Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 18, вып. 1, 39—47 (1983)

УДК 621.315;541.15

ФОТОЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ С ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ Fe_2O_3

В. М. АРУТЮНЯН, А. Г. САРКИСЯН, Ж. Р. ПАНОСЯН, Г. Э. ШАХНАЗАРЯН, Г. М. СТЕПАНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 20 апреля 1982 г.)

В работе исследованы электрофизические и фотохимические свойства окиси железа в зависимости от степени восстановления и от содержания в образцах примесных атомов титана. Показано, что при легировании титаном фоточувствительность электродов на основе Fe_2O_3 значительно повышается. Найдено также, что легирование Fe_2O_3 титаном приводит к смещению потенциала плоских зон фотоэлектродов в сторону более отрицательных значений. Рассмотрено влияние легирования, а также внешнего смещающего напряжения на спектральные характеристики тока фотолиза.

Окись железа Fe_2O_3 является перспективным материалом для фотоэлектродов из-за отсутствия фотокоррозии в растворах водных электролитов при осуществлении электролиза воды под воздействием солнечного излучения. Кроме того, в отличие от большинства других исследованных для этих целей полупроводниковых материалов, окись железа способна поглощать значительную долю спектра солнечного излучения и поэтому может обладать большим значением эффективности преобразования солнечной энергии.

Фотоэлектроды на основе Fe_2O_3 исследовались ранее в ряде работ [1—5]. Полученные в этих работах значения эффективности преобразования солнечной энергии на фотоэлектродах Fe_2O_3 пока невысокие. Известно, что такие сравнительно хорошо исследованные материалы, как TiO_2, $SrTiO_3$, ZnO [5—10], хотя и поглощают значительно меньшую по сравнению с Fe_2O_3 часть спектра Солнца, но тем не менее имеют значения эффективности бо́льшие, чем известные в литературе значения для фотоэлектродов на основе Fe_2O_3. Главными причинами малой эффективности фотоэлектродов Fe_2O_3 являются видимо сравнительно низкий квантовый выход ($\sim 40\%$) и недостаточно отрицательное для фоторазложения воды значение потенциала плоских зон. В частности, причиной низкой квантовой эффективности фотоэлектродов из окиси железа являются значительные потери носителей из-за малых значений подвижности неосновных носителей заряда [11] и соответственно их диффузионной длины, уменьшающих глубину слоя, из которого генерированные дырки успевают достичь поверхности полупроводника раньше, чем произойдет рекомбинация.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния степени восстановления и легирования на электрофизические и фотоэлектрохимические свойства окиси железа и, в частности, влияния концентрации примеси ти-

тана на такие важные для фотоэлектролиза параметры, как подвижность носителей заряда, спектральная чувствительность и потенциал плоских зон.

Стехиометрическая окись железа при комнатной температуре, как известно, является практически непроводящей ($\rho \sim 10^{12}$ Ом·см). Поэтому фотоэлектроды для исследования процесса фотоэлектролиза воды были изготовлены нами из частично восстановленной окиси Fe_2O_3, легированной титаном. Восстановление Fe_2O_3 (марки «ОСЧ») проводилось в среде CO при разных температурах (900—1200°С) в течение двух часов. Легирование проводилось спеканием спрессованного брикета, состоящего из порошков Fe_2O_3 и TiO_2 (марки «ОСЧ»), при температурах 1100—1200° С в течение 12 часов на воздухе. Таким образом были получены образцы Fe_2O_3, содержащие 0,5—2,5 ат.% титана. Все полученные образцы имели электронный тип проводимости. Были исследованы электрофизические свойства полученных образцов в зависимости от содержания в них легирующей примеси, а также от изменения температуры восстановительного отжига, приводящего к разной степени восстановления образцов. Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав образцов	Электропроводность σ, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Концентрация электронов n, $см^{-3}$	Подвижность электронов μ, $см^2/Вс$	Диэлектрическая проницаемость ε
Fe_2O_3 (не восстановленный)	10^{-12}	—	—	18
Fe_2O_3 (900°С)*	0,265	—	—	20
Fe_2O_3 (1000°С)	10,3	$2 \cdot 10^{18}$	3,4	25
Fe_2O_3 (1100°С)	18,7	$5 \cdot 10^{19}$	2,65	29
Fe_2O_3 (1200°С)	20,1	$8 \cdot 10^{19}$	1,57	32
$Fe_{1,99}Ti_{0,01}O_3$	0,02	$4,95 \cdot 10^{17}$	0,13	25
$Fe_{1,98}Ti_{0,02}O_3$	0,12	$3,7 \cdot 10^{17}$	1,72	21
$Fe_{1,97}Ti_{0,03}O_3$	0,09	—	—	15
$Fe_{1,96}Ti_{0,04}O_3$	0,08	$1.22 \cdot 10^{17}$	2,04	18
$Fe_{1,95}Ti_{0,05}O_3$	0,08	—	—	10

