Известия НАН Армении, Физика, т.30, N⁰ 5, с. 217-232 (1995) УДК 541.15:621.315.594

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ПЕРЕХОДЕ ПОЛУПРОВОДНИК—ЭЛЕКТРОЛИТ

А.Г.САРКИСЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 26 июня 1994г.)

В обзорной статье рассматриваются проблемы, связанные с разработкой фотоэлектрохимических преобразователей солнечной: энергии, приводятся результаты исследований полупроводниковых фотоэлектродов, полученные нами за последние 10 лет.

1. Введение

Современный этап развития энергетики характеризуется необходимостью решения проблемы защиты окружающей среды, поисками путей экономного расходования энергии, необходимостью использования новых, нетрадиционных источников энергии. В этой связи значительными представляются возможности солнечной энергии, процесс преобразования которой является экологически чистым, безотходным, не изменяет теплового баланса Земли.

Одним из способов использования солнечной энергии является ее фотоэлектрохимическое (ФЭХ) преобразование, основанное на проведении за счет энергии Солнца реакции фоторазложения воды (фотоэлектролиза):

$$H_2 O \xrightarrow{hv} H_2 + \frac{1}{2} O_2.$$
 (1)

Процесс фоторазложения воды инициируется подходящими фотокатализаторами, какоеыми, в частности, являются фоточувствительные полупроводниковые электроды.

Основополагающими работами в области использования полупроводников в качестве фотокатализаторов разложения воды являются работы Фудзишимы и Хонды [1]. В 1972 году они впервые показали возможность фотоэлектролиза под действием солнечного света в ФЭХ ячейке, в которой монокристаллический TiO₂-электрод,

соединенный с электродом из платиновой черни, освещался ближним ультрафиолетом. К настоящему времени в этой области проведены общирные качественные и количественные исследования, результаты которых освещены, в частности, в ряде обзоров [2-7].

2. Фотоэлектролиз воды

Фотоэлектролиз воды осуществляется в ФЭХ ячейке. Для ее создания полупроводниковый фотоэлектрод в паре с вспомогательным электродом погружаются в водный электролит. В результате установления термодинамического равновесия на межфазной границе внутри тонкой поверхностной области полупроволника образуется область пространственного заряда. При освещении электрола. фотонами с энергией большей, чем ширина запрещенной зоны полупроводника, генерируются электрон-дырочные пары. B полупроводнике п-типа электрическое поле области пространстнаправляет фотогенерированные дырки заряда K венного межфазной границе, а электроны — внутрь электрода (рис.1а). В полупроводниках р-типа протекает обратный процесс. При наличии



Рис.1. Энергетическая диаграмма ФЭХ ячейки с п-типа полупроводниковым фотоанодом и металлическим противоэлектродом, работающей без (а) и с внешним смещением (б).

в растворе редокс пар H₂O/O₂ и H⁺/H₂ дырки на поверхности полупроводника вступают в реакцию окисления воды

$$H_2O + 2p^* \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^*, \qquad (2)$$

а электроны противоэлектрода восстанавливают водород:

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$
. (3)

Суммарная реакция (1) является запасающим химическую энергию процессом. Если потенциал плоских зон $\phi_{\Pi 3}$ полупроводникового электрода недостаточно отрицателен для выделения водорода, то для прохождения фотоэлектролиза прикладывается смещение от внешнего источника энергии (рис.16).

3. Эффективность ФЭХ элемента

ФЭХ метод преобразования солнечной энергии сможет найти применение в том случае, если стоимость получаемого таким путем водорода не будет превышать стоимость водорода, произведенного другими способами. На пути повышения эффективности ФЭХ установок наиболее острой является проблема согласования энергетики электрохимической реакции со спектром солнечного излучения. Распределение фотонов по энергиям в солнечном спектре таково, что теоретический максимум конверсии энергии составляет 30 % для ширины запрещенной зоны полупроводника, равной 1,1-1,4 эВ. Учет же энергетического баланса ФЭХ ячейки

$$E_{e} = 1,23 \ \Im B + eV_{B} + (E_{c} - E_{F}) + e\eta_{c} + e\eta_{a'}, \qquad (4)$$

где V_B — изгиб энергетических зон, E_c и E_F — энергии дна зоны проводимости и уровня Ферми, $\eta = \eta_a$ — катодное и анодное перенапряжения, e — заряд элекгрона, приводит к минимальной величине ширины запрещенной зоны $E_a \sim 2-2,5$ эВ.

