

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТОДОМ ФОТОЛИЗА ВОДЫ

Ж. Р. ПАНОСЯН, В. М. АРУТЮНЯН, А. Г. САРКИСЯН,
В. А. МЕЛИКСЕТАН, А. Л. МАРГАРЯН, А. А. ПОГОСЯН

Эффективность разложения воды на водород и кислород при фотолизе воды с использованием полупроводниковых фотоэлектродов в значительной мере определяется спектральной областью их фоточувствительности, а также генерационно-рекомбинационными процессами на границе раздела полупроводник-электролит. С этой точки зрения целесообразно исследовать действие различных факторов на спектральные характеристики фототока через переход полупроводник-электролит или квантовую эффективность $\eta(\lambda)$ преобразования солнечной энергии.

На рис. 1 показаны полученные с помощью методики, описанной в [1], спектральные зависимости фототока при фотолизе воды с полупроводниковыми фотоанодами из частично восстановленных TiO_2 и ZnO . Видно, что эти фотоаноды фоточувствительны лишь в ультрафиолетовой области спектра $\lambda < 410$ нм. Для удобства сравнения спектральные зависимости фототока на рисунках приведены в относительных единицах, а их максимумы, имеющие различные значения, изображены как равные величины. Область

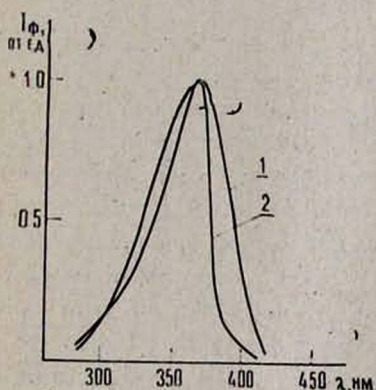


Рис. 1.

Рис. 1. Спектральные зависимости фототока для фотоанодов из TiO_2 (кривая 1) и ZnO (кривая 2).

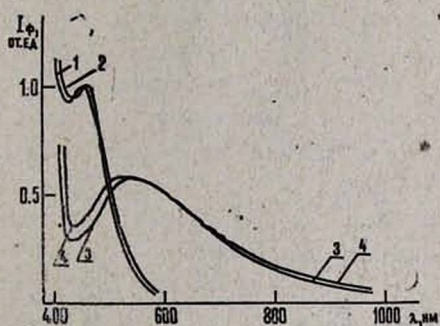


Рис. 2.

Рис. 2. Спектральные зависимости фототока для фотоанодов из TiO_2 , легированных различными примесями: 1 — $TiO_2 \langle Cr \rangle$, 2 — $TiO_2 \langle Cr \rangle \langle Nb \rangle$, 3 — $TiO_2 \langle V \rangle$, 4 — $TiO_2 \langle V \rangle \langle Nb \rangle$.

спектрального распределения фототока для анодов из TiO_2 при собственном поглощении несколько шире, чем для анодов из ZnO . Спад на коротковолновом участке обусловлен как падением спектральной интенсивности

возбуждающего источника света, так и поверхностной рекомбинацией, влияние которой становится существенным в этой области спектра.

Как было отмечено в [1], легирование полупроводниковых фотоанодов одновременно акцепторными и донорными примесями может привести как к расширению спектральной области fotocувствительности в длинноволновую сторону, так и к повышению эффективности преобразования солнечной энергии. До сих пор рассматривалось влияние легирования примесью одного типа: донорной или акцепторной [2—4]. Нами проводилось также легирование поликристаллического TiO_2 одновременно акцепторной примесью — хромом (Cr) или ванадием (V), и донорной примесью — ниобием (Nb). Спектральные области fotocувствительности фотоанодов из TiO_2 , легированных только акцепторами (Cr или V), почти такие же, как и при легировании одновременно и акцептором, и донором, как это видно из рис. 2, на котором показана только область примесного поглощения. Естественно предположить, что появление fotocувствительности в этой области связано с глубокими акцепторными уровнями, создаваемыми Cr или V , а наличие Nb , создающего мелкие донорные уровни, приводит лишь к небольшому сдвигу фототока в длинноволновую сторону на начальном участке собственного поглощения. Спектральная зависимость фототока для $TiO_2 < Cr >$ находится в согласии со спектром поглощения, полученным в [1]. Однако сдвиг спектра fotocувствительности фотоанодов не приводит к увеличению эффективности преобразования солнечной энергии. Прежде всего, в этой области коэффициент поглощения $\alpha < 10^4 \text{ см}^{-1}$ даже при самых высоких уровнях легирования, тогда как в собственной области α достигает значений $\sim 10^6 \text{ см}^{-1}$. С другой стороны, легирование акцепторными примесями приводит к уменьшению подвижности носителей и появлению дополнительных центров рекомбинации.

