излучением 337 нм и 365 нм имели



Рис. 1. Структурные свойства гетероструктуры TiO₂/KTCdS. ПЭМ изображение (а), микроэлектронограмма (б) и энергетический спектр характеристического рентгеновского излучения гетероструктуры TiO₂/KTCdS (в).



Рис. 2. Структурные свойства КТ CdS. Электронная фотография (а), рентгеновская дифрактограмма (б), распределение по размеру коллоидных КТ CdS в желатине (в) и распределение по размеру КТ CdS, освобождённых от желатины (г).



Рис. 3. Спектры поглощения квантовых точек CdS до и после ФО (кривые 1 и 2, соответственно) и люминесценции при 77 К до (кривые 3 и 4) и после (кривые 5 и 6) фотонной обработки. Кривые 4 и 6 соответствуют возбуждению излучением 337 нм, кривые 3 и 5 — 365 нм.

достаточно интенсивные полосы с максимумами вблизи 700 нм, что хорошо согласуется с результатами работ [14, 15]. После ФО максимумы этих полос смещаются к 720 нм. Это соответствует увеличению среднего размера квантовых точек [13].

Таким образом, проводимая в данной работе фотонная обработка существенным образом не изменяет свойства КТ CdS. При этом лишь незначительно увеличивается средний их размер, что приводит к некоторому смещению в длинноволновую сторону максимума поглощения, соответствующего первому оптическому переходу в КТ CdS, и полосы люминесценции, связанной с их собственными дефектами.

Оптические свойства гетероструктуры TiO₂/KTCdS

На рис. 4 представлены спектры поглощения (кривая 1) и люминесценции плёнок TiO_2 (кривые 4 и 7). Положение края полосы поглощения и наличие полос люминесценции в диапазоне 430–690 нм и при 850 нм соответствуют приведённым выше литературным данным. Кривые 2 и 3 были получены вычитанием ординат кривых спектров поглощения образцов $TiO_2/KTCdS$ до и после ΦO , соответственно, и плёнки TiO_2 . По сути эти кривые являются спектрами поглощения KT CdS, адсорбированных на микрокристаллах диоксида титана плёнки. Остальные кривые являются спектрами люминесценции образцов $TiO_2/KTCdS$ до и после обработки при возбуждении излучением разных длин волн.

Наличие поглощения образцов $TiO_2/KTCdS$ в диапазоне 400–500 нм, где диоксид титана в фазе рутила не поглощает, указывает на присутствие сульфида кадмия в образцах в виде КТ как до, так и после ФО. Кривые 2 и 3 имеют максимумы при 420 нм и 440 нм, соответствующие первому разрешённому переходу КТ [1]. Наличие этих мак-



Рис. 4. Спектры поглощения и люминесценции пленки TiO₂ и гетероструктуры TiO₂/KTCdS до и после ФО. (а) Спектры поглощения плёнки TiO₂ (кривая 1) и KT CdS, нанесённых на плёнку, до (кривая 2) и после ФО (кривая 3). (б) Спектры люминесценции при 77 К плёнки TiO₂ (кривые 4 и 7) и гетероструктуры TiO₂/KTCdS до (кривые 5 и 8) и после фотонной обработки (кривые 6 и 9). Кривые 4–6 получены при возбуждении излучением с длиной волны 337 нм, а кривые 7–9 при — 365 нм.

симумов указывает на то, что осаждение КТ CdS на плёнку диоксида титана заметно не влияет на их свойства. Положение максимумов относительно друг друга как и в случае кривых 1 и 2 рис. 3 указывает на то, что после ФО размер КТ CdS, нанесённых на плёнку TiO_2 , незначительно увеличивается. Следует отметить, что кривая 3 проходит выше кривой 2 из-за увеличения рассеяния света исследуемыми образцами после ФО.

Спектры люминесценции возбуждались излучением с длинами волн 337 нм и 365 нм. В первом случае возбуждение люминесценции плёнок TiO_2 происходит во всём спектральном диапазоне (кривая 4). Возбуждаются обе полосы как в видимой области спектра (максимум при 590 нм), так в ближней инфракрасной области при 850 нм. При этом свечение в ближней инфракрасной области значительно сильнее. А во втором случае спектр люминесценции TiO_2 имеет лишь полосу в ближней инфракрасной области (кривая 7). Это подтверждает сказанное выше относительно особенностей возбуждения различных полос.

