

# Eine Halbleiterhybrid-Elektrode zum wellenlängengesteuerten Schalten der Photostromrichtung\*\*

Radim Beranek und Horst Kisch\*

Molekulare und nanoskalige Anordnungen mit der Fähigkeit zu logischen Schaltvorgängen haben im Zusammenhang mit der Speicherung und Verarbeitung von Information weit verbreitetes Interesse gefunden.<sup>[1]</sup> Dazu gehören unter anderem neue photoelektrochemische Systeme, da ihre Ausgangsleistung durch selektive Lichtanregung gesteuert werden kann; Photonen werden als effiziente Agentien für die Kommunikation zwischen chemischen logischen Gattern betrachtet.<sup>[2]</sup> Von besonderem Interesse sind Photoelektroden, deren Photostromrichtung wellenlängenabhängig ist – dies ermöglicht eine einfache Steuerung der Informationsverarbeitung durch Selektion der Photonenenergie.<sup>[3,4]</sup> Derartige wellenlängenabhängige Änderungen des Photostroms wurden bereits in Metall-Chlorophyll-Metall-Sandwichzellen,<sup>[5]</sup> Goldelektroden beladen mit unterschiedlichen Peptid-Chromophoren,<sup>[6]</sup> Polymer-Mehrfachschichten<sup>[3]</sup> und einem kovalent mit Methylviologen und Palladiumphthalocyanin verknüpften Rutheniumkomplex beobachtet.<sup>[7]</sup> Auch Doppelschichten oder Kern-Schale-Komposite aus Titandioxid und organischen Polymeren<sup>[8]</sup> sowie mit Eisen(II)-Komplexen oder mit einem Rutheniumcluster modifiziertes TiO<sub>2</sub> zeigen diese Effekte.<sup>[4,9,10]</sup>

Hier berichten wir über Herstellung und Eigenschaften einer neuartigen Photoelektrode, die das selektive Schalten der Photostromrichtung innerhalb eines ungewöhnlich engen Wellenlängenbereichs ermöglicht. Die Elektrode ist ein Hybrid aus stickstoffmodifiziertem Titandioxid (TiO<sub>2</sub>-N, ein n-Halbleiter) und Kupferiodid (p-Halbleiter) auf elektrisch leitendem Indium-Zinnoxid-Glas. In ihr sind nanokristalline Kupfer(I)-iodid-Kristalle statistisch in die Hohlräume einer dicht gepackten nanokristallinen Matrix von TiO<sub>2</sub>-N eingelagert (Abbildung 1). Das atomare Verhältnis von Ti/Cu beträgt  $2.0 \pm 0.1$ , wie aus energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse (EDX) folgt.

Abbildung 2a zeigt die Photostromtransienten bei einem angelegten Potential von +0.18 V gegen NHE unter intermittierender Belichtung im Bereich von 370 bis 480 nm. Während bis 410 nm ein kathodischer Strom erhalten wird,

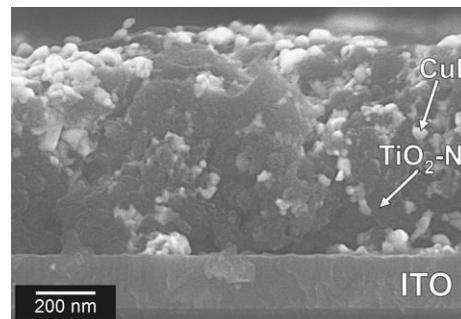


Abbildung 1. Rasterelektronenmikroskopische (SEM-)Querschnittsaufnahme einer 700 nm dicken Hybridschicht aus TiO<sub>2</sub>-N (dunkel) und CuI (hell) auf ITO-Glas.