Для выяснения вклада различных участков спектра в КПД преобразования в процессе фотолиза целесообразно рассматривать не спектральную зависимость фототока, а спектральную зависимость квантовой эффективности $\eta(\lambda)$. У фотоанодов из TiO_2 $\eta(\lambda)$ достигает значения 80%, что согласуется с данными [2, 5]. В дальнейшем для удобства сравнения квантовой эффективности в различных случаях $\eta(\lambda)$ будем приводить в относительных единицах. На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость $\eta(\lambda)$ для фотоанода из TiO_2 , легированного Cr и Nb , где в области примесного поглощения обнаруживается незначительное увеличение $\eta(\lambda)$. Так как максимум спектра излучения солнца находится в видимой области, то даже малое увеличение $\eta(\lambda)$ в этой области может привести к увеличению КПД преобразования. Для этого следует подобрать оптимальные концентрации акцепторов и доноров, причем концентрация последних должна быть значительно больше, так как величина приповерхностного изгиба зон, необходимого для эффективного разделения неравновесных носителей, определяется также степенью перекомпенсации полупроводника. Некоторое смещение $\eta(\lambda)$ в длинноволновую сторону (рис. 3, кривая 2) наблюдается также при приложении внешнего смещения, когда плюс подается на полупроводниковый фотоанод, а минус — на металлический катод.

Сдвиг в длинноволновую сторону увеличивается с увеличением внешней ЭДС. Такое смещение обусловлено тем, что при увеличении припо-

верхностного изгиба зон (которое, кроме внешнего смещения, может быть вызвано также изменением РН и концентрации электролита [1]) пространственное разделение электронно-дырочных пар происходит эффективнее и поверхности полупроводника достигает относительно большая часть дырок, возбужденных длинноволновым светом в глубине полупроводника.

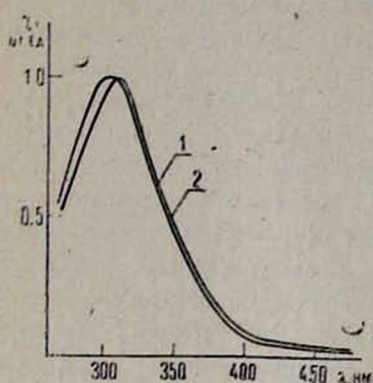


Рис. 3.

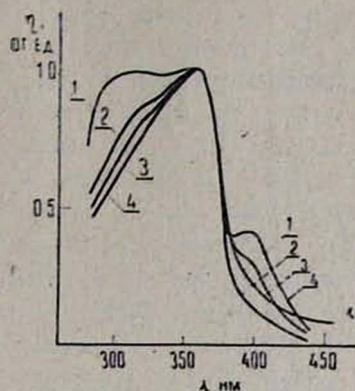


Рис. 4.

Рис. 3. Спектральная зависимость $\eta(\lambda)$ для перехода $TiO_2(Cr)(Nb)$ и $1N KCl$: 1 — без внешнего смещения ($U=0$), 2 — $U=1,5$ В.

Рис. 4. Влияние внешнего смещения на $\eta(\lambda)$ для фотоанода $ZnO(Al)$: 1 — $U=0$, 2 — $U=0,5$ В, 3 — $U=2$ В, 4 — $U=3$ В.

Зависимости $\eta(\lambda)$ для фотоанодов на основе поликристаллического $ZnO(Al)$ приведены на рис 4, где показано влияние внешней ЭДС на $\eta(\lambda)$. В отсутствие внешнего смещения участок $\eta(\lambda)$, обусловленный по-видимому поверхностными состояниями ZnO [6], проявляется в виде длинноволнового хвоста (кривая 1), который при 0,5В значительно уменьшается (кривая 2), а при смещении в 2 или 3 В (кривые 3 и 4) проявляется отчетливая структура с резко спадающим длинноволновым краем. Полагая, что fotocувствительность в этой области при большом внешнем смещении обусловлена наличием в ZnO донорной примеси Al , и экстраполируя длинноволновый край, находим, что глубина уровней, ответственных за фотоотклик, составляет величину $\sim 0,35$ эВ. Увеличение fotocувствительности в примесной области с увеличением внешнего смещения можно объяснить следующим образом. С увеличением приповерхностного изгиба зон уровень Ферми в приповерхностном слое смещается вниз относительно глубоких донорных уровней, что приводит к уменьшению их заселенности. Следовательно, в приповерхностном слое увеличивается вероятность оптических переходов электронов из валентной зоны на освободившиеся донорные уровни, а образовавшиеся в валентной зоне свободные дырки ввиду наличия сильного поля достигают поверхности и могут принять участие в фотохимической реакции.

