

УДК 621.315.594

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФОТОЛИЗА СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РУТИЛА

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

Ереванский государственный университет

Г. А. КУРБАТОВ, К. К. СИДОРИН, Ю. В. ШМАРЦЕВ
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

(Поступила в редакцию 19 июля 1983 г.)

Методом фотоакустической спектроскопии исследованы спектры поглощения поликристаллического рутила, сильно легированного различными примесями. Показано, что у восстановленного и легированного рутила образуются хвосты плотности состояний у краев зон, а при легировании хромом и ванадием возникают также поверхностные примесные зоны, принимающие участие в процессе фотолиза.

В в е д е н и е

Интенсивные исследования электрофизических, фотоэлектрохимических свойств и поверхности полупроводниковых материалов, из которых изготавливаются фотоаноды для фотоэлектрохимического разложения воды на водород и кислород, привели к значительному усовершенствованию технологии изготовления фотоанодов из поликристаллического рутила [1—5]. Однако исследования таких важных для фотолиза свойств, как оптические свойства рутила, проводились в основном для монокристаллов (см., например, [6—8]). Исключение составляют исследования спектров электроотражения поликристаллического рутила [9].

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектральной зависимости коэффициента поглощения α для образцов из поликристаллического рутила, сильно легированного примесями *Al*, *Cr*, *V* и не легированного, которые сопоставляются со спектральной зависимостью фототока при фотолизе воды.

Технология легирования и восстановления поликристаллического спеченного рутила описана в работах [1—4], а методика исследования спектральной зависимости фототока приведена в [5, 8].

Фотоакустическая спектроскопия

Подробно остановимся на исследовании спектров поглощения спеченных поликристаллических образцов методом фотоакустической спектроскопии (ФАС), основанном на открытом в 1880 г. Беллом [10] фотоаку-

стическом эффекте. Он заключается в том, что периодически прерываемый свет, который поглощается твердым телом, находящимся в замкнутом объеме, создает акустический сигнал.

В современной ФАС твердых тел [11] исследуемый образец помещается в герметическую ячейку, содержащую газ, например воздух, и чувствительный микрофон. Образец освещается модулированным монохроматическим светом. При поглощении света вследствие термализации путем безызлучательных переходов обычно происходит нагревание образца. Тепло от образца передается окружающему газу, что вызывает изменение давления, которое фиксируется микрофоном. Сигнал с микрофона усиливается и регистрируется в зависимости от длины волны. Получаемые таким путем фотоакустические спектры содержат информацию о спектрах поглощения твердых тел. Фотоакустический сигнал имеет тепловое происхождение, поэтому метод ФАС применим к образцам оптически непрозрачным, порошкообразным, имеющим негладкую поверхность, к нитевидным структурам и т. п., и это привлекло к ФАС значительное внимание.

В работе [12] описана схема типичной фотоакустической ячейки, а в кратком сообщении тех же авторов [13] указаны простые пути, исключющие влияние рассеянного света на фотоакустический сигнал.

Оптическая схема установки изображена на рис. 1. Свет от источни-

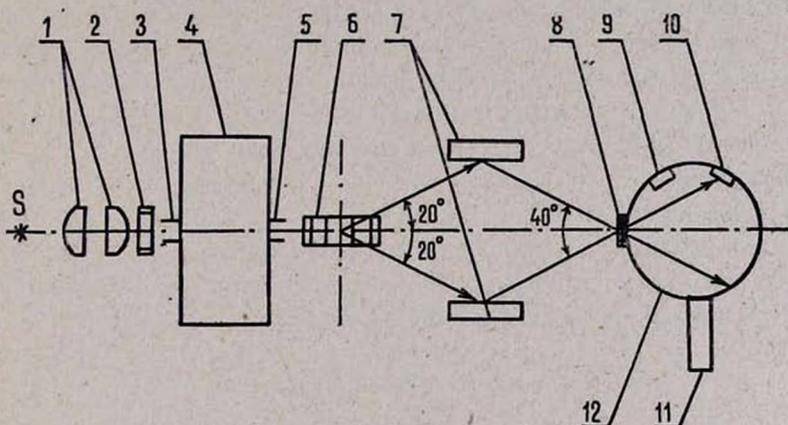


Рис. 1. Оптическая схема фотоакустического спектрометра: 1 — конденсор, 2 — светофильтр, 3 — входная щель монохроматора, 4 — монохроматор, 5 — выходная щель монохроматора, 6 — зеркальный модулятор, 7 — цилиндрические зеркала, 8 — входное окно фотоакустической ячейки, 9 — микрофон, 10 — образец, 11 — фотумножитель, 12 — фотоакустическая ячейка.