* В скобках указана температура восстановительного отжига.

Непроводящая окись Fe_2O_3 при восстановлении становится проводящей, при этом электропроводность увеличивается почти на 14 порядков. В зависимости от степени восстановления (температуры восстановительного отжига) электропроводность изменяется всего лишь на два порядка. Такое неравномерное изменение электропроводности в зависимости от степени восстановления образцов вероятнее всего связано с увеличением рассеяния на возникающих при восстановлении кислородных вакансиях. Аналогичным образом влияют на электропроводность примесные атомы титана, создающие донорные центры в решетке Fe_2O_3. Введение в Fe_2O_3 до 1 ат.% титана приводит к возрастанию электропроводности образцов на 11 порядков. При дальнейшем увеличении содержания титана электропроводность почти не изменяется. Насыщение величины электропровод-

ности связано вероятно с увеличением рассеяния на примесных атомах титана. Уменьшение электропроводности легированной титаном окиси железа по сравнению с восстановленными образцами здесь связано с возможной частичной компенсацией мелких донорных центров. Известно, что катион в решетке окиси железа может находиться как в низшем (Fe^{2+}), так и в высшем (Fe^{4+}) валентных состояниях. Увеличение содержания титана видимо приводит к увеличению количества четырехзарядных ионов железа, создающих акцепторы, что приводит к частичной компенсации образцов.

В табл. 1 приведены результаты исследования эффекта Холла. С увеличением температуры восстановления происходит увеличение концентрации носителей заряда на порядок, одновременно подвижность носителей уменьшается примерно в два раза. Объясняется это тем, что увеличение температуры восстановления приводит не только к увеличению числа вакансий в анионной подрешетке Fe_2O_3, но и к одновременному возрастанию плотности механических дефектов, в результате чего увеличивается рассеяние носителей заряда и, следовательно, уменьшается их подвижность. Обратная картина наблюдается при легировании Fe_2O_3 титаном. При увеличении содержания титана в образцах концентрация носителей уменьшается в четыре раза, а подвижность увеличивается более, чем на порядок. Уменьшение концентрации носителей с увеличением содержания титана в образцах вероятно связано с перераспределением соотношения между двухзарядным и четырехзарядным ионами железа: при увеличении числа атомов титана в решетке Fe_2O_3 увеличивается количество четырехзарядных ионов Fe^{4+}, в результате чего происходит частичная компенсация донорных центров, созданных атомами титана. Увеличение температуры восстановительного отжига приводит к увеличению диэлектрической проницаемости образцов. С увеличением содержания титана в образцах диэлектрическая проницаемость уменьшается (см. табл. 1).

В интервале температур 200—400°К было проведено исследование температурной зависимости электропроводности как для частично восстановленных образцов, так и для образцов, содержащих различные концентрации титана. На рис. 1 приведены результаты этих исследований для частично восстановленных образцов. В температурном интервале 200—320°К исследуемые образцы обладают положительным температурным коэффициентом удельной электропроводности, описываемой формулой

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right).$$

Энергия активации донорных центров (кислородных вакансий) составляет 0,07—0,08 эВ. Выше 320°К имеет место насыщение величины электропроводности. По-видимому при этих температурах донорные центры большей частью ионизованы, и дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению числа носителей заряда; одновременно с повышением температуры увеличивается рассеяние на фононах.