Трудности на пути повышения КПД обуславливаются также тем, что эффективность фотоэлектролиза определяется совокупностью многих факторов, касающихся как непосредственно свойств полупроводникового фотоэлектрода, так и процессов, протекающих на межфазной границе. Одновременно с требованием к запрещенной зоне полупроводниковый фотоэлектрод должен проявлять стабильность в контакте с электролитом как при освещении, так и в темноте, иметь необходимый для самопроизвольного прохождения фотоэлектролиза потенциал плоских зон, обладать высокой квантовой

эффективностью.

Ни один из исследованных до настоящего времени полупроводниковых материалов не обладает одновременно всем набором параметров, необходимых для эффективного прохождения фотоэлектролиза. Однако проведенные исследования позволяют проследить зависимость физикохимических процессов на межфазной границе от электрофизических параметров полупроводника. Так, например, полученное для фототока выражение [8]

$$I = e\Phi_0 \left[1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} \right],$$
(5)

где Φ₀—поток фотонов, α —коэффициент поглощения, L_p — диффузионная длина носителей заряда, W —ширина области пространственного заряда, с учетом связей

$$L_{p} = \left(\frac{\mu_{p}}{\mu_{p} + \mu_{n}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_{0}kT}{e^{2}N_{d}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(6)

И

$$W = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_d}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\varphi - \varphi_{\Pi 3} - \frac{kT}{e}\right)^{\frac{1}{2}},\tag{7}$$

где μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок, N_d —концентрация доноров, φ —электродный потенциал, ε —диэлектрическая проницаемость, позволяет проследить зависимость полной фоточувствительности полупроводника от его электрофизических параметров.

4. Полупроводниковые фотоаноды

В настоящее время в качестве фотоанодов исследовано большое число полупроводниковых материалов [8-18]. Ниже приводятся результаты исследований полупроводниковых фото-анолов на основе окислов TiO₂, ZnO, SrTiO₃ и Fe₂O₃. Применение этих материалов обусловлено следующими их свойствами.

Фотоэлектрод TiO₂, несмотря на широкую запрещенную зону (E_g~3 эВ) и недостаточно отрицательный потенциал плоских зон, остается в центре внимания исследователей как модельный электрод

для отработки теоретических и методических основ процесса фотоэлектролиза благодаря химической устойчивости, высокой квантовой эффективности и относительной простоте изготовления.

Перспективность применения SrTiO₃ обусловлена достаточно отрицательным потенциалом плоских зон, позволяющим использовать эти фотоэлектроды без приложения энергии извне.

Простота изготовления фотоэлектродов ZnO, а также сравнительно большие значения подвижности носителей заряда делают их перспективными для исследований фотоэлектролиза.

Интерес к Fe₂O₃ обусловлен шириной ее запрещенной зоны, оптимальной как с точки зрения эффективной утилизации солнечной энергии, так и с точки зрения энергетического баланса ФЭХ ячейки. Fe₂O₃ - один из немногочисленных устойчивых к фотокоррозии узкозонных материалов.

Указанные окислы при комнатной температуре являются диэлектриками. Требуемые для фотоэлектролиза воды полупроводниковые фазы изготовляются путем их частичного восстановления в разных средах или легирования электроактивными примесями. Подробно технологические режимы синтеза, позволяющие путем частичного восстановления или легирования получать эффективные керамические фотоэлектроды на основе оксидных полупроводников TiO₂, ZnO, SrTiO₃, Fe₂O₃, а также исследования характера образования фаз и природы дефектов, возникающих при восстановлении или легировании, приведены в работах [19-30].

