

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РУТИЛА

Ж. Р. ПАНОСЯН, А. О. АРАКЕЛЯН, В. А. МЕЛИКСЕТЯН, А. А. ПОГОСЯН

Исследованы спектры поглощения и фотопроводимости полупроводникового рутила (TiO_2) в области собственного и примесного поглощения при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Исследовалась природа дефектов, примесей и комплексов, образующихся в рутиле при легировании и термовакуумной обработке. Показано, что вакансии кислорода могут создавать как глубокие, так и мелкие донорные уровни. Исследовано явление фотолиза с использованием электродов из TiO_2 и фотоэлектрические свойства границы раздела электролит—полупроводник. Обнаружено, что с увеличением концентрации раствора фототок увеличивается и его максимум смещается в сторону более длинных волн. Дано качественное объяснение полученных зависимостей.

Введение

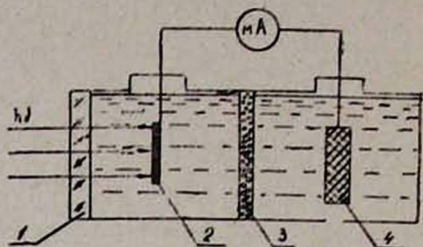
В связи с возникшей в последнее время проблемой изыскания новых источников энергии все более пристальное внимание исследователей привлекает явление фотолиза воды, т. е. разложения воды на H_2 и O_2 с использованием солнечного излучения с помощью полупроводниковых электродов. Однако имеющиеся в настоящее время устойчивые к фотохимическому воздействию полупроводниковые материалы, используемые в качестве фотоэлектродов, TiO_2 [1—4], $SrTiO_3$ [3], $BaTaO_3$ [5] и другие окислы чувствительны лишь к ультрафиолетовой области спектра, что значительно снижает КПД фотолизной ячейки. В связи с этим актуальным является исследование оптических и фотоэлектрических свойств и совершенствование перспективных полупроводниковых материалов.

Методика исследований

Спектральные зависимости пропускания и фотопроводимости рутила были получены с использованием монохроматора от спектрофотометра СФ-16, а источником излучения служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000. При исследовании фотопроводимости (ФП) монохроматический свет, модулированный частотой 75 Гц, фокусировался на поверхности исследуемого образца и полученный сигнал ФП усиливался У2-8, работающим в селективном режиме, и регистрировался на самописце [6]. Для получения спектральной зависимости фототока при явлении фотолиза немодулированный свет из выходной щели монохроматора фокусировался на фотоаноде, помещенном в фотолизную ячейку, к которой подсоединялся миллиамперметр (рис. 1).

Коэффициент поглощения α рассчитывался согласно методике [7] с использованием данных по измерению пропускания и отражения. Для измерения пропускания изготавливались монокристаллические пластинки различной толщины (с наименьшей толщиной ~ 1 мкм). Поверхность об-

Рис. 1. Фотолизная ячейка: 1 — кварцевое окно, 2 — полупроводниковый фотоэлектрод (TiO_2), находящийся в водно-щелочном электролите, 3 — ионообменная мембрана, препятствующая смешиванию различных электролитов, 4 — платиновый электрод, находящийся в водно-кислотном электролите.



разцов полировалась алмазной пастой. Нами исследовались монокристаллы TiO_2 , легированные Fe и Cr , специально нелегированные монокристаллы TiO_2 , а также поликристаллические образцы рутила, легированные Nb , на основе которых изготавливались фотоэлектроды. Однако для поликристаллического рутила получено весьма небольшое пропускание даже для образцов с наименьшей возможной толщиной во всей исследуемой спектральной области из-за большого количества дефектов и примесей, на которых поглощается и рассеивается падающий свет.

При исследовании спектральной зависимости фотолиза полупроводниковые фотоэлектроды должны иметь сравнительно небольшие сопротивления, а рутил с составом, близким к стехиометрическому, имеет сопротивление порядка $\sim 10^{13}$ Ом см. Поэтому для понижения сопротивления проводились вакуумно-термические обработки различной длительности при температурах 823 и 1023 К, приводящие к частичному восстановлению TiO_2 , т. е. к созданию кислородных вакансий.

Результаты и их обсуждение

а) Область собственного поглощения.