На рис. 2 приведены температурные зависимости электропроводности для образцов Fe_2O_3, содержащих различные концентрации титана. В этом случае, как видно из приведенных данных, насыщение электропроводно-

сти не наблюдается. Во всем исследованном интервале температур образцы обладают положительным температурным коэффициентом электропроводности, которая описывается формулой

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right).$$

Найденные значения энергии активации изменяются в пределах 0,16—0,2 эВ, причем с увеличением содержания титана величина энергии акти-

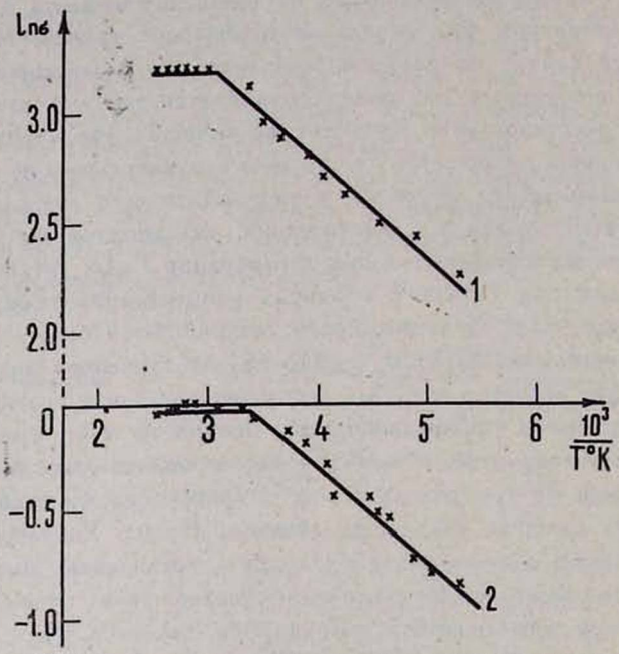

Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности частично восстановленных образцов Fe_2O_3: 1 — при 900°С; 2 — 1100°С.

вации уменьшается. Естественно, что при таких больших значениях энергии активации насыщение электропроводности в исследованном температурном диапазоне не наблюдается.

Большие значения энергии активации для донорных центров, созданных примесными атомами титана, свидетельствуют о больших значениях эффективной массы носителей заряда в этих образцах.

Для исследования возможности использования окиси железа Fe_2O_3 в качестве фотоанода для фоторазложения воды из синтезированных образцов изготовлялись электроды. С этой целью образцы разрезались на пластины толщиной 0,5—1 мм и площадью 0,7—1 см². На пластину с одной стороны наносился омический контакт с выводом, который изолировался с помощью клея марки ГИПК—117.

Исследования процесса фотоэлектролиза проводились в фотоэлектрохимической ячейке, описанной в работе [7]. Анодный отсек ячейки заполнялся $5N$ щелочно-водным раствором, катодный — $5N$ кислотно-водным раствором. Были проведены также исследования фотоэлектролиза во-

ды в гомогенной ячейке, заполненной $5N$ щелочно-водным раствором. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа высокого давления марки ДКСШ—1000. Исследования проводились также непосредственно под Солнцем при интенсивности солнечного излучения ~ 80—100 мВт/см².

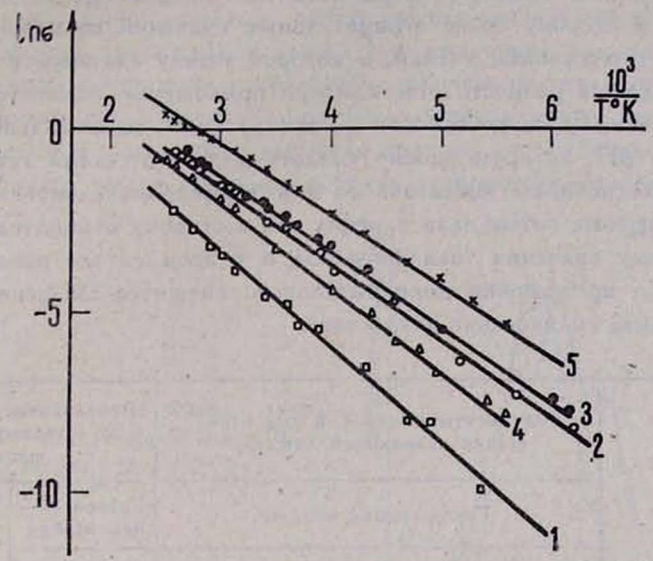

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности:
1 — $Fe_{1,99}Ti_{0,01}O_3$; 2 — $Fe_{1,98}Ti_{0,02}O_3$; 3 — $Fe_{1,97}Ti_{0,03}O_3$;
4 — $Fe_{1,96}Ti_{0,04}O_3$; 5 — $Fe_{1,95}Ti_{0,05}O_3$.

