

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТОДОМ ФОТОЛИЗА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ZnO

В. М. АРУТЮНЯН, А. Г. САРКИСЯН, Ж. Р. ПАНОСЯН,
Р. С. АКОПЯН, А. О. АРАКЕЛЯН, А. Л. МАРГАРЯН

Исследуется влияние легирующих добавок Al , Y , In и температуры синтеза фотоэлектродов из полупроводниковой окиси цинка на эффективность преобразования солнечной энергии методом фотолиза воды. Исследуется также влияние режимов термообработки и легирующих добавок на электрофизические свойства ZnO . Легирование электродов из ZnO иттрием и алюминием значительно смещает максимум fotocувствительности в сторону длинных волн, при этом в случае фотоэлектродов, легированных Al , одновременно расширяется область fotocувствительности.

В последние годы широкое развитие получили исследования, имеющие конечной целью создание недорогих систем, эффективно разлагающих воду на кислород и водород под действием солнечного света. Создание таких систем открыло бы широкие перспективы для утилизации энергии Солнца, которое является мощным, экологически чистым и практически неиссякаемым источником энергии. Одним из перспективных методов преобразования солнечной энергии является фотоэлектролиз воды с помощью полупроводниковых электродов. В установках для фотолиза чаще всего используются фотоэлектроды, изготовленные из химически стойких к водным электролитам окислов переходных металлов (в первую очередь TiO_2). Существующие в настоящее время установки с такими fotocувствительными электродами имеют малый КПД и поэтому не экономичны. Это главным образом связано с недостаточной изученностью электрофизических, оптических и фотоэлектрохимических свойств вышеназванных окислов.

В последнее время исследованию процессов фотолиза воды с фотоэлектродами на основе TiO_2 и $SrTiO_3$ и других материалов посвящено много работ (см., например, [1—5]).

Настоящая работа посвящена исследованию процесса фотолиза воды с поликристаллическими фотоэлектродами из ZnO . Полупроводниковые свойства окиси цинка изучаются давно и весьма интенсивно (см., например, [6—10]). Исследованы также возможности фотоэлектрохимического разложения воды с использованием анода из ZnO [11—13]. Нами методом спекания при разных температурах (900—1300°C) в среде CO были изготовлены образцы из ZnO (марки «ЧДА»), а также образцы, содержащие легирующие добавки (1 ат. % Y , Al , In). Легирование производилось методом спекания в воздухе при температуре 1000°C спрессованных брикет-

тов из порошка смеси ZnO и соответствующего окисла легирующего элемента (Al_2O_3 , Y_2O_3 , In_2O_3). Все полученные образцы имели проводимость n -типа.

В таблице приведены результаты исследования электрофизических свойств полученных образцов в зависимости от температуры синтеза и от содержания легирующих добавок. С увеличением температуры синтеза от 900 до 1300°C электропроводность увеличивается почти на три порядка. Это связано с тем, что увеличение температуры синтеза приводит к большому отклонению от стехиометрического состава ZnO , т. е. в запрещенной зоне увеличивается число донорных центров в виде избыточных против стехиометрии атомов цинка.

Таблица

Состав образцов	Электропроводность σ , $om^{-1} cm^{-1}$	Подвижность электронов μ , cm^2/Vc	Концентрация электронов n , cm^{-3}	Ток фотолиза I_f , mA	Темновой ток I_T , mA	КПД η , %
ZnO (900°C)*	$1,4 \cdot 10^{-3}$	9	$2 \cdot 10^{16}$	23	0,13	0,6
ZnO (1000°C)	$4 \cdot 10^{-3}$	39	$4 \cdot 10^{16}$	50	0,4	1,3
ZnO (1100°C)	8	12	$3 \cdot 10^{18}$	38	0,4	1,0
ZnO (1200°C)	10	5	$2 \cdot 10^{18}$	28	0,01	0,7
ZnO (1300°C)	12	2	$5 \cdot 10^{18}$	15	0,01	0,4
$Zn_{0,99}Y_{0,01}O$	12	10	$2 \cdot 10^{19}$	32	0,2	0,8
$Zn_{0,99}Al_{0,01}O$	10	9	$7 \cdot 10^{18}$	28	0,03	0,7
$Zn_{0,99}In_{0,01}O$	95	—	—	3,5	0,4	0,1

* В скобках приведена температура синтеза.