После нанесения квантовых точек CdS на плёнку ${\rm TiO}_2$ спектр люминесценции до Φ O, возбуждаемый излучением с длиной волны 337 нм, резко меняется (кривая 5). Значительно уменьшается интенсивность полосы диоксида титана в ближней инфракрасной области. В видимой области спектра максимум полосы смещается к 615 нм. Можно предположить, что уменьшаются по интенсивности все полосы ${\rm TiO}_2$. Ослабление полос рутила может происходить из-за поглощения возбуждаемого люминесценцию излучения слоем

квантовых точек. Из рис. 4а следует, что оптическая плотность этого слоя в ультрафиолетовой части спектра не превышает значения 0,2. Это своответствует ослаблению только на 35-40%. Но интенсивность инфракрасной полосы уменьшается в десять раз. Поэтому следует считать возможным появление канала безызлучательного перехода, являющегося результатом нанесения на плёнку водной суспензии КТ CdS. В тоже время, излучение в видимой части спектра, по-видимому, в значительной мере связано с КТ CdS. Действительно, как указывалось выше, полоса люминесценции КТ CdS, имеющих размер 3,8 нм при возбуждении излучением с длиной волны 337 нм как раз попадает в этот диапазон. После ФО спектр люминесценции диоксида титана в значительной мере восстанавливается (кривая 6), что указывает на ослабление канала безызлучательного перехода. Форма кривой 6 в видимой области спектра повторяет форму кривой 4. Это указывает на отсутствие после ФО свечения КТ CdS. Поскольку из спектра поглощения образцов следует, что КТ CdS после ΦO присутствуют в образце (кривая 3), отсутствие их полосы люминесценции указывает на переход фотоэлектронов из квантовых точек к микрокристаллам диоксида титана плёнки. Другими словами, после ФО в гетероструктуре TiO₂/KTCdS происходит разделение неравновесных носителей заряда. Это подтверждается спектрами люминесценции образцов при возбуждении излучением с длиной волны 365 нм. Действительно, после нанесения КТ на плёнку диоксида титана появляется полоса с максимумом при 700 нм (кривая 8),

которая до их нанесения отсутствовала (кривая 7). Эта полоса совпадает с длинноволновой полосой КТ CdS. После ФО она полностью исчезает (кривая 9). При возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 365 нм полоса при 850 нм ведёт себя так же, как и в случае возбуждения излучением с длиной волны 337 нм: после нанесения квантовых точек она ослабляется, а после ФО в значительной мере восстанавливается. Важно отметить, что в обоих случаях степень восстановления практически одинакова.

Таким образом, нанесение на плёнку диоксида титана водной суспензии КТ CdS и последующая сушка образцов приводят к появлению люминесценции квантовых точек сульфида кадмия на фоне ослабления полос люминесценции рутила. Это свидетельствует об отсутствии контакта между КТ CdS и микрокристаллами плёнки TiO₂, необходимого для осуществления процесса разделения неравновесных носителей заряда. Основным результатом последующего ФО является исчезновение свечения КТ CdS. При этом в спектре образцов TiO₂/KTCdS поголощение квантовыми точками сохраняется, а полосы рутила в значительной степени восстанавливаются. Поэтому можно утверждать, что в результате такой обработки на границе между КТ CdS и микрокристаллами плёнки TiO₂ возникают условия, необходимые для разделения носителей заряда. Фотоэлектроны в КТ CdS перемещаются в энергетически более выгодные состояния зоны проводимости микрокристаллов плёнки диоксида титана, а дырки остаются в квантовых точках, делая рекомбинацию носителей невозможной. В то же время, в микрокристаллах диоксида титана увеличение концентрации неравновесных электронов увеличивает вероятность их рекомбинации с локализованными на центрах свечения дырками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты дают возможность сделать следующие основные выводы:

• нанесение КТ CdS на плёнки рутила приводит к ослаблению полос люминесценции самой плёнки и появлению полосы люминесценции и спектра поглощения квантовых точек;

• ΦO мощным световым потоком ксеноновых ламп в течение нескольких секунд образцов КТ CdS и TiO₂/KTCdS приводит к незначительному увеличению среднего размера квантовых точек и смещению их полосы поглощения в длинноволновую сторону;

• ФО приводит к частичному восстановлению интенсивности полос люминесценции рутила и исчезновению свечения КТ CdS;

• наблюдаемое поведение полос люминесценции и спектров поглощения указывает на влияние ФО на эффективность процесса разделения носителей заряда в синтезированных гетероструктурах TiO₂/KTCdS.

Авторы выражают благодарность академику Иевлеву В.М. за участие в обсуждении результатов и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Екимов А.И., Онущенко А.А. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 8. С. 337–340.
- 2. Baker D.R., Kamat P.V. Photosensitization of TiO_2 nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. \mathbb{N}_2 5. P. 805–811.
- 3. Li J., Hoffmann M.W.G., Shen H., Fabrega C., Prades J.D., Andreu T., Hernandez-Ramirezbc F., Mathur S. Enhanced photoelectrochemical activity of an excitonic staircase in CdS@TiO₂ and CdS@anatase@rutile TiO₂ heterostructures // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 38. P. 20472–20476.
- 4. Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y.-S., Hagfeld A., Guo J. Probing the optical property and electronic structure of TiO₂ nanomaterials for renewable energy applications // Chem. rev. 2014. V. 114. № 19. P. 9662–9707.
- 5. *Khlyap H*. Physics and technology of semiconductor thin film-based active elements and devices // Benthame-Books. 2018. 127 p.
- 6. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир, 1975. 432 с.
- 7. Иевлев В.М., Латышев А.Н., Ковнеристый Ю.К., Тураева Т.Л., Вавилова В.В., Овчинников О.В., Селиванов В.Н., Сербин О.В. Механизм фотонной активации твердофазных процессов // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 6. С. 455–461.
- 8. *Kamat P.V.* Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 18737–18753.
- 9. Иевлев В.М., Кущев С.Б., Латышев А.Н., Овчинников О.В., Леонова Л.Ю., Смирнов М.С., Синельников А.А., Возгорьков А.М., Ивкова М.А. Люминесценция тонких плёнок диоксида титана // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 141–149.
- 10. Santara B., Giri P.K., Imakita K., Fujii M. Evidence for Ti interstitial induced extended visible absorption and near infrared photoluminescence from undoped TiO₂ nanoribbons: an in situ photoluminescence study // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 44. P. 23402–23411.

75

- 11. Pallotti D.K., Passoni L., Maddalena P., Di Fonzo F., Lettieri S. Photoluminescence mechanisms in anatase and rutile TiO₂ // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 9011–9021.
- 12. Wang X., Feng Zh., Shi J., Jia G., Shen Sh., Zhou J., Li C. Trap states and carrier dynamics of TiO₂ studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 7083–7090.
- 13. Ekimov A.I., Kudryavtsev I.A., Ivanov M.G., Efros Al.L. Spectra and decay kinetics of radiative of recombination in CdS microcrystals // Journal of Luminescence. 1990. V. 46. P. 83–95.
- 14. Smyntyna V., Skobeeva V., Malushin N. The nature of emission centers in CdS nanocrystals // Radiation Measurements. 2007. V. 42. P. 693–696.
- 15. Smyntyna V., Semenenko B., Skobeeva V., Malushin N. Photoactivation of luminescence in CdS nanocrystals // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 355–359.
- 16. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Синельников А.А., Солдатенко С.А. Ориентация и субструктура хемоэпитаксиальных пленок рутила // Материаловедение. 2010. № 7. С. 2–7.
- 17. Korolev N.V., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Shatskikh T.S. Energy structure and absorption spectra of colloidal CdS nanocrystals in gelatin matrix // Physica E: low-dimensional systems and nanostructures. 2015. V. 68. P. 159–163.