ка через кварцевый конденсор 1 попадает на входную щель 3 монохроматора 4. Из выходной щели 5 монохроматический свет попадает на зеркальный модулятор 6, который поочередно направляет падающий на него свет на два цилиндрических зеркала 7. Отраженный от цилиндрических зеркал свет через входное окно 8 попадает в фотоакустическую ячейку 12, причем один луч попадает на образец 10, а второй — на стенку шара. Приемником акустического сигнала служит электродный микрофон 9, а

приемниками излучения для формирования опорного сигнала — фотоумножитель 11 ФЭУ-100 или ФЭУ-112.

В качестве источника света используется ксеноновая лампа ДКСШ-200, которая дает непрерывный спектр в диапазоне длин волн от 160 до 800 нм, и иодидная лампа накаливания — для ИК области спектра. Устранение спектров высших порядков, налагающихся на рабочую область, осуществлялось путем введения между конденсором и входной щелью монохроматора соответствующих светофильтров: БС5 — при работе в области 360—600 нм, ОС11 — в области 600—1000 нм и ИКС-1 — в области 1000—1200 нм.

Модулятор состоит из восьми зеркал с торической отражающей поверхностью, закрепленных в корпусе. Отражающие поверхности зеркал ориентированы так, что при вращении модулятора вокруг оси пучок света отражается то в одну, то в другую сторону, отклоняясь на 20° от оптической оси и сужаясь при этом в горизонтальной плоскости. В вертикальной плоскости пучок сужается цилиндрическими зеркалами. Сочетание торической поверхности зеркал модулятора и цилиндрических зеркал устраняет астигматизм оптической системы. Частота модуляции составляет 79 Гц.

Фотоакустическая ячейка 12 собрана на основе фотометрического шара диаметром 100 мм, состоящего из двух полусфер и имеющего четыре отверстия: входное окно, отверстие для установки фотоумножителя (сигнал которого используется в качестве опорного) и отверстия для образца и микрофона. Внутренняя поверхность сферы покрыта слоем смеси 88 вес. % $VaSO_4$ и 12 вес. % полиметилметакрилата толщиной 5 мм. Фотоакустическая ячейка наполнена чистым гелием при давлении 10^5 Па.

Регистрация электрических сигналов осуществляется электрометром с синхронным детектором, а в канале ФЭУ — по методу динамической компенсации. Сигналы с обоих приемников подаются на мини-ЭВМ 15ВСМ-5, где осуществляется статистическая обработка и деление сигналов. Полученные результаты выводятся на цифropечатающее устройство.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения поликристаллических образцов частично восстановленного рутила, не легированного и легированного глубокими акцепторными примесями V , Cr или Al в количестве 1 ат.%, приведены на рис. 2а. Обнаружены различные сдвиги края поглощения рутила в длинноволновую сторону в зависимости от легирующей примеси, причем наибольший сдвиг наблюдается при легировании Al (кривая 4). О характере края поглощения можно судить, анализируя спектральные зависимости $I_{\text{пг}}$, приведенные на рис. 2б. Для нелегированных и легированных ванадием образцов (кривые 1 и 2) зависимость $I_{\text{пг}}(\lambda)$ в довольно широком интервале спектра (примерно от 0,35 до 0,45 мкм) является прямолинейной, т. е. $\alpha \sim \exp(\lambda/a)$, где a — постоянная. Это характерно при образовании хвостов плотности состояний у краев основных зон [14]. Для рутила, легированного хромом или алюминием, такие прямолинейные участки не наблюдаются (кривые 3 и 4).

