

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РУТИЛА

Ж. Р. ПАНОСЯН, В. А. МЕЛИКСЕТЯН, А. Р. МАИЛЯН, А. О. АРАКЕЛЯН,
А. Л. МАРГАРЯН, В. М. АРАКЕЛЯН

Разработана методика исследования спектров электроотражения поликристаллических образцов рутила при использовании неполяризованного света. Обнаружено качественное соответствие спектров электроотражения и рассчитанных на их основе изменений вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости поликристаллических и монокристаллических образцов рутила. Показано, что поликристаллическому рутилу можно приписать зонную структуру, сходную с зонной структурой монокристаллического рутила. Исследованы также спектры электроотражения поликристаллического рутила, легированного ниобием.

Известно, что TiO_2 (рутил) является одним из перспективных материалов для изготовления полупроводниковых фотоэлектродов, используемых в установках фотолиза для получения дешевого водородного топлива путем разложения воды на H_2 и O_2 только за счет солнечной энергии (см., например, [1, 2]). Эффективность преобразования в значительной мере зависит от свойств полупроводникового фотоэлектрода, и с этой точки зрения целесообразно исследование зонной структуры рутила.

Спектры электроотражения (ЭО) монокристаллического рутила с последующим расчетом их зонной структуры по общеизвестной методике исследовались многими авторами [3—8]. Особый интерес представляет исследование поликристаллических образцов, поскольку, во-первых, фотоэлектроды из поликристаллических образцов значительно дешевле и эффективнее, во-вторых, их примесно-дефектный состав можно легко варьировать и, в-третьих, свойства поликристаллического рутила почти не исследованы.

Для получения спектров ЭО использовалась следующая методика. Луч света от лампы ДКсШ-1000, проходя через монохроматор ДМР-4, при определенной длине волны под углом, близким к нормальному, фокусировался на образец, помещенный в электролит ($KCl-0,1N$). Отраженный свет преобразовывался с помощью фотоэлектронного умножителя. После резонансного усиления и синхронного детектирования сигнал записывался на самописце. Приложенное к образцу поле модулировалось переменной составляющей с частотой 1000 Гц, а постоянная составляющая варьировалась в пределах от 0,1 до 5 В. При изменении величины постоянной составляющей менялась амплитуда сигнала ЭО; но местоположения экстремальных точек по энергии и общий вид кривых не изменялись. Образцы имели вид таблеток с толщиной 1 мм, а исследуемая поверхность полировалась алмазной пастой.

Поскольку поликристаллические образцы не имеют оптической оси, то для получения их спектров отражения нет возможности использовать общепринятую методику исследования монокристаллов рутила с помощью света определенной поляризации относительно оптической оси. Поэтому возникает необходимость разработать методику исследования поликристаллических образцов.

С этой целью был получен спектр ЭО ($\Delta R/R$ от $\hbar\omega$) монокристаллического образца TiO_2 в случае неполяризованного света (рис. 1), который рассчитывался с использованием преобразований Крамерса—Кронига [9],

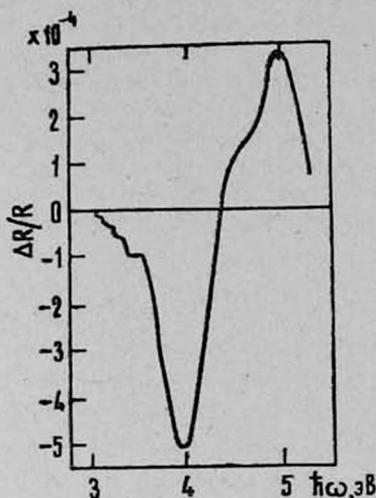


Рис. 1. Спектр электроотражения монокристаллического рутила при использовании неполяризованного света.

$$\Delta \varepsilon_1(\omega) = \frac{n}{2n_0} (n^2 - n_0^2 - 3k^2) \frac{\Delta R}{R} + \frac{k}{n_0} (3n^2 - n_0^2 - k^2) \Delta \theta(\omega), \quad (1)$$

$$\Delta \varepsilon_2(\omega) = \frac{k}{2n_0} (3n^2 - n_0^2 - k^2) \frac{\Delta R}{R} + \frac{n}{n_0} (3k^2 + n_0^2 - n^2) \Delta \theta(\omega), \quad (2)$$

$$\Delta \theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{\Delta R(\omega')}{R(\omega')} - \frac{\Delta R(\omega)}{R(\omega)} \right] \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (3)$$

где $\Delta \varepsilon_1(\omega)$ и $\Delta \varepsilon_2(\omega)$ — изменения вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, k и n — показатели поглощения и преломления TiO_2 , а n_0 — показатель преломления электролита ($n_0 = 1,34$).