5. Электрофизические свойства

Удельное сопротивление стехиометрических TiO₂, ZnO, SrTiO₃, Fe₂O₃ при комнатной температуре ~ 10^9 - 10^{14} Ом см. Частичное восстановление, а также легирование приводят к увеличению удельной электропроводности на 10-14 порядков и превращению их в полупроводник. Возникновение полупроводниковых свойств обусловлено переменной валентностью катионов и объясняется с точки зрения управления валентностью. Так, например, при легировании SrTiO₃ металлами, радиус ионов которых близок к радиусу ионов Sr⁺², а валентность выше, чем у них (La⁺³, Sm⁺³...),

Таблица

Состав фотоэлектрода	о́, О́м ⁻¹ см ⁻¹	µ, см²/В.с	N _{d3} cm	W-10 ⁻⁶ , см	L _n .10 ⁻⁷ , _{CM}	Le 10 ⁻⁷ , см	L·10 ⁻⁷ , см	η, %
. TiO _{1,993}	3,85	0,20	7,8·10 ¹⁹	J.				1,5
Ti _{0,996} Re _{0,004} O ₂	7,14	9,8 -	2,8.10 ¹⁸	6,20	3,90	0,16	16,6	1,35
Ti _{0,9912} Nb _{0,0088} O ₂	7,00	0,33	4,5.1019	1,35	0.89	3,38 .	3,6	0,9
Ti _{0,59} Cr _{0,01} O ₂	0,97	0,12	4,0.10 ¹⁸	4,50	30,80	0,11	12,1	0,2
Ti _{0,99} Mn _{0,01} O ₂	0,98	10,40	5,9.1017		-			2,0
*SrTiO _{3-х} (монэкристалл)	4,50	9,00	3,1.1018				19-18-18-18	0,9
*SrTiO _{3-х} (поликристалл)	0,23	1,90 -	7,5.10 ¹⁸	たいの		-		0,8
SrTiO _{0,997} La _{0,003} TiO ₃	0,08	40,00	1.3.1016	-	- And	-	17 A-2 1	1,1
ZnO _{0,997}	0,07	36,40	1,2.10 ¹⁶	41,0	11,0	9,3	17,0	1,5
Zn _{0,99} Y _{0,01} O	12,00	10,00	2,0.1019					0,8
Zn _{0,99} Al _{0,01} O	10,00	9,00	7,0.10 ¹⁸	-	er and			0,8

* Температура восстановительного отжига этих образцов 1500°С.

также как и элементов, имеющих радиус ионов, близкий к радиусу ионов Ti^{+4} , и обладающих большей валентностью, чем валентность Ti^{+4} (Nb⁺⁵, Ta⁺⁵, Sb⁺⁵ ...), замещения в подрешетках стронция и титана протекают следующим образом:

$$Sr^{+2}Ti^{+4}O_3^{-2} + xLa^{+3} \longrightarrow Sr_{l-x}^{+2}La_x^{+3}Ti_{l-x}^{+4}Ti_x^{+3}O_3^{-2}$$
, (8)

$$Sr^{+2}Ti^{+4}O_3^{-2} + xNb^{+5} \longrightarrow Sr^{+2}Ti_{1-2x}^{+4}Ti_x^{+3}Nb_x^{+5}O_3^{-2}$$
. (9)

Как при легировании, так и при частичном восстановлении

$$Sr^{+2}Ti^{+4}O_3^{-2} + xO^{-2} \longrightarrow Sr^{+2}Ti^{+4}_{1-2x}Ti^{+3}_{2x}O_{3-x}^{-2}$$
 (10)

часть ионов Ti⁺⁴ переходит в трехвалентное состояние, обеспечивая условия для создания в запрещенной зоне SrTiO₃ донорных уровней, в результате чего образуется полупроводник n-типа.