Значительный интерес представляет влияние состояния поверхности полупроводниковых фотоэлектродов на поляризационные характеристики (т. е. зависимость анодного фототока от потенциала при действии интегрального света). На рис. 5 показаны поляризационные характеристики

фотоанодов из $ZnO < Al >$ до травления в уксусной кислоте (кривая 1) и после травления в течение 10 мин (кривая 2), откуда видно, что кривая 2 достигает насыщения значительно быстрее кривой 1. При относительно небольшом увеличении поверхностного изгиба зон пространственное разделение генерированных светом электронно-дырочных пар является недостаточно эффективным, и поверхности достигает значительное число электронов, которые при наличии центров рекомбинации на поверхности рекомбинируют с достигшими поверхности дырками. При малой концентрации рекомбинационных центров на поверхности (т. е. после травления) потери числа дырок на поверхности незначительны, и обусловленный ими фототок быстрее достигает насыщения. Поляризационные кривые, полученные для фотоанодов, легированных различными примесями, показывают, что во многих случаях влияние поверхностной рекомбинации довольно существенно [4]. Легирование фотоанодов, кроме увеличения концентрации поверхностных центров, иногда приводит к уменьшению изгиба зон пропорционально изменению потенциала начала анодного фототока.

Таким образом, представляет определенный интерес рассмотрение влияния наличия центров поверхностной рекомбинации на квантовую эффективность процесса фотолиза. Для этой цели была использована модель процесса фотолиза [7], авторы которой учли целый ряд важных аспектов проблемы и изучили закономерности, имеющие место при фотолизе воды. Однако в [7] не рассматривалось влияние поверхностных состояний, а также не учитывалось изменение энергетического спектра носителей заряда после их генерации.

В использованной нами модели процесса фотолиза было учтено вышесказанное, а в основу положен следующий механизм фотохимической реакции на переходе полупроводниковый фотоанод—электролит. В электролите имеются донорные состояния — отрицательные ионы OH^- , электроны которых могут перейти на генерированную светом и достигшую поверхности дырку. В результате перехода донорные состояния в электролите распадаются и происходит выделение газообразного кислорода. При рассмотрении энергетического спектра донорных состояний мы использовали распределение Гаусса. Электрон с донорного состояния туннелирует на поверхностную дырку через потенциальный барьер, обусловленный адсорбированными на поверхности полупроводника молекулами воды и слоем Гельмгольца. При расчете числа избыточных носителей заряда, достигших поверхности, учитывались как носители, родившиеся в области пространственного заряда, так и носители, родившиеся в квазинейтральной области. Для упрощения расчетов предполагалось, что напряженность поля в области пространственного заряда постоянна. Далее, с учетом вероятности рекомбинации на поверхности и после соответствующих преобразований были получены аналитические выражения для фототока и квантовой эффективности. На рис. 6 показаны расчетные зависимости $\eta(\lambda)$ для различных скоростей поверхностной рекомбинации (S) и при различных величинах ширины ОПЗ. Как видно на рис. 6, в отсутствие поверхностной рекомбинации $\eta(\lambda)$ возрастает, стремясь к насыщению. С увеличением влияния поверхностной рекомбинации возрастание η с уменьшением λ происходит медленнее, и при некотором значении λ η проходит через максимум, причем

с увеличением скорости поверхностной рекомбинации возрастание η еще более замедляется и максимум наблюдается при больших длинах волн.

Полученные экспериментальные зависимости $\eta(\lambda)$ (рис. 3, 4) находятся в качественном согласии с теоретически рассчитанными зависимостями. Рассчитаны также значения $\eta(\lambda)$ при различных величинах изгиба зон

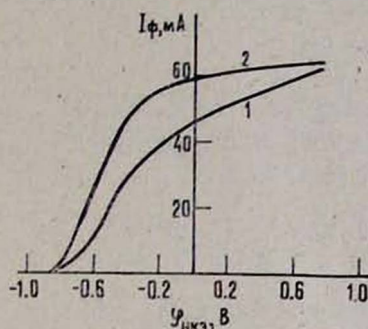


Рис. 5.

Рис. 5. Зависимость анодного фототока от потенциала для ZnO: 1 — до травления в уксусной кислоте, 2 — после травления.

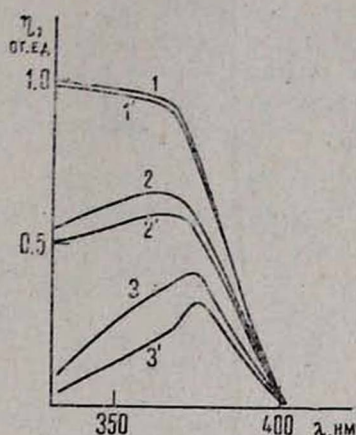


Рис. 6.