Область собственного поглощения рутила исследовалась многими авторами, и ширине запрещенной зоны (E_g) рутила приписывается довольно широкий интервал значений от 3 до 3,7 эВ [8—18]. На рис. 2 показаны полученные нами спектры поглощения нелегированных монокристаллов рутила в области собственного поглощения как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Изменение температуры кристалла от 300 до 78 К вызывает лишь сдвиг спектра в коротковолновую сторону, почти не изменяя его характера. Как видно из рис. 2, край поглощения начинается при $\lambda \sim 0,4$ мкм; при экстраполяции низкотемпературной кривой для E_g получается значение $\sim 3,03$ эВ, что находится в согласии с данными [16], а при комнатной температуре — значение $\sim 2,98$ эВ, что несколько меньше значения, полученного в [16]. Возможно, что при комнатной температуре к собственному поглощению примешивается также поглощение на мелких донорных уровнях, создаваемых,

например, вакансиями кислорода, которые всегда имеются в объеме TiO_2 в различных концентрациях.

Как видно из рис. 2, у начала собственного поглощения α возрастает медленно, что может быть объяснено наличием непрямых переходов у края зоны [10—14]. Значение $E_g \sim 3$ эВ получается также из спектров ФП отожженного монокристалла рутила, легированного Fe, при $T=300$ К (рис. 3) экстраполяцией длинноволнового края участка собственной ФП.

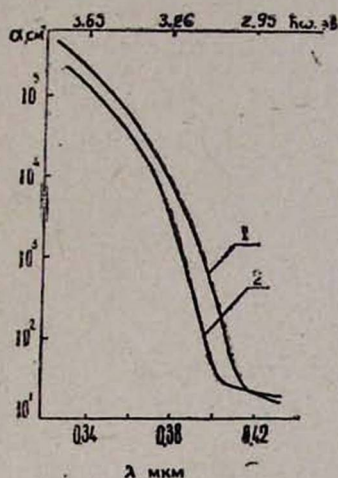


Рис. 2.

Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения: 1) $T=300$ К; 2) $T=78$ К.

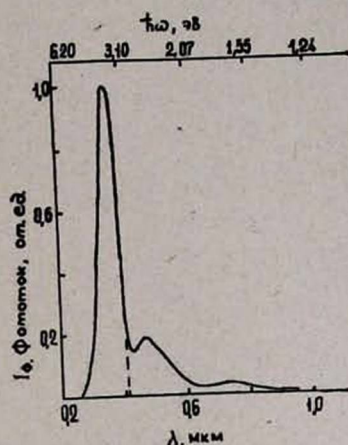


Рис. 3.

Рис. 3. Спектральная зависимость фотопроводимости отожженного монокристалла TiO_2 , легированного железом.

Значительный сдвиг ($\sim 0,4$ эВ) между началом ФП и ее максимумом можно объяснить тем, что из-за медленного возрастания α влияние поверхностной рекомбинации начинает сказываться при сравнительно коротких длинах волн. Изменяя поверхностный изгиб зон, и тем самым роль поверхностной рекомбинации, можно ожидать существенного изменения спектральной зависимости фототока.

Влияние изгиба зон на спектральную зависимость фототока становится более существенным при исследовании явления фотолиза воды, когда полупроводниковая пластина имеет один омический контакт с металлом со стороны неосвещаемой поверхности, а противоположная поверхность контактирует с электролитом и освещается светом. Под действием света возникает фототок, регистрируемый миллиамперметром, и выделяются газообразный кислород у поверхности полупроводника и водород у платинового электрода (рис. 1). Действие этой системы определяется фотоэлектрическими свойствами контакта полупроводник-электролит [2].

Изгиб зон кроме свойств самого полупроводника и интенсивности освещения в значительной мере определяется концентрацией и составом

электролита, и поэтому характер спектральной зависимости фотопроводимости и фотолиза может значительно отличаться друг от друга. Исследования спектральной зависимости фототока от концентрации электролита показывают, что при увеличении концентрации максимум фототока сдвигается в сторону более длинных волн (рис. 4).

Для объяснения такой зависимости воспользуемся выражением для плотности фототока, в котором учитывается не только вклад в фототок, обусловленный носителями заряда, рожденными в области барьера, но и вклад, обусловленный носителями, рожденными в глубине полупроводника [2],

$$I = qNG \left[\left[1 - \exp(-\alpha l_0) \right] + \right. \\ \left. + \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \exp(\beta l_0) \left[\exp[-(\alpha + \beta) l_0] - \right. \right. \\ \left. \left. - \exp[-(\alpha + \beta) l] \right] \right], \quad (1)$$

где q — заряд электрона, l — толщина образца, l_0 — толщина барьера, $\beta = 1/L$, L — диффузионная длина дырок, N — число падающих на единицу площади фотонов, G — феноменологический параметр, характеризующий интенсивность протекания реакции на границе раздела полупроводник—электролит.