Электрофизические свойства полупроводниковых образцов существенно зависят от условий синтеза, степени восстановления, рода и концентрации легирующей примеси. С исследованиями закономерностей изменения таких важных парамегров, как концентрация и подвижность носителей заряда и, следовательно, электропроводность и диффузионная длина в зависимости от контролируемого примесно-дефектного состава можно ознакомиться в работах [22-33]. Значения электрофизических параметров некоторых фотоэлектродов приведены в таблице. Выявленные закономерности позволили найти оптимальные режимы синтеза и концентрации собственных дефектов и легирующих добавок, приводящие к значительному увеличению подвижности носителей заряда, что, в обуславливает повышение эффективности свою очередь, фотоэлектродов.

6.Фотоэлектрохимические характеристики 6.1.TiO₂

Основное направление исследований фотоэлектродов на основе TiO₂ связывается с попытками путем легирования создать длинноволновую фоточувствительность.

Легирование донорными примесями к существенному изменению области чувствительности фотоэлектродов TiO₂ не приводит. При введении же акцепторов (Cr, V, B, Mn) появляется фоточувствительность в длинноволновой области (рис.2), которая увеличивается с повышением содержания примеси [27-31].



Рис.2. Спектральные характеристики фотоанодов: $1 - \text{TiO}_{2-y}$; $2 - \text{Ti}_{0.995}\text{Cr}_{0.002}\text{O}_{2-y}$; $3 - \text{Ti}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_{2-y}$; $4 - \text{Ti}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_{2-y}$; $5 - \text{Ti}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_{2-y}$; $6 - \text{Ti}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_{2-y}$.

Предложены механизмы ФЭХ разложения воды, обусловленные оптическими переходами с участием поверхностных состояний [29-30]. При наличии высокой плотности поверхностных состояний в нижней половине запрещенной зоны освещение светом с энергиями квантов, достаточными для возбуждения электронов с поверхностных уровней, приводит к их переходу в зону проводимости (рис.3а). Далее электроны увлекаются полем в глубину полупроводника, через омический контакт достигают металлического электрода и вступают в катодную реакцию. Дырки, локализованные непосредственно на поверхностных центрах, легко рекомбинируют с молекулами H₂0.

Повышение примесной фоточувствительности при увеличении концентрации легиранта связано с формированием примесной подзоны вблизи потолка валентной зоны (рис.3г), в которой



Рис.3. К механизму длинноволновой фоточувствительности.

делокализации увеличивается. Для сильнолегированных марганцем фотоэлектродов TiO₂ наряду с почвлением длинноволновой фоточувствительности имеет место смещение максимума фоточувствительности в длинноволновую сторону из-за перекрытия примесной подзоны с валентной зоной (рис.3д).

Представляют интерес спектральные харак геристики фотоэлектродов TiO2, легированных одновременно донорной (Nd) и акцепторной (Cr,V) примесями. Длинноволновая фоточувствительтаких фотоэлектродов в отдельных случаях превышает ность фоточувствительность, обусловленную основными переходами [30,34]. Введение двух типов примесей приводит, однако, к сильному искажению кристаллической решетки, возникновению большого числа центров центров рассеяния, увеличению поверхностной рекомбинации. Указанные отрицательные последствия двойного легирования превалируют над зкладом длинноволновой фоточувствительности, в результате чего КПД этих фотоэлектродов остается низким.