Электропроводность как нелегированных, так и легированных акцепторами образцов почти одинакова (~ 1 Ом·см), что достигнуто путем частичного восстановления рутила. При этом образуются собственные дефекты — вакансии кислорода либо междуузельные атомы Ti^{3+} [1, 3], обуславливающие образование хвостов плотности состояний у дна зоны

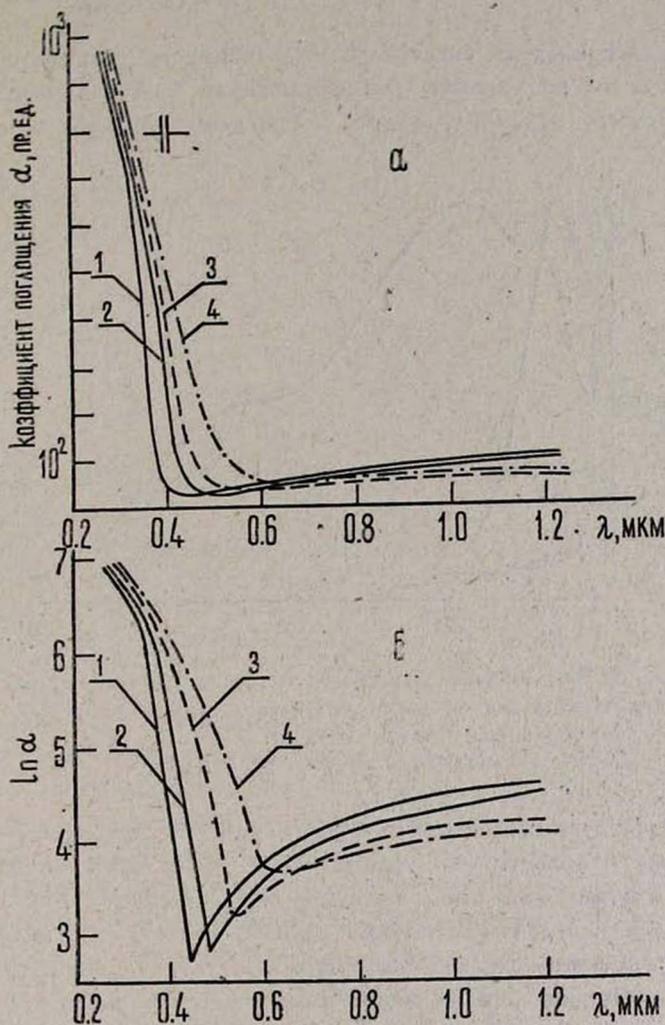


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и полулогарифмическая зависимость α от λ (б) при $T = 300$ К для поликристаллических образцов частично восстановленного рутила: 1—нелегированный TiO_2 ; 2— $TiO_2 <V>$; 3— $TiO_2 <Cr>$; 4— $TiO_2 <Al>$.

проводимости. Концентрация собственных дефектов при таком восстановлении рутила у образцов, легированных акцепторными примесями, из-за самокомпенсации больше, чем у нелегированных. Этим, по-видимому, обусловлен несколько больший сдвиг края поглощения, что не наблюдается в случае легирования ванадием, который образует, по всей вероятности, примесные зоны ближе к середине запрещенной зоны [3, 15].

Как известно, для фотоанодов из рутила наряду с улучшением других важных параметров необходимо по возможности расширить область fotocувствительности в сторону максимума излучения Солнца. Как ранее сообщалось [1, 3], у фотоанодов из TiO_2 , легированных акцепторными примесями (хромом или ванадием), наблюдается значительный фототок и соответственно квантовая эффективность в области примесного поглощения.