Рис. 6. Рассчитанная квантовая эффективность фотолиза при различных скоростях поверхностной рекомбинации ($S = 0$, кривые 1 и 1', $S = V_t/8$, кривые 2 и 2' и $S = V_t/4$, кривые 3 и 3'; V_t — тепловая скорость) и для различных величин ширины ОПЗ ($W = 2 \cdot 10^{-5}$ см, кривые 1, 2, 3 и $W = 5 \cdot 10^{-5}$ см, кривые 1', 2', 3').

у поверхности как при больших S , так и при $S = 0$. Увеличение изгиба зон при $S = 0$ вызывает небольшой сдвиг η в длинноволновую сторону, что в конечном счете не может привести к значительному изменению КПД преобразования при действии интегрального солнечного света. Однако при больших S увеличение изгиба зон существенно увеличивает η , особенно в коротковолновой области, что может в несколько раз увеличить фототок при действии интегрального света, что наблюдалось для различных полукристаллических фотоанодов из TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 при облучении светом лампы ДКСШ-1000 или непосредственно солнечным светом с применением внешней ЭДС.

Ереванский государственный
университет

Поступила 5. IV. 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Паносян Ж. Р. и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 15, 293 (1980).
2. Ghosh A. K., Maruska H. P. J. Electrochem. Soc., 124, 1516 (1977).
3. Houltham J. F., Hamilton J. R., Madacs D. P. Mater. Res. Bull., 14, 915 (1979).
4. Арутюнян В. М. и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 15, 438 (1980).
5. Mavroides J. G. et al. Mater. Res. Bull., 10, 1023 (1975).
6. Акимов И. А. В сб. Спектроскопия фотопревращений в молекулах, Изд. Наука, Л., 1977, стр. 239.
7. Bokris J. O'M., Uosaki K. Int. J. of Hydrogen Energy, 2, 123 (1977).

ՋՐԻ ՖՈՏՈԼԻԶԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԱՐԵԳԱԿԱՆԱՅԻՆ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ
ՓՈԽԱԿԵՐՊՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆԱՐԱՐՈՒԹՅԱՆ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ԿԱԽՎԱՍՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

ժ. Բ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Վ. Ա. ՄԵԼԻՔՍԵՅԱՆ, Հ. Լ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Հետազոտված են ֆոտոլիզի պրոցեսում օգտագործվող կիսահաղորդչային TiO_2 և ZnO ֆոտոանոդների բվանային արդյունաբարության սպեկտրալ կախվածությունները: Քննարկված են ֆոտոանոդների դոնորային և ակցեպտորային խառնուրդներով միաժամանակ լեզիրացման, ինչպես նաև արտաքին էլՇՈՒ-ի և մակերևութային վիճակների ազդեցությունները էֆեկտիվության սպեկտրալ կախվածության վրա:

SPECTRAL DEPENDENCIES OF THE EFFICIENCY
OF SOLAR ENERGY CONVERSION BY MEANS
OF WATER PHOTOLYSIS

J. R. PANOSYAN, V. M. HARUTYUNYAN, A. G. SARKISYAN,
V. A. MELIKSEYAN, H. L. MARGARYAN, A. A. POGHOSYAN

Spectral dependencies of the quantum efficiency of TiO_2 and ZnO semiconductor photoanodes obtained at the conversion of solar energy by means of the method of water photolysis were investigated. The influence of an external bias, of doping the photoanodes with donor and acceptor impurities as well as of photoanode surface states on the spectral dependencies of the efficiency is considered and a qualitative account for the measured dependencies is given.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, 17, 35—39 (1982)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕ-
НИЕ ОБЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ $n-GaP$

С. А. АЙРАПЕТЯН, С. К. НИКОГОСЯН, В. А. СААКЯН, А. С. САРОЯН

Известно, что крупномасштабные флуктуации в распределении электрически активных примесей в объеме полупроводника приводят к возникновению неоднородного электростатического потенциала, который, в свою очередь, модулирует края энергетических зон [1]. Последнее обстоятельство сильно влияет на электрические характеристики полупроводника. Поэтому измерение температурной зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Холла может дать сведения об этих крупномасштабных дефектах (размеры, зарядовое состояние и т. д.).

Дефекты в монокристаллах образуются как технологическим путем, во время выращивания, так и вследствие облучения однородного полупроводника различными высокоэнергетическими частицами. В работах [2, 3] исследовались эффект Холла и электропроводность образцов $n-GaP$ после облучения электронами с энергией 1 и 50 МэВ. В этих работах главным