6.2. ZnO

Для фотоэлектродов на основе ZnO примесями, приводящими к появлению длинноволновой фоточувствительности, являются Al и Y [22,29,30]. При введении в ZnO примеси Al происходит также заметный сдвиг максимума фоточувствительности в сторону длинных

волн. Введение Al создает высокую плотность поверхностных состояний в верхней половине запрещенной зоны полупроводника. При освещении квантами с соответствующей энергией становится возможным возбуждение валентного электрона у поверхности на эти Фототок обеспечивается последующим (рис.3б). состояния туннелированием электронов в зону проводимости. Для обеспечения значительного фототока необходимо, чтобы темп туннелирования возбужденных электронов в зону проводимости превышал темп их рекомбинации с дырками валентной зоны. С приложением анодного смещения фоточувствительность в примесной области увеличивается, что связано с повышением вероятности туннельных переходов приповерхностного изгиба увеличения 30H И. вследствие ширины потенциального соответственно, **УМЕНЬШЕНИЯ** барьера (рис.3в). Вместе с тем образовавшиеся в валентной зоне свободные дырки ввиду наличия сильного поля достигают поверхности полупроводника и принимают участие в ФЭХ реакции.

6.3. SrTiO₃

Для фотоэлектродов SrTiO₃ значительное расширение области фоточувствительности и смещение края поглещения в сторону больших волн имеет местэ при легировании 0,3 ат.% La [25]. Кроме того, смещение области фоточувствительности в длынноволновую область для фотоэлектродов SrTiO₃ достигается также за счет сужения запрещенной зоны пугем замещения в анионной подрешетке галогеном (фтэр). Так как 2р-уровни фтора расположены выше 2руровней кислорода, то частичное замещение кислорода фтором приводит к поднятию валентной зоны в сторону зоны проводимости. Преимущество этого метода заключается в том, что сужение запрещенной зоны не сопровождается сдвигом потенциала плоских зон в сторону положительных значений, что имеет место при легировании [30].

Анализ частотной зависимости комплексного импеданса позволил выбрать эквивалентную схему ФЭХ ячейки с полупроводниковым фотоэлектродом на основе SrTiO₃ и рассчитать такие ес

параметры, как емкость области пространственного заряда, сопротивление утечки образующегося на границе раздела барьера Шоттки и последовательные омические сопротивления, параметры RC-цепочки, описывающей поверхностные состояния [35].

6.4. Fe2O3

Потенциал плоских зон фотоэлектродов Fe₂O₃ изменяется в широких пределах в зависимости от рода и концентрации введенной примеси, а также условий синтеза, оставаясь, однако, всегда положительнее потенциала выделения водорода [26,30,32].

Наличие в образцах из легированной Fe₂O₃ двух типов донсрных центров, отличающихся энергией активации, приводит к нарушению зависимости Мотта-Шоттки для вольт-емкостных характеристик, а также их частотной дисперсии (рис.4) [36]. Подробно расчет вольт-емкостной характеристики контакта полупроводникэлектролит с учетом наличия в полупроводнике двух типов донорных центров приведен в [37]. Отметим только, что ход С-2-ф характеристики в переходной области "включения" глубоких уровней зависит от их энергии активации и от соотношения между концентрациями двух типов центров. Релаксационные эффекты глубоких уровней приводят к частотной дисперсии вольт-емкостной характеристики.



Рис.4. Зависимость обратного квадрата емкости от электродного потенциала для Fe_2O_3
Zr> на частотах, Гц : 1 - 100, 2 - 500; 3 - 1000, pH=1,4.

Исследования спектрального распределения квантовой эффективности фотоэлектродов из легированной Fe₂O₃ позволили установить наличие в фотоэлектродах как непрямых, так и прямых оптических переходов, рассчитать их ширину и коэффициент поглощения и оценить диффузионную длину неосновных носителей заряда [38].

7. Эффективность фотоанодов и фотоэлектролизные установки

Оптимизация электрофизических и ФЭХ характеристик керамических фотоэлектродов на основе полупроводниковых окислов позволила существенно повысить их эффективность. Так, в частности, найдены оптимальные концентрации собственных и примесных дефектов, обеспечивающие одновременно минимальные омические достаточно отрицательный потенциал плоских 30H. потери, максимальные значения диффузионной длины L_p, дрейфовой длины L., а также глубины слоя L, из которого фотогенерированные дырки доходят до межфазной границы. Среди частично восстановленных наибольший КПД (~1,5%) имеют электроды с оптимальной концентрацией собственных дефектов, соответству-ющей составам ТіО1 993 и ZnO0 997. На фотоэлектродах ТіО2, содержащих 1 ат. % Мп. реализован рекордный для керамических фотоэлектродов КПД ~2%. Уменьшение ширины запрещенной зоны при фторировании позволило повысить КПД фотоэлектродов из SrTiO₃ до 1,4%.