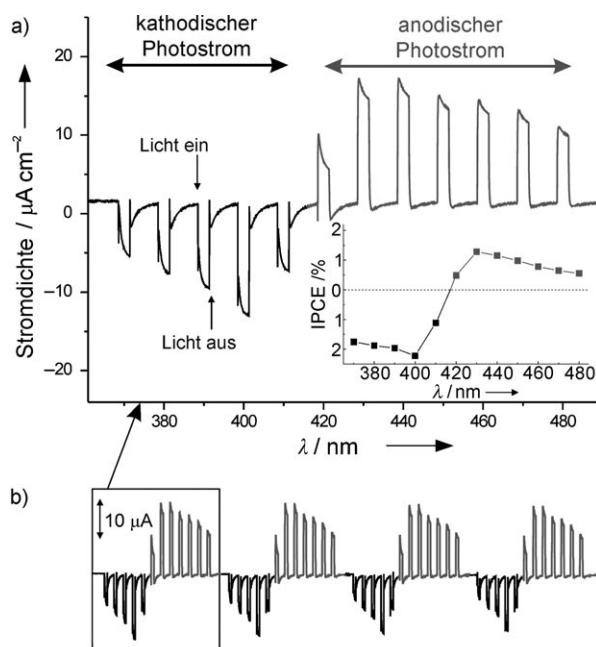


Abbildung 2. a) Aktionsspektrum des Photostroms unter intermittierender Belichtung (ohne Korrektur der Abhängigkeit der Lichtintensität von der Wellenlänge) bei 0.18 V gegen NHE; Der Einschub zeigt die Abhängigkeit der entsprechenden IPCE-Werte von der Wellenlänge (siehe Text). b) Viermalige Wiederholung des Schaltvorgangs.

ändert sich bei 420 nm seine Richtung nach anodisch. Der IPCE-Wert (IPCE = „incident photon-to-current efficiency“) weist kathodische und anodische Maxima bei 410 bzw. 430 nm auf (Abbildung 2a, Einschub). Diese innerhalb des sehr engen Wellenlängenbereichs von 10 nm auftretende Umkehr der Photostromrichtung wird bei Potentialen von 0.00–0.25 V

[\*] R. Beranek, Prof. Dr. H. Kisch

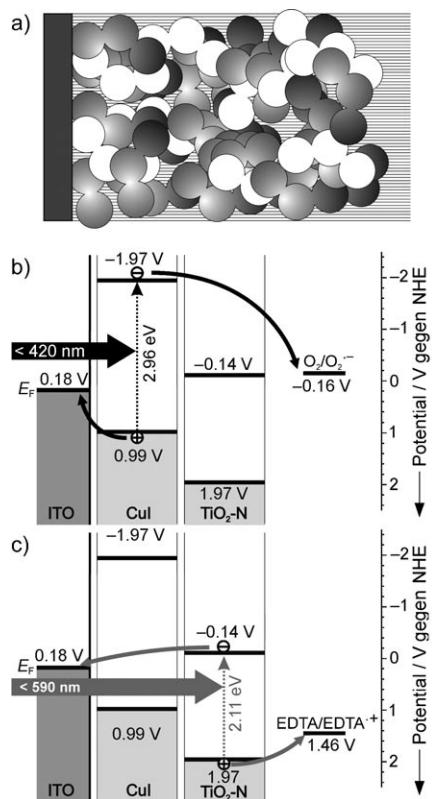
Institut für Anorganische Chemie  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-852-7363  
E-Mail: Horst.Kisch@chemie.uni-erlangen.de

[\*\*] Wir danken W. Macyk und K. Szaciłowski für wertvolle Diskussionen, A. Friedrich für SEM- und EDX-Analysen sowie M. Weller für die Konstruktion der photoelektrochemischen Zelle.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

gegen NHE beobachtet. Das Vier-Zyklen-Experiment demonstriert die ausgezeichnete Stabilität des Photostroms (Abbildung 2b).

Zur Erklärung des Schaltvorgangs postulieren wir den in Abbildung 3 zusammengefassten Mechanismus. Zunächst



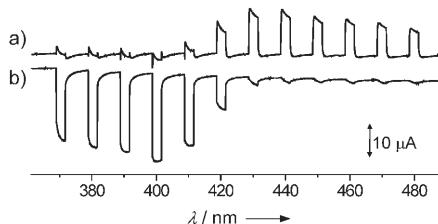
**Abbildung 3.** a) Idealisierte Elektrodenstruktur bestehend aus einem vom Elektrolyt (schraffiert) durchdrungenen, porösen Netzwerk aus  $\text{TiO}_2\text{-N}$  (grau) und CuI (weiß). Das vereinfachte Potentialdiagramm illustriert das Entstehen des kathodischen (b) und anodischen (c) Photostroms in Gegenwart von Ethyldiamintetraacetat (EDTA) und Luftsauerstoff bei pH 4.44.  $E_F$  = Fermi-Energie.

wird daran erinnert, dass die photoinduzierte Ladungstrennung in porösen Elektroden, deren Netzwerk nanokristalliner Teilchen vom Elektrolyt durchdrungen wird, anders als bei kompakten Halbleiterelektroden nicht durch das inhomogene elektrische Feld der Raumladungszone bewirkt wird, da die Kristallitgröße für deren Bildung zu klein sein dürfte.<sup>[11]</sup> Vielmehr wird sie durch die Effizienzen bestimmt, mit denen die photochemisch erzeugten Elektron-Loch-Paare über die Halbleiter/Elektrolyt- und Halbleiter/ITO-Grenzfläche transportiert werden.<sup>[12]</sup> Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Größe des Photostroms einer aus zwei Halbleitern bestehenden Hybridelektrode bei gegebener Anregungswellenlänge stark von den entsprechenden Absorptionskoeffizienten abhängt.