Как известно [5], для протекания фотоэлектролиза воды без приложения внешнего смещения необходимо, чтобы потенциал плоских зон полупроводникового электрода был бы более отрицательным, чем потенциал выделения водорода. В таком случае генерированные светом электроны, пройдя через короткозамкнутую внешнюю цепь на металлический катод, легко переходят на уровень H^+/H_2, восстанавливая водород (рис. 3а).

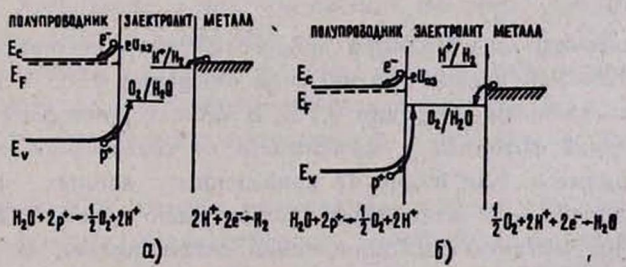

Рис. 3. Энергетическая диаграмма фотоэлектрохимической ячейки.

Когда потенциал плоских зон полупроводникового электрода является более положительным, чем потенциал редокс-уровня H^+/H_2, переход электронов на этот уровень становится затруднительным. Электрону энергетически выгоднее перейти на уровень O_2/H_2O. При этом ячейка будет работать в регенеративном режиме — на аноде имеет место окисление воды, на катоде — ее восстановление (рис. 3б).

Выше уже отмечалось, что потенциал плоских зон для фотоанодов на основе Fe_2O_3 является недостаточно отрицательным для осуществления фотоэлектрохимического разложения воды без приложения внешнего смещения. Поэтому в гомогенной ячейке при постоянном освещении наблюдался незначительный ток фотолиза, который практически почти не отличался от величины темнового тока. Как известно, смещение потенциала плоских зон в сторону более отрицательных значений возможно при использовании гетерогенной ячейки, в которой между анодным и катодным отсеками создается разность pH, или при приложении внешнего смещающего напряжения. Для фотоанодов на основе Fe_2O_3 максимально возможная разность pH, которую можно создать между отсеками гетерогенной ячейки, не обеспечивает достаточного для «самопроизвольного» разложения воды смещения потенциала плоских зон в сторону отрицательных значений. Поэтому значения тока фотолиза и в этом случае невелики (см. табл. 2). При приложении дополнительного внешнего смещения 0,5 В и 1В ток фотолиза значительно возрастает.

Таблица 2

Состав образцов	Результаты измерений при освещении ксеноновой лампой						Результаты измерений при естественном освещении			
	Гетерогенная ячейка						Гетерогенная ячейка		Гомогенная ячейка	
	$U_{см}=0$		$U_{см}=0{,}5\ B$		$U_{см}=1\ B$		$U_{см}=0{,}5\ B$		$U_{см}=0{,}9\ B$	
	$I_с$, мА	$I_т$, мА	$I_с$, мА	$I_т$, мА	$I_с$, мА	$I_т$, мА	$I_с$, мА	$I_т$, мА	$I_с$, мА	$I_т$, мА
Fe_2O_3 (1200°С)	0,08	0,01	0,5	0,02	—	—	0,16	0,14	—	—
$Fe_{1,99}Ti_{0,01}O_3$	0,57	0,001	1,2	0,003	9,5	0,16	0,19	0,02	0,24	0,013
$Fe_{1,98}Ti_{0,02}O_3$	0,52	0,003	1,3	0,002	12	0,18	0,17	0,02	0,25	0,05
$Fe_{1,97}Ti_{0,03}O_3$	0,62	0,002	3,5	0,001	17	0,2	0,18	0,01	0,25	0,04
$Fe_{1,96}Ti_{0,04}O_3$	0,45	0,003	1,8	0,003	12	0,24	0,15	0,016	0,20	0,04
$Fe_{1,95}Ti_{0,05}O_3$	0,47	0,003	2	0,003	12	0,4	0,15	0,015	0,19	0,01