Сконструированы фотоэлектролизные установки для прямого преобразования солнечной энергии в водородную. Установки имеют разные конструкции (с концентратором и без него) и разные площади полупроводниковой матрицы (100-1000 см²). Производи-тельность установки без солнечного концентратора с фотоматрицей на основе TiO₂ площадью 1000 см² при интенсивности солнечного излучения 90 мВт/см² составляет 0,32 л/час водорода.

8. Полупроводниковые фотокатоды

В качестве фотокатодов в ФЭХ ячейках исследованы полупроводники p-типа InP, GaP, GaAs и др. [39-43]. Почти все испытанные фотокатоды требуют приложения высокого внешнего смещения, что существенно снижает КПД преобразования световой энергии, к тому же большинство из них подвержено фоторазложению.

Открытие в 1986 году Дж.Беднорцем и К.Мюллером высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) открыло новые возможности в области создания фотокатодов. Дело в том, что образцы ВТСП керамики в нормальном состоянии являются вырожденными полупроводниками р-типа и могут быть использованы для изготовления фотокатодов.

Были синтезированы керамические образцы ВТСП керамики в системах Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O [44-47]. Ширина запрешенной зоны этих образцов, оцененная из спектральной характеристики, близка к 1,5 эВ, что практически соответствует оптимальному для преобразования солнечной энергии значению.

Электроды на основе ВТСП керамики были использованы в двух режимах: в качестве фотокатода в паре с Рt противоэлектродом и в качестве катода в паре с фотоанодами на основе TiO₂ или SrTiO₃. Величины фототоков в первом режиме меньше, чем фототок обычно применяемых фотокатодов вследствие неоптимальной величины сопротивления образцов ВТСП керамики. Фототоки во втором режиме составляли 50-70% от фототоков, получаемых при использовании Pt противоэлектрода. Подробно результаты исследований фотоэлектродов на основе ВТСП керамики освещены в [48-50].

9. Заключение

К настоящему времени исследован широкий круг полупроводниковых фотоэлектродов и создана довольно полная картина ФЭХ поведения полупроводниковых материалов. Наряду с углублением знаний теоретических основ дальнейшие исследования будут связаны возможностями оптимизации C электрофизических и ФЭХ характеристик уже исследованных полупроводниковых материалов, с поисками путей получения новых материалов с оптимальной шириной запрещенной зоны. Перспективными являются исследования

расширения области фоточувствительности возможностей широкозонных окислов путем их фторирования.

Что касается р-типа полупроводников, то здесь многообещающими являются дальнейшие исследования образцов на основе ВТСП керамики, относительно слабая фотокоррозия и хорошая спектральная характеристика которых позволяют надеяться на возможность их эффективного применения как в качестве катодов, так и вместо дорогостоящих платиновых противоэлектродов.