С повышением температуры синтеза наблюдается также уменьшение подвижности носителей. Более «жесткие» условия синтеза приводят к увеличению числа междоузельных атомов цинка; возрастает и плотность механических дефектов. В этих условиях увеличивается рассеяние и, следовательно, уменьшается подвижность электронов и дырок.

Вводимые в ZnO примеси оказались электроактивными и в широких пределах изменяли электропроводность ZnO . Концентрация носителей в зависимости от содержания легирующих добавок и от режимов синтеза изменялась более чем на два порядка.

Исследование температурной зависимости удельной электропроводности проводилось в диапазоне температур 200—500°K. На рис. 1 приведена температурная зависимость электропроводности образцов $ZnO < Al >$ и $ZnO < Y >$. В обоих случаях образцы обладают положительным температурным коэффициентом удельной электропроводности. Наблюдаемые на кривых два наклона соответствуют двум различным источникам электронов проводимости. Примесные атомы Al и Y в запрещенной зоне ZnO образуют глубокие донорные уровни с различными энергиями активации (0,07 ÷ 0,2 эВ). Наряду с ними появляются также междоузельные атомы

цинка, которые создают мелкие (0,05 эВ) донорные уровни. В рассматриваемом интервале температур они полностью ионизованы.

Исследование фотолиза проводилось с помощью электродов, изготовленных из полученных образцов, методом, описанным в [3]. Фотолиз воды проводился в фотоэлектрохимической ячейке (рис. 2), состоящей из

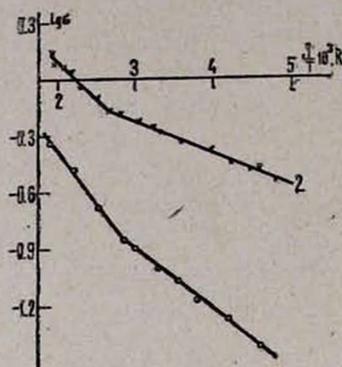


Рис. 1.

Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности:

1) $Zn_{0,99}Al_{0,01}O$; 2) $Zn_{0,99}Y_{0,01}O$.

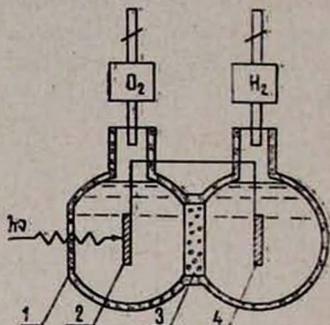


Рис. 2.

Рис. 2. Схематическое изображение фотоэлектрохимической ячейки: 1 — кварцевое окно, 2 — полупроводниковый электрод, 3 — ионообменная мембрана, 4 — платиновый электрод.

двух стеклянных отсеков, разделенных ионообменной мембраной. Полупроводниковый электрод помещался в анодный отсек, имеющий для освещения поверхности анода кварцевое окно. Второй электрод из платины помещался в другой отсек ячейки. Анодный отсек заполнялся 5*N* щелочноводным раствором, катодный отсек — 5*N* кислотноводным раствором. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа высокого давления марки ДКСШ-1000.

Проводились исследования также непосредственно под Солнцем при интенсивности солнечного излучения 100 мВт/см². Под действием света при короткозамкнутых электродах происходит фотоэлектрохимическое разложение воды. На полупроводниковом электроде выделяется кислород, а на металлическом катоде — водород. Как известно, водород является лучшим горючим, причем продуктом сгорания водорода вновь является вода. Об эффективности процесса выделения газов можно судить по току фотолиза. В таблице приводятся значения тока фотолиза (при постоянном освещении электродов ксеноновой лампой) в зависимости от температуры восстановления и от содержания легирующих добавок в ZnO . Ток фотолиза с увеличением температуры восстановления электродов уменьшается, при этом темновые токи также уменьшаются, а эффективность (КПД) преобразования солнечной энергии изменяется от 0,4 до 1,3%. Фотоэлектроды, восстановленные при 1000°C, обладали максимальным КПД η, равным 1,3%. КПД преобразования определялся по результатам

измерений, проведенных непосредственно под Солнцем, как отношение химической энергии полученного водорода к солнечной энергии, падающей на фотокатод. Количество водорода, выделяемое в процессе фотолиза, определялось согласно закону Фарадея. Значения КПД, приведенные в таблице, являются усредненными значениями результатов измерений по крайней мере 10 образцов.

