



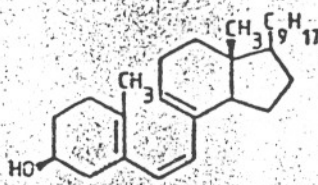
Gesellschaft
Deutscher Chemiker

38

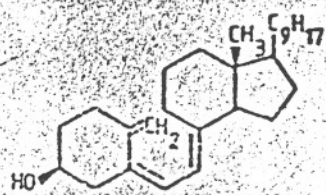
Fachgruppe Photochemie



$h\nu$



Δ



Handwritten scribble

Würzburg

18. bis 20. November 1987



Photolumineszenz, Stabilität oberflächenmodifizierter Teilchen und Photoreaktionen in Sandwichkolloiden

L.Spanhel, H.Weller, A.Fojtik, A.Henglein

Hahn-Meitner-Institut, Bereich Strahlenchemie
Glienicke Str. 100, 1000 Berlin 39

1. Einleitung

Kolloidale Halbleiter stellen das einfachste Beispiel eines photoaktiven Materials hoher spezifischer Oberfläche dar, und sind somit ein bequemes Arbeitsmittel zum Studium von lichtinduzierten Grenzflächenprozessen. Es wird berichtet, wie sich durch chemische Oberflächenveränderung ein strahlender Zerfall der Elektronen-Loch Paare in angeregtem Halbleiterteilchen erzwingen läßt. Die daraus resultierende starke Leuchtkraft der Teilchen (Quantenausbeuten oberhalb von 50%) ermöglicht, im Rahmen der stationären UV/vis - und Fluoreszenzspektroskopie das photophysikalisch-chemische Verhalten der Ladungsträger zu studieren. Eine Aktivierung der Kantenemission in CdS Kolloiden erlaubt zusätzlich eine Abschätzung der mittleren Teilchengröße auf ± 1 nm (aus der Lage des Maximums) und der Teilchengrößenverteilung (aus der Form der Bande). Die Photolumineszenz in oberflächenmodifizierten CdS bzw. Cd_3P_2 Teilchen kann durch Kontaktierung mit anderen geeigneten Halbleiterteilchen wie TiO_2 bzw. ZnO ($E_g = 3,2$ eV) fast vollständig gelöscht werden. In derart vorliegenden Sandwichkolloiden können durch sichtbares Licht induzierte Heteroübergänge stattfinden, wobei die Lebensdauer der Ladungsträger zusätzlich ansteigt und dadurch ihre photokatalytische Bereitschaft erhöht wird.

2. Ergebnisse und Diskussion

Makrokristallines Cadmiumphosphid ist eine schwarze halbleitende Substanz mit sehr kleinen Bandlücke $E_g = 0,5$ eV. Die Teilchengrößenabhängigkeit des spektroskopischen Verhaltens erlaubt, in Kolloiden mit extrem kleinen Teilchen hypsochrome Spektrenverschiebungen von einigen Elektronenvolt zu erzielen. Es ist möglich, stark lumineszierende Cd_3P_2 Teilchen unterschiedlicher Größe herzustellen und damit gezielt die Leuchtfarbe zwischen dunkelrot und gelbgrün ändern zu können. Die Bandlücke in makrokristallinem CdS liegt bei 2,4 eV. Hier ist eine Variation der Leuchtfarben zwischen gelborange und blaugrün möglich. Eine starke Leuchtkraft ist nur dann erzielbar, wenn eine Deprotonierung der SH- bzw. PH_x -Gruppen und eine Entfernung der H_2O -Moleküle von der Teilchenoberfläche durchgeführt wird. Durch Zugabe von Methanol oder eine Herstellung von Cadmiumhydroxid direkt an der Teilchenoberfläche können die Zentren der thermischen Desaktivierung nahezu vollständig blockiert werden. Mit der letztgenannten Methode wird im Falle des CdS gleichzeitig eine enorme Photokorrosionsstabilität der Teilchen erreicht, vergleichbar mit der der herkömmlichen organischen Fluoreszenzfarbstoffe.