На рис. 3 приведены спектральные зависимости тока фотолиза в области примесного поглощения для фотоанодов, изготовленных из поликристаллического рутила, спектры поглощения которых приведены на

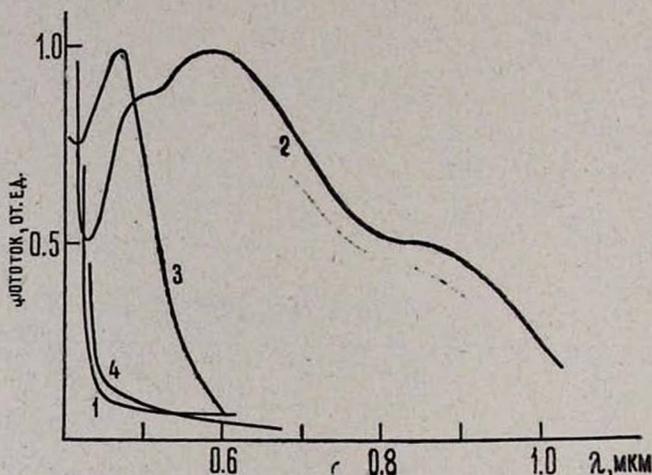


Рис. 3. Спектральные зависимости фототока в примесной области спектра для фотоанодов из поликристаллического рутила: 1 — нелегированный образец; 2 — $TiO_2 <V>$; 3 — $TiO_2 <Cr>$; 4 — $TiO_2 <Al>$.

рис. 2а. Как следует из рис. 3, для фотоанодов, легированных Al , фототок в примесной области не наблюдается (кривая 4), хотя наибольшее поглощение в примесной области обнаружено именно у $TiO_2 <Al>$ (кривая 4 на рис. 2а). С введением V или Cr в примесной области появляется фототок (кривые 2 и 3 на рис. 3). С увеличением концентрации V или Cr примесный фототок увеличивается. Это иллюстрируется на рис. 4 на примере фотоанодов из $TiO_2 <Cr>$. При подаче внешнего анодного смещения относительная интенсивность фототока, обусловленного введением Cr или V , по сравнению с фототоком, соответствующим области собственного поглощения, не изменяется. Механизмы возникновения фотолиза в примесной области поглощения предложены в работе [16].

Спектральные зависимости тока фотолиза для фотоанодов, легированных хромом в количестве 0,1—2,5 ат.%, имеют максимум при 2,64 эВ (рис. 4а), что согласуется со значением энергии ионизации атомов хрома в монокристаллах рутила [8, 15] и свидетельствует об образовании примесной зоны у поверхности рутила. В пользу такого предположения говорит также то, что экстраполяция длинноволнового края кривых (пунктирные линии на рис. 4а) дает значение 2,25 эВ для концентрации атомов

хрома 1 ат. % и 2,21 эВ в случае 2,5 ат. % с соответствующим расширением спектра тока фотолиза. Вышесказанное имеет место и для фотоанодов из рутила, легированного ванадием, ток фотолиза для которых имеет максимум при 2,21 эВ (кривая 2 на рис. 3), совпадающий с энергией ионизации ванадия в монокристаллах рутила [15].

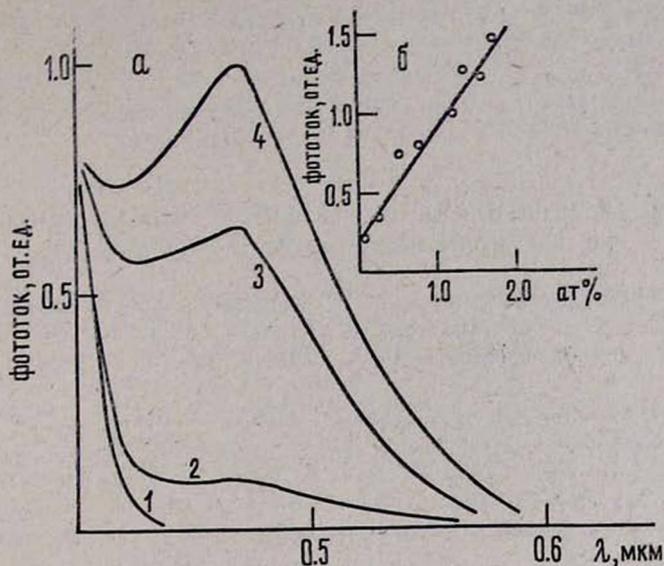


Рис. 4. а) Спектральные зависимости фототока в примесной тотока (при $\lambda = 0,47$ мкм) от концентрации хрома в рутиле. (1) и рутила, легированного хромом в концентрациях: 2 — 0,1 ат.%; 3 — 1 ат.%; 4 — 2—2,5 ат.%. б) Зависимость фототока (при $\lambda = 0,47$ мкм) от концентрации хрома в рутиле.