Для расчета были составлены таблицы зависимости $\Delta R/R$ от ω по данным экспериментальной кривой, приведенной на рис. 1. Таблицами задавались также величины показателя поглощения k и показателя преломления n на основе экспериментальных кривых, полученных в работе [10]. Расчеты выполнялись на ЭВМ ЕС-1020, а для выделения особой точки при расчете $\Delta \theta(\omega)$ использовалась линейная интерполяция

$$\frac{\frac{\Delta R(\omega_l)}{R(\omega_l)} - \frac{\Delta R(\omega_{l+1})}{R(\omega_{l+1})}}{\omega_l - \omega_{l+1}} = a(\omega_l - \omega_{l+1}). \quad (4)$$

Для сопоставления спектров, полученных с использованием света определенной поляризации, со спектрами, полученными с помощью неполяризованного света, были рассчитаны спектры для случаев:

а) $n_{\perp}(\omega)$ и $k_{\perp}(\omega)$, б) $n_{\parallel}(\omega)$ и $k_{\parallel}(\omega)$, в) $\bar{n}(\omega)$ и $\bar{k}(\omega)$,

где

$$\bar{n}(\omega) = \frac{n_{\perp}(\omega) + n_{\parallel}(\omega)}{2} \quad \text{и} \quad \bar{k}(\omega) = \frac{k_{\perp}(\omega) + k_{\parallel}(\omega)}{2}$$

есть усредненные значения $n(\omega)$ и $k(\omega)$, которые соответствуют неполяризованному свету.

На рис. 2 приведены результаты расчетов. Как видно из рис. 2б, спектральная зависимость $\overline{\Delta\varepsilon_2}(\omega)$ почти на всем спектральном интервале проходит между спектральными кривыми для $\Delta\varepsilon_{2\perp}(\omega)$ и $\Delta\varepsilon_{2\parallel}(\omega)$

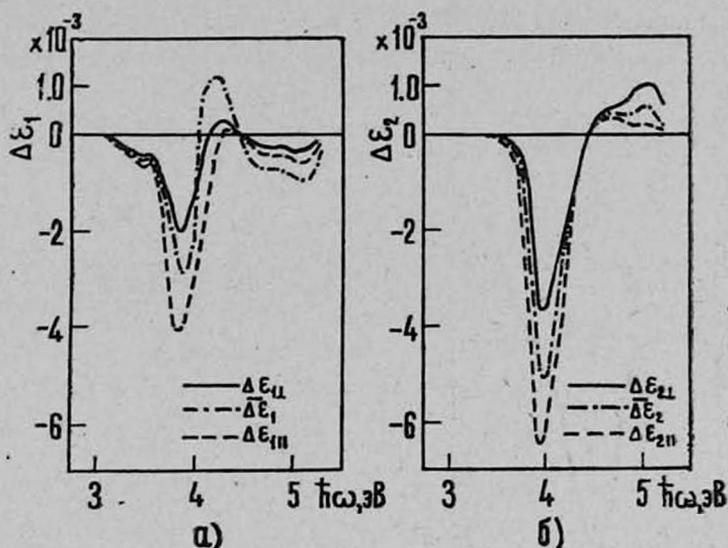


Рис. 2. Спектральные зависимости а) $\Delta\varepsilon_1$ и б) $\Delta\varepsilon_2$ монокристаллического рутила, рассчитанные для поперечной и продольной поляризаций и при усреднении.

и полностью повторяет все их особенности. Спектральная кривая для $\overline{\Delta\varepsilon_1}(\omega)$ (рис. 2а) не во всем спектральном диапазоне находится между $\Delta\varepsilon_{1\perp}(\omega)$ и $\Delta\varepsilon_{1\parallel}(\omega)$, однако и в этом случае ход кривых и местоположения особых точек с удовлетворительной точностью совпадают.

При сопоставлении полученных спектральных зависимостей $\overline{\Delta\varepsilon_1}$ и $\overline{\Delta\varepsilon_2}$ со спектральными зависимостями $\Delta\varepsilon_{1\perp}$, $\Delta\varepsilon_{1\parallel}$, $\Delta\varepsilon_{2\perp}$ и $\Delta\varepsilon_{2\parallel}$, полученными для монокристаллов TiO_2 в работах [4—7] с использованием света определенной поляризации, видно, что основные характеристики этих спектральных кривых находятся в хорошем качественном соответствии. Так, например, пик кривых $\Delta\varepsilon_{1\perp}$, $\Delta\varepsilon_{1\parallel}$ при энергии падающего фотона 3,57 эВ, полученный в работах [6, 7] и приписанный первому прямому