Выражаю глубокую благодарность фонду Джона Д. и Кэтрин Т. Макартуров за поддержку в выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. A.Fujishima, K.Honda. Nature, 238, 37 (1972).
- 2. H.P.Maruska, A.K.Ghosh. Solar Energy, 20, 443 (1978)
- 3. M.Tomkiewicz, H.Fay. Appl.Phys., 18, 1 (1979).
- Ю.Я.Гуревич, Ю.В.Плесков. Фотоэлектрохимия полупроводников: М., 4. "Наука", 1983.
- М.Гретцель. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и 5. катализа, М., "Мир", 1986. 6. В.М.Арутюнян. УФН, 158, 255 (1989).
- Ю.В.Плесков. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной 7 энергии, М., "Химия", 1990.
- 8. M.A.Butler. J.Appl.Phys., 48, 1914 (1977).
- 9. H.H.Kung, H.S.Jarett, A.W.Sleight, A. Ferretti, J.Appl Phys., 48, 2463 (1977).
- 10. K.Rajeshwar, P.Singh, I.Dubow. Electrochim. Acta, 23, 1117 (1978).
- 11. R.Memming. Electrochim. Acta, 25, 77 (1980).
- 12. D.E.Scaife. Solar Energy, 25, 41 (1980).
- 13. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, В.М.Аракелян, Р.С.Акопян, А.О.Аракелян, Р.С. Вартанян. Изв. Ан Арм. ССР, Физика, 15, 221 (1980).
- 14. J.M.Kowalski, H.L.Tuller. Ceram. Int., 7, 55 (1981).
- 15. S.Chandra, R.K.Pandey. Phys. Stat. Solidi (a), 72, 415 (1982).
- 16. O.Caporaletti. Solar Energy Mater., 7, 65 (1982).
- 17. А.Г. Саркисян, В.М.Арутюнян, В.В.Меликян. Гелиотехника, №4, 9 (1987).
- 18. A. Fujishima. Photoelectrochem. Sol.Cell, №2,178 (1988).
- 19. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян. Ж.Р.Паносян, В.М.Аракелян, А.О.Аракелян, Электрохимия, 17, 1471 (1981).
- 20. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, В.М.Аракелян, Ю.В.Шмарцев, Г.А.Курбатов. Изв.АН Арм. ССР, Физика, 18, 184 (1983).
- 21. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, В.М.Аракелян, Г.Э.Шахназарян. Уч. зап. ЕГУ, №1, 73 (1984).
- 22. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, Ж.Р.Паносян, Р.С.Акопян, А.О.Аракелян, А.Л.Маргарян. Изв.АН Арм.ССР, Физика, 15, 438 (1980).
- 23. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, В.М.Аракелян, К.Г.Бегоян, А.А.Погосян. Гелиотехника, №6, 11 (1980).
- 24. А.Г.Саркисян, Р.С.Акопян, Л.А.Навасардян. Межвуз. сборник научных трудов, Физика, №7, 150 (1987).
- 25. А.Г.Саркисян; В.М.Арутюнян, В.В.Меликян, Э.В.Путнынь. Электрохимия, 22, 511 (1986)