Отсутствие фотолиза в примесной области поглощения для фотоанодов из рутила, легированного алюминием, обусловлено, по-видимому, тем, что объемное легирование алюминием в концентрации 1 ат. % не приводит к образованию значительной плотности поверхностных состояний, участвующих в процессе фотолиза воды.

Таким образом, сопоставление спектров поглощения и фотолиза сильно легированных поликристаллических фотоанодов из рутила подтверждает предложенный в [16] механизм образования тока при фотолизе воды в области энергий, меньших E_g , с участием поверхностных состояний (центров).

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян В. М., Паносян Ж. Р., Саркисян А. Г. Сб. материалов юбилейных научных сессий. Изд. ЕГУ, Ереван, 1981, с. 130.
2. Арутюнян В. М. и др. Авторское свидетельство № 969786, приоритет 6 марта 1981.
3. Арутюнян В. М. и др. Электрохимия, 17, 1471 (1981).
4. Саркисян А. Г. и др. Гелиотехника, № 6, 11 (1980).
5. Паносян Ж. Р. и др. ФТП, 16, 1298 (1982).
6. Мирлин Д. Н., Решина И. И., Сочава Л. С. ФТТ, 11, 2471 (1969).
7. Ghosh A. K., Maruska H. P. J. Electrochem. Soc., 124, 1516 (1977).

8. Паносян Ж. Р. и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 15, 293 (1980).
9. Паносян Ж. Р. и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 15, 363 (1980).
10. Bell A. G. Am. J. Sci., 20, 305 (1980)
11. Rosenwatz A., Gersho A. J. Appl. Phys., 47, 74 (1976).
12. McClelland J. F., Kneiseley R. N. Appl. Opt., 15, 2658 (1976).
13. McClelland J. F., Kneiseley R. N. Appl. Opt., 15, 1967 (1976).
14. Бонч-Бруевич В. Л. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. Изд. Наука, М., 1981.
15. Mizushtma K. et al. J Phys. Chem. Solids, 40, 1129 (1979).
16. Арутюнян В. М. и др. Тезисы Всесоюзной конференции «Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии». Новосибирск, 1983. с. 141.

**ՌԻՖԵԿ ՀԱՐՍՏԱՑՎԱԾ ԲԱԶՄԱԲՅՈՒՐԵԿ ՌՈՒՏԻԼԻ ԿԼԱՆՄԱՆ
ԵՎ ՖՈՏՈԼԻԶԻ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Վ. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ
Հ. Լ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ժ. Ռ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՐԿՍՅԱՆ
Գ. Ա. ԿՈՒՌԱՏՈՎ, Կ. Կ. ՍԻԴՈՐԻՆ, ՅՈՒ. Վ. ՇՄԱՐՅԵՎ

Ֆոտոակուստիկական սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրվել են տարբեր խառնուրդներով ուժեղ հարստացված ռուտիլի կլանման սպեկտրները: Ցույց է տրված, որ վերականգնված և հարստացված ռուտիլում գոտու եզրին մոտ առաջանում են վիճակների խտության պուլսեր, իսկ քրոմով և վանադիումով հարստացնելու դեպքում առաջանում են նաև մակերևույթային խառնուրդային գոտիներ, որոնք մասնակցում են ֆոտոլիզի պրոցեսին:

**INVESTIGATION OF ABSORPTION AND PHOTOLYSIS
SPECTRA OF HIGHLY DOPED POLYCRYSTALLINE RUTILE**

V. M. HARUTYUNYAN, A. H. ARAKELYAN, V. M. ARAKELYAN,
H. L. MARGARYAN, Zh. R. PANOSYAN, A. G. SARKISYAN,
G. A. KURBATOV, K. K. SIDORIN, Yu. V. SHMARTSEV

Optical absorption spectra of polycrystalline rutile doped with various elements were investigated by means of photoacoustic spectroscopy technique. It was shown that the bands of reduced and doped rutile had tails of density states, and in case of chromium and vanadium doped crystals there also arose surface impurity bands which took part in the process of photolysis.