Die Photolumineszenzspektren der meisten Kolloide sind sehr breit und gegenüber der Absorptionsbandkante stark bathochrom verschoben. Die Ursache hierfür ist eine breite Teilchengrößenverteilung und somit eine breite

Zustandsdichte der strahlenden Übergänge. Durch geeignete Wahl der Fällungsbedingungen erhält man CdS Kolloide mit relativ engen Größenverteilung, deren Emissionsbande sehr schmal ist und ihr Maximum am Wendepunkt des dazugehörigen Absorptionsausläufers liegt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen ermöglichen eine Zuordnung des mittleren Teilchendurchmessers zur jeweiligen Lage der Kantenemission. In grünleuchtenden Kolloiden ($\lambda_{\max}=505$ nm) dominieren Teilchengrößen mit $d = 6$ nm. Die türkisleuchtenden Teilchen ($\lambda_{\max}=480$ nm) mit $d = 5$ nm sind etwa gleich groß wie das Exziton in makrokristallinem CdS.

Teilchen mit $d = 4$ nm leuchten intensiv blau ($\lambda_{\max} = 460$ nm). Ein Kolloidgemisch bestehend aus allen genannten Teilchengrößen emittiert ein weißes Licht.

Eine violette Kantenemission ($\lambda_{\max} = 440$ nm) beobachtet man in oberflächenmodifizierten $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{S}$ Co-Kolloiden. Durch eine Silberdotierung des CdS lassen sich ebenfalls die gelborangen bzw. roten Leuchtzentren aktivieren.

Die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger steigt infolge der Oberflächenveränderung auf einige hundert Nanosekunden. Eine räumliche Trennung der Ladungsträger und eine gleichzeitige Lumineszenzlöschung in grünleuchtendem CdS läßt sich durch das Abfangen der Leitungsbandelektronen mittels im Kontakt stehenden TiO_2 -Teilchens erreichen. Bei diesem Heteroübergang wird das Leitungsbandelektron vom CdS in das Leitungsband des TiO_2 übertragen, das positive Loch verbleibt aus energetischen Gründen im CdS. Bei Anwesenheit von Methanol als Lochfänger und des Methylviologendikations als Elektronenfänger macht sich die zunehmende Emissionslöschung seitens hinzugefügten TiO_2 Kolloids in steigender Quantenausbeute der Radikalkationbildung bemerkbar. TiO_2 wirkt hier als ein Zwischenspeicher für die Elektronen und ist bei Abwesenheit eines Lochfängers instand, die photoanodische Auflösung der sonst stabilen CdS Teilchen zu katalysieren.

Als Löscher der Photolumineszenz in Cd_3P_2 dient das ZnO. In diesem Sandwichkolloid, das Methanol enthält, kann die Elektronenspeicherung in ZnO direkt UV/vis- spektroskopisch verfolgt werden. Aus den strahlenchemischen und photochemischen Untersuchungen an reinem ZnO Kolloid ist bekannt, daß bereits bei Anwesenheit eines Elektrons am Teilchen die Struktur der elektronischen Zustände stark beeinflußt werden kann. Dies führt zur hypsochromen Verschiebung des optischen Absorptionsspektrums. Mit fallender Cd_3P_2 - Teilchengröße in Sandwich findet das Ausbleichen nahe der Absorptionskante auf der ZnO Seite mit steigender Bestrahlungsdauer verstärkt statt. Aufgrund des vorhandenen "quantum size effect" auf der Cd_3P_2 Seite besitzen die Leitungsbandelektronen in extrem kleinen Teilchen ein viel negativeres Potential. Infolgedessen erfolgt der Heteroübergang viel schneller als die kompetitiv ablaufende Rekombination der Elektronen-Loch Paare. Da das Abfangen der Löcher seitens des Methanols ein diffusionsbestimmter Schritt ist, greift die photoanodische Reaktion in die Kompetitionskinetik kaum ein.