зонному переходу $\Gamma_5^+ - \Gamma_1^+$, наблюдается также и на спектральной зависимости $\Delta\epsilon_1$, полученной для неполяризованного света при энергии 3,53 эВ. С удовлетворительной точностью совпадают и местоположения других основных особых точек, связанных с переходами, включающими нижнюю валентную зону и верхнюю зону проводимости [7, 8]. Таким образом, на основании проведенного выше сопоставления можно сделать вывод о том, что результаты, полученные для монокристалла рутила в случае неполяризованного света, в общих чертах правильно описывают особенности спектральной зависимости $\Delta\epsilon_1$ и $\Delta\epsilon_2$. Следовательно, для качественного исследования особенностей зонной структуры поликристаллических образцов можно использовать неполяризованный свет для получения $\Delta R/R$ и усредненные значения $\bar{n}(\omega)$ и $\bar{k}(\omega)$, измеренные для монокристаллов с последующим анализом Крамерса-Кронига по вышеуказанной методике.

Измеренный спектр ЭО поликристаллического образца рутила показан на рис. 3, а на рис. 4 приведены рассчитанные спектральные зависи-

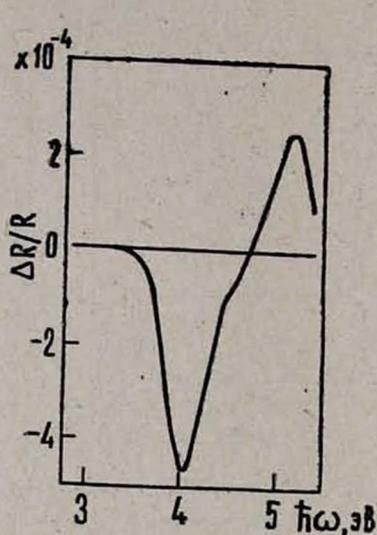


Рис. 3.

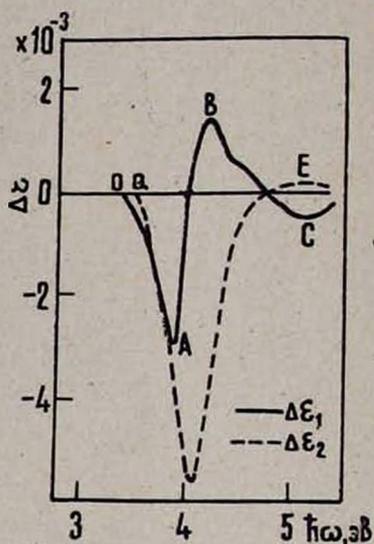


Рис. 4.

Рис. 3. Спектр электроотражения поликристаллического образца рутила.

Рис. 4. Спектральные зависимости $\Delta\epsilon_1$ и $\Delta\epsilon_2$ для поликристаллического образца рутила.

мости $\Delta\epsilon_1$ и $\Delta\epsilon_2$ для этого образца. Как видно из рис. 4, спектральная зависимость $\Delta\epsilon_1$, полученная для поликристаллических образцов, начинается не с величины 3 эВ, которая соответствует ширине запрещенной зоны рутила, а с энергии 3,3 эВ. Это, однако, не означает, что ширина запрещенной зоны поликристаллического рутила больше, чем у монокристаллического, поскольку поверхность поликристалла невозможно отполировать так же хорошо, как поверхность монокристалла, и ввиду сильного рассеяния на поверхности поликристаллических образцов в той спектральной об-

ласти, где отраженный от поверхности монокристалла сигнал невелик, у поликристаллических образцов его зарегистрировать не удается.

Тем не менее, общий ход спектров, полученных для поликристаллических образцов, находится в согласии со спектрами монокристаллических образцов, а местоположения основных максимумов и минимумов с удовлетворительной точностью совпадают. Следовательно, можно сделать вывод о том, что влияние межграницных полей монокристаллических зерен (с диаметром ~ 10 мкм) незначительно, и поскольку длина волны света ($\lambda \sim 10^2$ нм) много меньше размеров монокристаллических зерен, то поликристаллическому рутилу можно приписать зонную структуру, сходную с зонной структурой монокристаллического рутила. Как было показано выше, точно определить ширину запрещенной зоны поликристаллического рутила из спектров ЭО не удается, но то обстоятельство, что зонная структура поликристаллов рутила близка к зонной структуре монокристаллов, дает основания предположить, что для поликристаллов ширина запрещенной зоны E_g составляет величину ~ 3 эВ, соответствующую началу не прямых переходов для монокристаллических образцов [6—8]. В пользу этого свидетельствует и то обстоятельство, что при явлении фотолнза, обусловленного переходами зона—зона, полученная нами на поликристаллических образцах спектральная кривая фототока начинает увеличиваться при энергии падающих фотонов ~ 3 эВ.