Первый член в (1) относится к носителям, рожденным в области барьера, а выражение в фигурных скобках — к носителям, рожденным в глубине полупроводника. Нами проанализирована спектральная зависимость фототока от толщины барьера l_0 . В нашем случае толщина фотоэлектродов составляла $l \sim 1$ мм, толщина барьера оценивалась в пределах $10^{-5} \div 10^{-6}$ см, а диффузионная длина $L \sim 10^{-4}$ см и вторым членом в фигурных скобках можно пренебречь. Тогда член, обусловленный рожденными в глубине полупроводника носителями, будет иметь вид

$$f(\alpha) = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha l_0). \quad (2)$$

Дифференцируя (2) по α , можно найти значение $\alpha_{\max}$, при котором этот член достигает своего наибольшего значения:

$$\alpha_{\max} = \sqrt{\frac{\beta}{l_0} + \frac{\beta^2}{4}} - \frac{\beta}{2}, \quad (3)$$

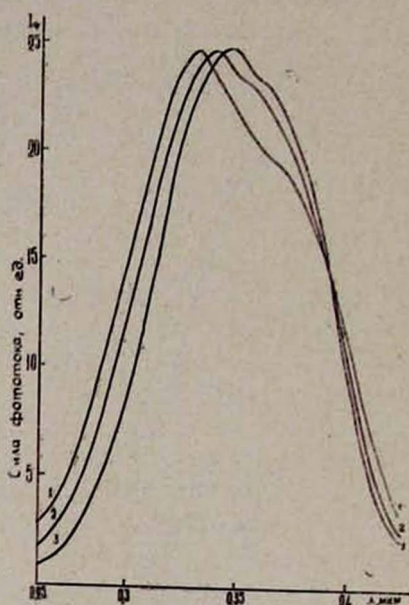


Рис. 4. Спектральная зависимость фототока при режиме фотолиза: 1) 0,001 $NNaOH$; 2) 0,01 $NNaOH$; 3) 5 $NNaOH$ (для удобства максимальные значения фототока изображены равными величинами).

т. е. с увеличением толщины барьера, которая растет с возрастанием концентрации, максимум фототока, обусловленного носителями, рожденными в глубине, смещается в сторону длинных волн. С увеличением l_0 первый член также увеличивается и область возрастания общей плотности тока сдвигается в сторону длинных волн (рис. 5). Следует отметить, что ве-

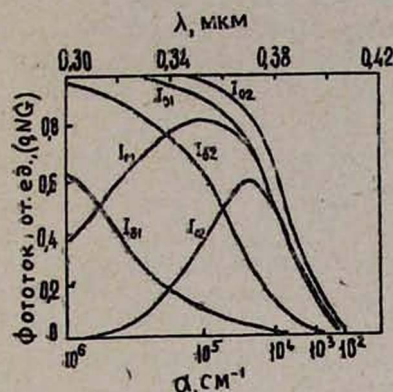


Рис. 5. Теоретические зависимости плотности фототока от длины волны: I_0 — член, обусловленный носителями заряда, рожденными в области барьера; I_r — член, обусловленный носителями заряда, рожденными в глубине; I_0 — общая плотность фототока (индексы 1 и 2 относятся соответственно к случаям $l_0 \sim 10^{-6}$ см и $l_0 \sim 10^{-5}$ см).

личина фототока на рисунке представлена в единицах qNG , и поскольку G растет с увеличением концентрации электролита, то кроме сдвига в длинноволновую сторону при возрастании концентрации имеет место также увеличение абсолютного значения фототока.

Из наших экспериментальных данных для электродов из поликристаллического TiO_2 , легированного Nb , следует, что скорость возрастания фототока с увеличением концентрации электролита зависит от интенсивности падающего на электрод света. При небольшой интенсивности света замедление роста фототока начинается при более низких концентрациях электролита, чем при большой интенсивности, что можно объяснить следующим образом. При малой интенсивности падающего света концентрация неравновесных дырок на поверхности полупроводникового электрода относительно невелика и они полностью рекомбинируют с электронами находящимися в электролите ионов кислорода уже при сравнительно небольших концентрациях, в то время как при большой интенсивности света концентрация дырок соответственно увеличивается и замедление роста фототока происходит при больших концентрациях электролита.