Отметим, что образцы с максимальным КПД ($\eta = 1,3\%$) преобразования обладали также максимальной подвижностью электронов, что указывает на уменьшение концентрации дефектов решетки. Последнее приводит к тому, что диффузионная и дрейфовая длины дырок также увеличиваются и большее количество генерированных излучением дырок успевает достичь поверхности полупроводника и принять участие в процессе разложения воды. На рис. 3 приводятся результаты исследования спектральной

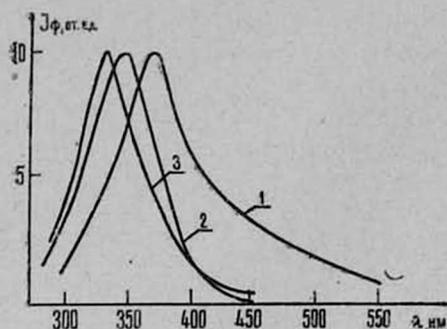


Рис. 3.

Рис. 3. Спектральная зависимость тока фотолиза:

1) $Zn_{0,99}Al_{0,01}O$; 2) $Zn_{0,99}Y_{0,01}O$; 3) ZnO .

Рис. 4. Зависимость анодного фототока от потенциала:

1) ZnO ($1000^\circ C$); 2) ZnO ($1200^\circ C$); 3) ZnO ($1300^\circ C$);

4) $Zn_{0,99}Y_{0,01}O$; 5) $Zn_{0,99}Al_{0,01}O$; 6) $Zn_{0,99}In_{0,01}O$.

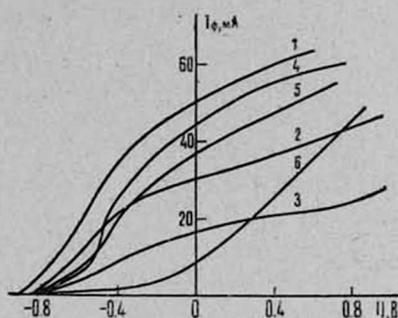


Рис. 4.

зависимости тока фотолиза. Видно, что в случае электродов из $ZnO < Y >$ и $ZnO < Al >$ имеется заметный сдвиг максимума чувствительности в сторону длинных волн по сравнению со случаем электродов из нелегированного ZnO . В случае электродов, легированных алюминием, одновременно со смещением максимума наблюдается также расширение области спектральной чувствительности в сторону видимой области спектра. В этом случае область спектральной чувствительности расширяется до 550 нм, в то время как нелегированные электроды из ZnO не обладают фоточувствительностью при освещении светом с длиной волны, большей чем 450 нм. Указанное изменение спектральной чувствительности $ZnO < Al >$ должно было бы привести к существенному повышению эффективности преобразования, однако такое увеличение не наблюдается. Вероятнее всего это связано с уменьшением подвижности при легировании ZnO алюминием. Этот вопрос требует дальнейшего исследования, в частности, необходимо непосредственно измерить время жизни дырок.

Результаты исследования зависимости анодного фототока от внешне-

го потенциала (поляризационные кривые) в водном электролите $1N NaOH$ приведены на рис. 4. Потенциал плоских зон, определяемый по поляризационным кривым как потенциал начала анодного тока, в зависимости от температуры восстановления ZnO и от содержания легирующих добавок изменяется в интервале от 0,8 до 0,95 В. Следует отметить, что с увеличением плоских зон КПД преобразования электродов увеличивается. Указанная закономерность не наблюдается в случае электродов из $ZnO < In >$. В этом случае хотя потенциал плоских зон и большой, но КПД преобразования этих электродов мал (0,1%). Из поляризационных кривых в области отрицательных потенциалов резкое уменьшение КПД фотоэлектродов из $ZnO < In >$ может быть объяснено резким увеличением скорости поверхностной рекомбинации носителей на границе раздела полупроводник—электролит и уменьшением их подвижности. Это означает, что эффективное время жизни дырок уменьшается и все меньшая часть фотогенерированных носителей достигает поверхности и участвует в процессе фотолиза.