Непосредственно под Солнцем процесс фотоэлектролиза воды исследовался в гомогенной ячейке при внешнем смещении 0,9 В и в гетерогенной ячейке при внешнем смещении 0,5 В. В табл. 2 приведены результаты исследований тока фотолиза в зависимости от содержания в электродах легирующей примеси. Как видно из приведенных данных, фоточувствительность легированных электродов значительно выше по сравнению с электродами из частично восстановленной окиси железа. В зависимости от содержания титана в электродах фототок почти не изменяется. Максимальная фоточувствительность наблюдается для электродов, содержащих 0,5 ат.% титана. С увеличением концентрации титана наблюдается незначительное уменьшение тока.

Спектральная зависимость фототока исследовалась с помощью монохроматора от спектрофотометра СФ-16. Как видно из рис. 4, максимум фоточувствительности соответствует приблизительно энергии 2,8 эВ, ко-

торая превышает ширину запрещенной зоны, составляющую ~ 2,2 эВ для Fe_2O_3. При приложении внешнего смещения (кривая 2) максимум фоточувствительности сдвигается в сторону длинных волн и одновременно заметно расширяется область фоточувствительности. При этом и в длинноволновой, и в коротковолновой частях спектра появляются дополнительные максимумы. Интересно заметить, что дополнительный максимум в длинноволновой части спектра точно приходится на энергию, соответствующую ширине запрещенной зоны. Для выяснения причин появления дополнительных максимумов необходимы дальнейшие исследования. Смещение максимума фоточувствительности в сторону длинных волн при приложении внешнего смещения вероятно связано с увеличением глубины слоя, из которого дырки успевают достичь поверхности раздела полупро-

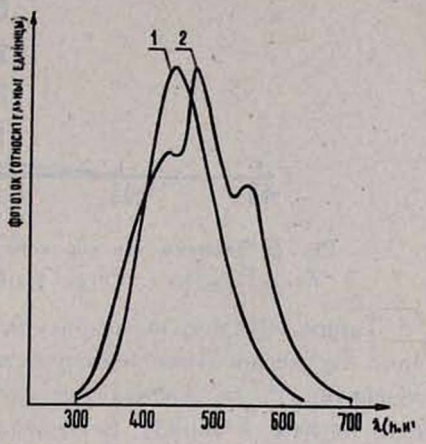

Рис. 4. Спектральная зависимость тока фотолиза: 1 — $Fe_{1,96}Ti_{0,04}O_3$ ($U_{см} = 0$); 2 — $Fe_{1,96}Ti_{0,04}O_3$ ($U_{см} = 0{,}5$ В).

водник-электролит до рекомбинации. Глубина этого слоя определяется выражением [12]

$$L = \frac{2L_p^2}{\sqrt{L_E^2 + 4L_p^2} - L_E},$$

где $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$ — диффузионная длина, $L_E = \mu_p \tau_p E$ — дрейфовая длина дырок. Увеличение L при приложении внешнего смещения происходит за счет увеличения дрейфовой составляющей L_E. Сдвиг максимума фоточувствительности в сторону длинных волн и одновременное расширение области фоточувствительности обуславливают увеличение при приложении внешнего напряжения интегральной чувствительности фотоэлектродов.

В зависимости от степени легирования титаном существенных изменений в спектральных характеристиках фотоэлектродов не наблюдалось. Вместе с тем, как уже отмечалось выше, легирование титаном приводит к увеличению фоточувствительности электродов на основе Fe_2O_3. Главной причиной этого, с нашей точки зрения, является смещение при легировании потенциала плоских зон в сторону более отрицательных значений. На рис. 5 приведены поляризационные кривые, согласно которым потенциал плоской зоны определялся как потенциал начала анодного тока. В зависимости от содержания титана в электродах потенциал плоских зон изме-

няется в широких пределах (0,3—0,85 В), хотя определенной закономерности не установлено. Максимальное отрицательное значение потенциала плоских зон наблюдалось на фотоэлектродах, содержащих 0,5 ат.% титана. Отметим, что именно эти электроды обладают максимальной фоточувствительностью.