Были исследованы спектры ЭО поликристаллических образцов рутила с различным содержанием Nb (от 0 до 2,5 атомных %), являющегося легирующей примесью при изготовлении фотовольтродов [11, 12]. Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что введение Nb почти не влияет на особенности зонной структуры, так как полученные кривые незначительно отличаются друг от друга, как это видно из таблицы, в которой приведены местоположения особых точек, обозначенные соответствующими буквами на рис. 4.

Таблица

Обозначение поликристаллов от H0 до H11 соответствует различному содержанию Nb, где возрастание номера образца на единицу соответствует увеличению содержания Nb на 0,25%

Образец	Особая точка							
	A	B	C	D	E	O	Q	
Монокристалл	3,85	4,175	5,1	3,95	5,05	3,0	3,45	
Поликристаллы	H0	3,85	4,25	5,1	4,075	5,15	3,25	3,55
	H1	3,85	4,25	5,2	4,075	5,25	3,2	3,5
	H2	3,875	4,2	5,175	4,025	5,25	3,35	3,53
	H3	3,925	4,25	5,2	4,025	5,25	3,3	3,53
	H4	3,875	4,275	5,25	4,025	5,25	3,3	3,53
	H5	3,875	4,23	5,1	4,05	5,1	3,3	3,53
	H7	3,875	4,25	5,25	4,05	5,25	3,35	3,53
	H11	3,875	4,23	5,2	4,05	5,5	3,3	3,53

Следует отметить, что поскольку наблюдается качественное согласие зонной структуры поликристаллических образцов рутила с теоретически рассчитанной в [8] методом ЛКАО зонной структурой монокристаллического рутила, то возможно, что в некоторых случаях при исследовании электроотражения для поликристаллов вышеупомянутый метод будет достаточно эффективным.

В заключение авторы выражают благодарность В. М. Арутюняну и А. Г. Саркисяну за полезное обсуждение.

Ереванский государственный
университет

Поступила 28.XII.1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fujishima, K. Honda. *Nature*, 238, 37 (1972).
2. H. P. Maraska, A. K. Ghosh. *Solar Energy*, 20, 443 (1978).
3. F. Arntz, Y. Yacobi. *Phys. Rev. Lett.*, 17, 857 (1966).
4. A. Frova, P. J. Boddy, Y. S. Chen. *Phys. Rev.*, 157, 700 (1967).
5. A. K. Ghosh, F. G. Wakim, I. Addis. *Phys. Rev.*, 184, 979 (1969).
6. K. Vos, H. I. Krusemeyer. *Sol. St. Com.*, 15, 949 (1974).
7. K. Vos, H. I. Krusemeyer. *I. Phys. C. Solid State Phys.*, 10, 2893 (1977).
8. K. Vos. *I. Phys. C. Sol. State Phys.*, 10, 2905 (1977).
9. М. Кардона. Модуляционная спектроскопия, Изд. Мир, 1972.
10. M. Cardona, G. Harbeke. *Phys. Rev.*, 137, 1467 (1965).
11. А. Г. Саркисян и др. Ученые записки ЕГУ, 1 (140), 63 (1979).
12. M. Shtozawa et al. *Yogyo Kyoki Sci.*, 83, 471 (1975).

ՌՈՒՏԻԼԻ ԲԱԶՄԱԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԱՆՏՐԱԳԱՐՁՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

ժ. Ռ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԵԼԻՔՍԵՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄԱԻԼՅԱՆ,
Ա. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Հ. Լ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Վ. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Աշխատանքում մշակված է ուտիլի բազմաբյուրեղների էլեկտրաանդրադարձման սպեկտրների հետազոտման մեթոդիկա չբեռացված լույսով լաբորան դեպքում: Ցույց է տրված, որ ուտիլի բազմաբյուրեղների և մոնոբյուրեղների գոտիական վառուցվածքները գտնվում են որակական համապատասխանության մեջ: Հետազոտված են նաև նիոբիումով լեզերացված ուտիլի բազմաբյուրեղների էլեկտրաանդրադարձման սպեկտրները:

INVESTIGATION OF ELECTROREFLECTION SPECTRA OF POLYCRYSTALLINE RUTIL

J. R. PANOSYAN, V. A. MELIKSEYAN, A. R. MAILYAN,
A. H. ARAKELYAN, H. L. MARGARYAN, V. M. ARAKELYAN

A method of the investigation of electroreflection spectra of polycrystalline rutil with nonpolarized light is proposed. A qualitative accordance of band structures of polycrystalline and monocrystalline rutil is shown. The electroreflection spectra of polycrystalline, niobium-doped rutil samples were also investigated.