Für CuI und  $\text{TiO}_2$  liegt der Absorptionskoeffizient für UV-Licht in der Größenordnung von  $10^6$  bzw.  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[13]</sup> Dementsprechend wird bei UV-Belichtung bevorzugt CuI elektronisch angeregt. Da es ein p-Halbleiter ist, haben die Löcher als Majoritätsträger eine größere Beweglichkeit und

wandern zum ITO-Kontakt, die weniger beweglichen Elektronen dagegen zur Oberfläche, wo sie Sauerstoff zu Superoxid ( $\text{O}_2^-$ ) reduzieren, wodurch ein kathodischer Photostrom erhalten wird (Abbildung 3b). Da die optische Bandlücke von CuI 2.96 eV (ca. 419 nm) beträgt, verschwindet dieser Photostrom bei Wellenlängen oberhalb 420 nm, bei denen  $\text{TiO}_2\text{-N}$  den Hauptteil des anregenden Lichts absorbiert, da die Bandlücke lediglich 2.11 eV (ca. 588 nm) beträgt. Wegen seines n-Charakters haben in  $\text{TiO}_2\text{-N}$  die Elektronen die größere Beweglichkeit und wandern zum ITO-Kontakt, während die Löcher zur  $\text{TiO}_2\text{-N}$ -Oberfläche wandern und dort EDTA oxidieren. Dies ergibt einen anodischen Photostrom (Abbildung 3c). Werden unter identischen Belichtungsbedingungen statt der Hybridelektrode die Einzelelektronen von  $\text{TiO}_2\text{-N}$  und CuI verwendet, zeigen sie lediglich einen anodischen bzw. kathodischen Photostrom und kein Schaltverhalten (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S3).

Aus Abbildung 4 geht klar hervor, dass Sauerstoff und EDTA für das Auftreten des kathodischen bzw. anodischen Photostroms verantwortlich sind. In Abwesenheit von Sauer-



**Abbildung 4.** Einfluss von Sauerstoff und EDTA auf den Photostrom. a) EDTA ohne Sauerstoff und b) Sauerstoff ohne EDTA; intermittierende Belichtung.

stoff und Anwesenheit von EDTA wird mit UV-Licht kein kathodischer Photostrom beobachtet (Abbildung 4a), da die Leitungsbandelektronen nicht auf Sauerstoff übertragen werden können, sondern mit Valenzbandlöchern reagieren. Die Tatsache, dass in diesem Wellenlängenbereich unterhalb 410 nm auch kein nennenswerter anodischer Effekt auftritt, deutet darauf hin, dass  $\text{TiO}_2\text{-N}$  wegen einer intensiven „Filterwirkung“ von CuI nur einen Bruchteil des Lichts absorbieren kann. In Abwesenheit von EDTA und Anwesenheit von Sauerstoff wird kein anodischer, sondern nur ein kathodischer Photoeffekt beobachtet (Abbildung 4b), da die Leitungsbandelektronen jetzt Sauerstoff reduzieren können. Die Abwesenheit eines anodischen Photostroms ist verständlich, da Valenzbandlöcher  $\text{TiO}_2\text{-N}$  zwar EDTA ( $E = 1.46 \text{ V}$ ),<sup>[14]</sup> aber nicht Wasser ( $E > 2.0 \text{ V}$ ) oxidieren.<sup>[15,16]</sup>

Diese Befunde demonstrieren, dass ein wellenlängengesteuerter optoelektronischer Schalter aus zwei einfachen nanokristallinen Halbleitern auf ITO-Glas aufgebaut werden kann. Der Schalteffekt beruht auf dem Zusammenspiel elektrischer (n/p-Typ), optischer (Bandlücke) und photoelektrochemischer (Position der Bandkanten) Eigenschaften von  $\text{TiO}_2\text{-N}$  und CuI. Die Optimierung dieser Größen durch Variation der beiden Komponenten eröffnet den Zugang zu maßgeschneiderten optoelektronischen Schaltern.