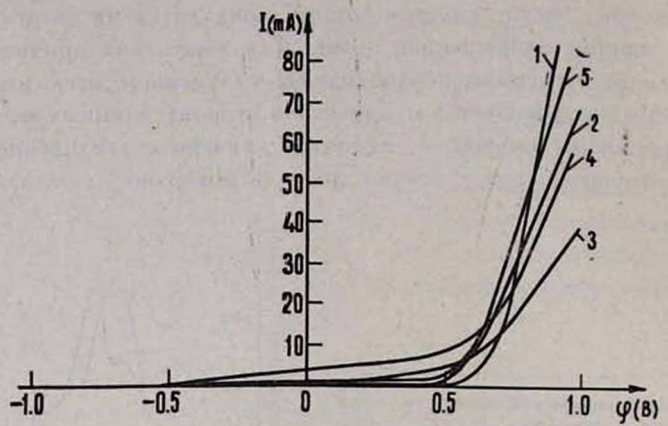

Рис. 5. Зависимость анодного фототока от потенциала: 1—Fe_2O_3; 2—$Fe_{1,99}Ti_{0,01}O_3$; 3—$Fe_{1,98}Ti_{0,02}O_3$; 4—$Fe_{1,97}Ti_{0,03}O_3$; 5—$Fe_{1,95}Ti_{0,05}O_3$.

Таким образом, исследования фотоэлектродов на основе Fe_2O_3 показали, что легирование электроактивными примесями позволяет добиться улучшения таких важных для фотоэлектролиза параметров, как подвижность носителей заряда, потенциал плоских зон и спектральные характеристики фотоэлектродов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pajkossy T. et al.* Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 101. 103 (1979).
2. *Yeh L. S. R., Hackerman N.* J. Electrochem. Soc., 124, 833 (1977).
3. *Kennedy J. H., Shinar R., Zeigler P.* J. Electrochem. Soc., 127, 2307 (1980).
4. *Rajeshwar K., Singh P., DuBow J.* Electrochimica Acta, 23, 1117 (1978).
5. *Tomkiewicz M., Fay H.* Appl. Phys., 18, 1 (1979).
6. *Саркисян А. Г.* и др. Гелиотехника, № 6, 11 (1980).
7. *Арутюнян В. М.* и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 15, 438 (1980).
8. *Саркисян А. Г.* и др. Ученые записки ЕГУ, Естественные науки, 1, 79 (1981).
9. *Паносян Ж. Р.* и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 15, 293 (1980).
10. *Арутюнян В. М.* и др. Электрохимия, 17, 1471 (1981).
11. *Хенней Н. Б.* Полупроводники. Изд. ИЛ, М., 1962.
12. *Рывкин С. М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках, Физматгиз, М., 1963.

ՋՐԻ ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԸ Fe_2O_3-Ի ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊԱՏՐԱՍՏՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐՈԴՆԵՐՈՎ

Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ժ. Ռ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Գ. Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են երկաթի օքսիդի էլեկտրաֆիզիկական և ֆոտոէլեկտրաքիմիական հատկությունները կախված վերականգնման աստիճանից և տիտանի խառնուրդային ատոմների պա-

բունակությունից։ Ցույց է տրված, որ Fe_2O_3-ի լեգիրացումը տիտանով բերում է ֆոտոէլեկտրոդների հարթ դոտու պոտենցիալի զգալի փոփոխության։ Հետազոտված է արտաքին շեղող լարման ազդեցությունը ֆոտոլիզի հոսանքի սպեկտրալ բնութագծերի վրա։

PHOTOELECTROLYSIS OF WATER WITH Fe_2O_3 ELECTRODES

V. M. HARUTYUNYAN, A. G. SARKISYAN, G. R. PANOSYAN,
G. E. SHAKHNAZARYAN, G. M. STEPANYAN

The influence of the reduction degree and of the contents of titanium impurity atoms on electrophysical and photoelectrochemical properties of iron oxide has been investigated. The doping of electrodes with titanium was shown to lead to a considerable change of the flat band potential of photoelectrodes. The influence of external bias on the spectral characteristics of photolysis current has been also investigated.