Надо отметить, что повышение температуры восстановления ZnO , а также его легирование Y и Al также приводят к повышению скорости поверхностной рекомбинации носителей, но, судя по результатам измерений, в меньшей степени.

Таким образом, результаты исследований показали, что КПД преобразования солнечной энергии с помощью электродов из восстановленного ZnO существенным образом зависит от температуры восстановления. Легирование ZnO соответствующими электроактивными добавками, приводящими к смещению максимума fotocувствительности электродов в сторону длинных волн, может оказаться одним из эффективных путей повышения КПД процесса фотолиза до экономически выгодных значений, если будут найдены эффективные методы сохранения приемлемых значений времени жизни неосновных носителей заряда и обеспечения сравнительно малых концентраций поверхностных состояний и скорости рекомбинации через них.

Ереванский государственный
университет

Поступила 24. V. 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Ghosh, H. P. Maruska. J. Electrochem. Soc., 124, 1516 (1977).
2. H. P. Maruska, A. R. Ghosh. Solar Energy, 20, 443 (1977).
3. А. Г. Саркисян и др. Ученые записки ЕГУ, Естественные науки, 1, 63 (1979).
4. Г. Ст. Бапкиров, Ю. В. Плещков. Электрохимия, 16, 238 (1980).
5. А. Г. Саркисян и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 15, 221 (1980).
6. Eda Kazuo. J. Appl. Phys., 50, 4436 (1979).
7. C. G. Shirby, W. M. Paulson. J. Appl. Phys., 50, 5782 (1979).
8. J. Aranovich, A. Ortiz, R. H. Bube. J. Vac. Sci. and Technol., 16, 994 (1979).
9. I. Nobbs, F. Gillespie. J. Phys. Chem. Sol., 31, 2353 (1970).
10. G. Helland, W. Bauor, M. Neuhans. Ph. Ch. Ph. Biol., 16, 315 (1972).
11. A. Fujishima, K. Honda. Denki Kagaku, 40, 33 (1972).
12. H. Gerisher. J. Elanal. Chem. Interf. Elchem., 58, 263 (1975).
13. А. И. Асанов. ДАН СССР, 225, 638 (1975).

**ZnO-ից ՊԱՏՐԱՍՏՎԱԾ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴԶԱՅԻՆ ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐՈՆԵՐԻ
ՕԿՆՈՒԹՅԱՄԲ ԱՐԵՎԻ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄԸ ԶՐԻ
ՖՈՏՈԼԻՋԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ժ. Ռ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱԿՈՅԱՆ,
Ա. Հ. ԱՌԱՔԵՆՅԱՆ, Հ. Լ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կիսահաղորդչային ջինկի օքսիդից պատրաստված ֆոտոէլեկտրոդների մեջ լեդիրացնող խառնուրդների (Al, Y, In) և նրանց սինթեզի շերտաստիճանի ազդեցությանը չրի ֆոտոլիզի եղանակով արևի էներգիայի փոխակերպման էֆեկտիվության վրա:

**CONVERSION OF SOLAR ENERGY BY MEANS OF WATER
PHOTOLYSIS WITH ZnO SEMICONDUCTOR ELECTRODES**

V. M. HARUTYUNIAN, A. G. SARKISIAN, G. R. PANOSIAN,
R. S. HAKOBIAN, A. O. ARAKELIAN, A. L. MARGARIAN

The influence of doping impurities of Al, Y, In as well as of the temperature of ZnO semiconductor electrodes synthesis on the efficiency of solar energy conversion by means of water photolysis has been investigated. The doping of electrodes with yttrium and aluminium resulted in a considerable displacement of photosensitivity maximum to longer wavelengths with the simultaneous widening of photosensitivity range in the case of Al doped electrodes.