б) Область примесного поглощения

Для установления влияния примесно-дефектного состава рутила были исследованы спектры поглощения и фотопроводимости монокристаллов рутила, легированных железом и хромом. На рис. 6 показаны спектры поглощения монокристаллов рутила, легированных железом (кривая 1а) и хромом (кривая 2а) примерно в одинаковых концентрациях $\sim 10^{18}$ ат./см³. У образцов, легированных хромом, наблюдается интенсивное поглощение при энергии $\sim 2,5$ эВ. Полоса поглощения у монокристаллов, легированных железом, много шире, чем у монокристаллов, легированных хромом, и сдвинута в длинноволновую сторону.

Исследование поглощения образцов, легированных железом, при низких температурах (~ 78 К) дает возможность разрешить отдельные линии, которые можно связать либо с примесями и дефектами, либо с их комплексами (кривая 16). Для выявления природы этих пиков исследовались эти же образцы после вакуумно-термической обработки (кривая 26).

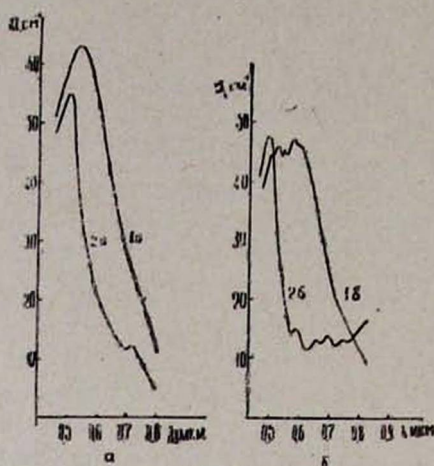


Рис. 6. Спектральная зависимость коэффициента поглощения TiO_2 : а) при $T \sim 300$ К; б) при $T \sim 78$ К; 1а) монокристалл, легированный железом; 2а) монокристалл, легированный хромом; 1б) монокристалл, легированный железом, до термообработки; 2б) после термообработки.

В обоих случаях наблюдалась интенсивная линия поглощения при 2,43 эВ, по-видимому связанная с примесью железа, а пики, ослабляющиеся при отжиге, либо связаны с такими дефектами, концентрация которых при отжиге понижается, либо с комплексами, разрушающимися в результате отжига. То обстоятельство, что эти пики не наблюдаются у образцов, легированных хромом, дает возможность предположить, что они связаны с термонеустойчивыми комплексами, обусловленными железом.

В этой спектральной области наблюдается также примесная ФП, связанная с примесью железа (рис. 3). Следует отметить, что после отжига при $T = 823$ К, в результате которого возникают вакансии кислорода в TiO_2 [19], в области $\hbar\omega \sim 1$ эВ наблюдается рост коэффициента поглощения с увеличением длительности отжига. Так как в этой области наблюдается также примесная ФП как для монокристаллов, легированных Fe и Cr, так и для поликристаллов, легированных Nb, то можно считать, что увеличение α и ФП в этой области связано с глуболежащими уровнями (~ 1 эВ), создаваемыми вакансиями кислорода. Кроме того, при отжиге проводимость n -типа рутила возрастает на несколько порядков, а это означает, что вакансии кислорода создают также мелкие донорные уровни, которые при $T = 300$ К полностью ионизованы. При температуре отжига 1023 К в рутиле возникают также междоузельные атомы Ti [19], и ответственными за наблюдающееся увеличение α и ФП в области 1 эВ в этом случае кроме вакансий кислорода могут быть и междоузельные атомы Ti.

Заключение

Анализ фоточувствительности фотоэлектродов из TiO_2 показывает, что они могут быть наиболее эффективно использованы в фотолизной ячейке, в той области спектра, где коэффициент поглощения $\alpha \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Как было показано выше, с увеличением ширины поверхностного барьера максимум фоточувствительности может быть сдвинут в сторону меньших энергий на несколько десятых эВ, однако он все-таки остается в ультрафиолетовой области, т. е. значительно удален от максимума солнечного спектра.

В области примесного поглощения TiO_2 полоса поглощения, возникающая при легировании железом, охватывает большую часть видимой области и находится в лучшем соответствии со спектром солнца, чем при легировании хромом (рис. 6а). При введении одинакового количества атомов примеси железа и хрома ($\sim 10^{18} \text{ ат/см}^3$) в отдельные монокристаллические образцы коэффициенты поглощения соответствующих полос отличаются незначительно. Предельное растворение хрома в TiO_2 ($\sim 10^{20} \text{ ат/см}^3$) приводит к сильному увеличению коэффициента примесного поглощения, а также к увеличению фототока на $\sim 10\%$ [2]. При легировании TiO_2 большими концентрациями железа есть все основания предполагать, что фототок фотолизной ячейки будет превышать фототок легированных хромом электродов.