- 26. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, Г.Э.Шахназарян. Гелиотехника, №5, 3 (1985).
- 27. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, Г.М.Степанян, А.А.Погосян, Э.А.Хачатурян. Электрохимия, 21, 261 (1985).
- В.М.Аракелян, В.М.Арутюнян, А.Г.Саркисян, Г.М.Степанян, В.Л.Элбакян. Уч. зап. ЕГУ, №3, 69 (1986).
- 29. V.M.Harutyunyan, A.G.Sarkissyan, V.M.Arakelyan. Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf., Moscow, 1, 579 (1988)
- А.Г. Саркисян. Физические и фотоэлектрохимические свойства полупроводниковых фаз на основе окислов d-переходных металлов, Ереван, 1993.
- 31. А.Г. Саркисян. В.М.Аракелян. Г.М.Степанян, Р.С.Акопян, Э.Л.Игнатян, А.Л.Маргарян. Уч. зап. ЕГУ, №1, 79 (1981).
- 32. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян. Ж.Р.Паносян, Т.Э.Шахназарян. Изв.АН Арм. ССР, Физика, 18, 39 (1983).
- 33. Г.Э.Шахназарян, В.М.Аракелян, А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян. Уч.зап. ЕГУ, №2, 63 (1988).
- 34. В.М.Аракелян, К.Г.Бегоян, А.Г.Саркисян, Г.М.Степанян, В.Л.Элбакян. Тез. докл.П Всесоюзн. конф. "Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии", Ленинград, 1987.
- 35. А.Г.Саркисян, Э.В.Путнынь, В.М.Арутюнян, Г.Лоренц. Электрохимия, 25, 94 (1989).
- 36. В.М.Арутюнян, А.Г.Саркисян, Г.Э.Шахназарян, Дж.А.Тернер. Межвуз. сборник научных трудов, Физика, №7, 156 (1987).
- 37. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, Г.Э.Шахназарян, Г.В.Сарибекян. Электрохимия, 24, 515 (1988).
- Г.Э.Шахназарян, А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, В.М.Аракелян. Электрохимия, 30, 676 (1994).
- 39. A.Heller. Acc. Chem. Res., 14, 154 (1981).
- 40. W.J.Albery, P.N.Bartlett. J. Electrochem. Soc., 129, 2254 (1982)
- 41. C.J.Liu, P.G.P.Ang, A.F.Sammels. J.Electrochem. Soc., 129, 1387 (1982)
- 42. A.B.Bocarsly, D.C.Bookbinder, P.N.Dominey. J.Amer. Chem. Soc., 102, 3671 (1980).
- 43. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, В.В.Меликян, Э.Э.Хачатурян, Э.Л.Игнатян. Тез. докл. Всесоюзн. конф. по фотоэлектрохимии и фотокатализу, Минск, 1991.
- 44. А.Г. Саркисян, В.М. Арутюнян, Р.С. Акопян, Р.С. Вартанян, Э.В. Путнынь, Н.М. Добровольский, С.Г. Геворгян. Письма в ЖЭТФ, 49 93 (1989).
- 45. Н.М.Добровольский, А.Г.Саркисян. Тез. докл. П Всесоюзной конференции по высокотемпературной сверхпроводимости, Киев, 1989.
- 46. А.Г. Саркисян, В.М. Арутюнян, Э.В.Путнынь, В.М. Аракелян, Р.С. Акопян. Изв. АН Арм. ССР, Физика, 25, 271 (1990).
- А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, Э.В.Путнынь, Н.М.Добровольский. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 3, 2071 (1990).
- 48. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, Р.С.Вартанян, Э.В.Путнынь, В.М.Аракелян. Тез. докл. Всесоюзн.конф. "Фотоэлектрические явления в полупроводниках", Ташкент, 1989.
- 49. A.G.Sarkissyan, E.V.Putnyn, V.M.Arakelyan, V.M.Aroutiounian, K.G.Begoyan. Solar Energy Mater. and Solar Cells, 28, 217 (1992).
- 50. A.G.Sarkissyan, E.V.Putnyn, V.M.Arakelyan, V.M.Aroutiounian, K.G.Begoyan. Ninth Int. Conf. on Photochem. Conv. and Storage of Solar Energy, China, 1992.

SOLAR ENERGY CONVERSATION IN SEMICONDUCTOR-ELECTROLYTE JUNCTION

A. G. SARKISSIAN

The basic principles of the solar energy photoelectrochemical conversation are considered. The results of investigations of semiconducting photo-electrodes based on TiO_2 , $SrTiO_3$, ZnO and Fe_2O_3 , as well as high temperature superconducting ceramic samples are given.

ԱՐԵՎԻ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄԸ ԿԻՄԱՀԱՂՈՐԴԻՉ - ԼԼԵԿՏՐՈԼԻՏ ԱՆՅՄԱՆ ՎՐԱ

U.A. UUPAUSUV

Դիտարկված են արևի էներգիայի ֆոտոէլեկտրաքիմիական փոխոսկերպման հիմնական սկզրունքները։ Բերված են TiO₂, SrTiO₂, ZnO և Fe₂O₃ կիսահաղորդիչ օբսիդների, ինչպես նաև բարձրջերմաստիճանային կերամիկական գերհաղորդիչների հիման վրա պատրաստված ֆոտոէլեկտրոդների հետազոտման արդյունքները։