## Experimentelles

Für die Herstellung einer Elektrode wird zunächst eine etwa 700 nm dicke Schicht käuflichen Titandioxids (Hombikat UV, Kristallitgröße < 10 nm) auf ITO-Glass gepresst und anschließend nach der Harnstoffmethode bei 500°C in TiO<sub>2</sub>-N umgewandelt.<sup>[15]</sup> Nach Aufbringen der entsprechenden Menge einer gesättigten CuI-Lösung in Acetonitril wird die Elektrode an Luft getrocknet.

Die Photostrommessungen wurden in einer konventionellen Dreielektrodenanordnung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 m)<sup>[17]</sup> und Pt-Gegenelektrode durchgeführt; Elektrolyt: 0.1M LiClO<sub>4</sub> bei pH 4.4; Na<sub>2</sub>EDTA (5 mM), luftgesättigt, wenn nicht anders vermerkt. Die Belichtung erfolgte von der Rückseite (durch das ITO-Glas) der Elektrode (siehe Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 13. März 2007,  
veränderte Fassung am 17. Mai 2007  
Online veröffentlicht am 11. Januar 2008

**Stichwörter:** Halbleiter · Nanotechnologie · Optoelektronik · Photostrom · Schalter

- [1] a) A. Prasanna de Silva, N. D. McClenaghan, C. P. McCoy in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 5* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 156–185; b) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; c) A. Prasanna de Silva, Y. Leydet, C. Lincheneau, N. D. McClenaghan, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, S1847–S1872.
- [2] a) F. M. Raymo, S. Giordani, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4941–4944; b) K. Szacilowski, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2520–2528.
- [3] J. Matsui, M. Mitsuishi, A. Aoki, T. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3708–3709.
- [4] a) K. Szacilowski, W. Macyk, *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 315–324; b) K. Szacilowski, W. Macyk, G. Stochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4550–4551.
- [5] C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2139–2149.
- [6] S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi, S. Kimura, *Science* **2004**, *304*, 1944–1947.
- [7] T. Akiyama, S. Nitahara, S. Inoue, S. Yamada, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 26–28.
- [8] a) U. Rammelt, N. Hebestreit, A. Fikus, W. Plieth, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2363–2371; b) Q.-T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, U. Rammelt, W. Plieth, J. Pfleger, *React. Funct. Polym.* **2005**, *65*, 69–77.
- [9] M. Hebda, G. Stochel, K. Szacilowski, W. Macyk, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15275–15283.
- [10] L. F. O. Furtado, A. D. P. Alexiou, L. Goncalves, H. E. Toma, K. Araki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3215–3218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3143–3146.
- [11] a) A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 172–177; b) A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49–68.
- [12] a) G. Hodes, I. D. J. Howell, L. M. Peter, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3136–3140; b) J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2773–2780.
- [13] a) T. Asanuma, T. Matsutani, C. Liu, T. Mihara, M. Kiuchi, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 6011–6016; b) D. Mardare, G. I. Rusu, *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 210–214; c) B. R. Sankapal, E. Goncalves, A. Ennaoui, M. C. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* **2004**, *451*–452, 128–132.
- [14] H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2034–2040.
- [15] R. Beranek, H. Kisch, *Electrochim. Commun.* **2007**, *9*, 761–766.
- [16] Prinzipiell kann in diesem System Erzeugung und Trennung der Elektron-Loch-Paare auch an der CuI/TiO<sub>2</sub>-N-Grenzfläche stattfinden (p/n-Übergang). Die Richtung des Photostroms sollte dann davon abhängen, welcher Halbleiter mit ITO in Kontakt steht: CuI (kathodischer Effekt) oder TiO<sub>2</sub>-N (anodischer Effekt). Da aber das vorliegende poröse Netzwerk der Nanokristalle vom Elektrolyt durchdrungen ist, ist es wahrscheinlicher, dass die Grenzflächen CuI/Elektrolyt und TiO<sub>2</sub>-N/Elektrolyt für die beobachteten Effekte entscheidend sind. Außerdem liegen die Valenzbandkante von CuI (0.99 V) und die Leitungsbandkante von TiO<sub>2</sub>-N (−0.14 V) nicht positiv bzw. negativ genug, um eine effiziente Oxidation bzw. Reduktion von EDTA (1.46 V) bzw. Sauerstoff (−0.16 V) zu ermöglichen. Beide Prozesse sind für den Schaltvorgang essenziell.
- [17] Alle elektrochemischen Potentiale sind relativ zur Normalwasserstoffelektrode (NHE) angegeben.