Тем не менее следует отметить, что в области примесного поглощения трудно достичь величин $\alpha \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$. Однако удастся увеличить фототок, а следовательно и эффективность преобразования, увеличением проводимости TiO_2 путем введения примесных атомов, создающих мелкие донорные уровни и не понижающих подвижность носителей. Следовательно, можно добиться увеличения эффективности преобразования солнечной энергии путем легирования полупроводниковых фотоэлектродов одновременно примесями, создающими глубокие уровни в нижней половине запрещенной зоны и мелкие донорные уровни, например, железа и ниобия.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. Г. Саркисяну за предоставленную возможность использования полученных им поликристаллических образцов и В. М. Арутюняну за полезные дискуссии.

Ереванский государственный
университет

Поступила 15.XII.1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fujishima, K. Honda. Nature, 238, 37 (1972).
2. A. K. Ghosh, H. P. Maruska. J. Electrochem. Soc., 124, 1516 (1977).
3. M. S. Wrighton, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis. J. Sol. St. Chem., 22, 17 (1977).
4. А. Н. Асанов. ДАН СССР, 225, 838 (1975).
5. J. H. Kennedy, K. W. Frese. J. Electrochem. Soc., 123, 1683 (1976).
6. С. М. Рыжик. Фотоэлектрические явления в полупроводниках, Физматгиз, М., 1963.

7. Ю. Н. Уханов. Оптические свойства полупроводников, Изд. Наука, М., 1977.
8. D. G. Cronmayer. Phys. Rev., 87, 876 (1952).
9. K. G. Breckenridge, W. R. Hosler. Phys. Rev., 91, 793 (1953).
10. F. Arntz, Y. Yacobi. Phys. Rev. Lett., 17, 856 (1966).
11. A. Frova, P. I. Boddy, V. S. Chen. Phys. Rev., 157, 700 (1967).
12. K. Vos, H. I. Krusemeyer. Sol. St. Commun., 15, 949 (1974).
13. K. Vos, H. I. Krusemeyer. J. Phys. C. Sol. St. Phys., 10, 2893 (1977).
14. K. Vos. J. Phys. C. Sol. St. Phys., 10, 2905 (1975).
15. H. S. Waff, K. Park. Phys. Lett., 32, A 53 (1970).
16. В. Т. Алякин, Ю. А. Степанов. ФТТ, 17, 3676 (1975).
17. A. K. Ghosh, F. G. Waklm, R. R. Addis. Phys. Rev., 184, 979 (1969).
18. М. А. Крикин, С. Ф. Тумашев. Электрохимия, 14, 86 (1978).
19. В. Н. Барбанель и др. ФТТ, 11, 534 (1969).

ՌՈՒՏԻԼԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ժ. Ռ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Ա. Հ. ԱՌԱԿԵԼՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԵԼԻՔՍԵՅԱՆ, Ա. Ա. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Հետազոտված են կիսահաղորդչային ուռույթի (TiO_2) կլանման, անդրադարձման և ֆոտոհաղորդականության սպեկտրերը սեփական և խառնուրդային տիրույթներում, սենյակային և հեղուկ ազոտի շերտաստիճաններում: Հետազոտվել է շերտավաղեղումային մշակման և լեզիրացման ժամանակ ուռույթում առաջացող դեֆեկտների, խառնուրդների և կոմպլեքսների բնույթը: Ցույց է տրված, որ թթվածնի թափուր տեղերը կարող են ստեղծել ինչպես խորը, այնպես էլ ծանծաղ մանր դոնորային մակարդակներ: Հետազոտված է, ուռույթի էլեկտրոդների օդաազորմամբ, ֆոտոլիզի երևույթը: Ցույց է տրված, որ լուծույթի խտության մեծացման հետ ֆոտոհոսանքը աճում է և նրա մաքսիմումը շեղվում է երկար ալիքների տիրույթը: Տրված է ստացված կախվածությունների որակական բացատրությունը:

SOME PECULIARITIES OF OPTICAL AND PHOTOELECTRIC CHARACTERISTICS OF RUTILE

J. R. PANOSYAN, A. H. ARAKELYAN, V. A. MELIKSETYAN,
A. A. POGOSYAN

The absorption, reflection and photoconductivity of rutile (TiO_2) in intrinsic and impurity regions are investigated at room and liquid nitrogen temperatures. The energy gap of rutile, the nature of impurity defects and complexes formed in rutile were determined at doping and thermo-vacuum treatment. It is shown that oxygen vacancies can form both deep levels and shallow donors levels. The phenomena of photolysis with TiO_2 electrodes are investigated.