Известия НАН Армении, Физика, т.38, №3, с.163-172 (2003)

УДК 541.14

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ TiO_2 И $SrTiO_3$

А.Г. САРКИСЯН, ДЖ.А. ТЕРНЕР*, Г.Э. ШАХНАЗАРЯН,
В.М. АРУТЮНЯН, В.М. АРАКЕЛЯН, Е.Г. ЗАРГАРЯН, К.Г. БЕГОЯН

Ереванский государственный университет

*Национальная лаборатория по возобновляемым источникам энергии, США

(Поступила в редакцию 4 февраля 2003 г.)

Исследованы спектральные зависимости фототока керамических фотоэлектродов на основе полупроводниковых окислов TiO_2 и $SrTiO_3$, модифицированных путем частичного восстановления, легирования или фторирования. Рассчитано спектральное распределение квантового выхода и исследован характер межзонных фотопереходов в полупроводнике вблизи края полосы фундаментального поглощения. Установлено наличие в исследованных полупроводниковых фотоэлектродах двух прямых и двух непрямых оптических переходов. Рассчитаны пороговые значения энергий фотонов, соответствующие прямым и непрямым оптическим переходам.

Уже несколько десятилетий ученые занимаются проблемой получения водорода фотоэлектрохимическим методом, который основан на реакции разложения воды на молекулярные водород и кислород под действием солнечного излучения. В качестве катализаторов этого процесса, способных эффективно поглощать кванты солнечного излучения, используются обладающие фотокаталитической активностью полупроводниковые окислы [1-5]. Эффективность действия фотокатализатора определяется в основном его областью спектральной фоточувствительности и квантовым выходом. Область спектральной фоточувствительности электрода определяется шириной запрещенной зоны полупроводникового окисла. Квантовый выход зависит от кристаллической структуры образца, его поверхностных и объемных свойств.

Наиболее обнадеживающие результаты получены на фотоэлектродах из двуокиси титана TiO_2 (рутил) и титаната стронция $SrTiO_3$. Перспективы использования этих фотоэлектродов в качестве катализаторов процесса фотоэлектролиза воды обусловлены их стабильностью в водных растворах электролитов и высоким квантовым выходом. Фото-

электроды на основе $SrTiO_3$ имеют также достаточно отрицательную величину потенциала плоской зоны для использования их в гомогенной фотоэлектрохимической ячейке без приложения дополнительной энергии от внешнего источника.

Полупроводниковые окислы TiO_2 и $SrTiO_3$ имеют запрещенную зону ~3-3.2 эВ. Следствием такой широкой запрещенной зоны является чувствительность этих фотоэлектродов только в ультрафиолетовой области солнечного спектра, что является главным ограничивающим их эффективность фактором. Поэтому основное направление исследований фотоэлектродов на основе TiO_2 и $SrTiO_3$ связано с исследованием возможностей улучшения их спектральных характеристик.

Проведенные исследования показывают, что область спектральной фоточувствительности широкозонных фотоэлектродов можно изменять, модифицируя их путем изменения примесно-дефектного состава. Ряд работ [6-10] посвящен исследованию возможности расширения спектра фоточувствительности фотоэлектродов $SrTiO_3$ путем легирования разными электроактивными примесями, замещающими катион, или путем изменения степени дефектности анионной подрешетки. Например, авторы [8] наблюдали фототок при освещении видимым светом фотоэлектродов $SrTiO_3$, легированных Ru, V, Cr, Co. В работах [6,7] показано, что при введении в $SrTiO_3$ 0.3 ат.% La образуется примесная зона, область фоточувствительности значительно расширяется, длинноволновый край поглощения смещается в сторону больших длин волн. Исследовано также влияние фторирования на структуру и свойства поликристаллического $SrTiO_3$ [11,12]. Проведенные нами ранее исследования [13-15] показали, что введение в TiO_2 акцепторных примесей (Cr, Mn) приводит к появлению фоточувствительности в длинноволновой области. При одновременном легировании донорной (Nb) и акцепторной (V) примесями наблюдается длинноволновая фоточувствительность, превышающая фоточувствительность, обусловленную основными переходами. Продолжение систематических исследований спектральных характеристик полупроводниковых окислов TiO_2 и $SrTiO_3$ в зависимости от примесно-дефектного состава и установление корреляции между фотоактивностью и объемными и поверхностными свойствами полупроводников может способствовать повышению эффективности этих фотокатализаторов. В настоящей работе приведены результаты исследований спектральных зависимостей фототока и квантового выхода модифицированных фотоэлектродов на основе TiO_2 и $SrTiO_3$.

Исследуемые полупроводниковые фазы на основе TiO_2 и $SrTiO_3$ были получены путем их частичного восстановления в среде инертного газа (гелий). Восстановление TiO_2 проводилось при температурах 1100^0C (2 и 3 часа) и 1200^0C (2 часа), а термообработка $SrTiO_3$ проводилась при температуре 1300^0C (3 часа).

Методом твердофазной реакции были получены легированные образцы TiO_2, содержащие 1 ат.% Nb, и образцы $SrTiO_3$, содержащие 0.1 и 0.3 ат.% La и 1 ат.% Y. Синтез проводился в шахтной вакуумной электропечи сопротивления СШВ–1-2,5. Спрессованные брикеты из перемешанных в соответствующих количествах исходных порошков $SrTiO_3$, La_2O_3 и Y_2O_3 предварительно спекались на воздухе при температуре 1300^{0}C (5 часов), а затем подвергались термообработке в среде инертного газа при 1400^{0}C (2 часа). Аналогичным образом спрессованные брикеты из перемешанных в определенных количествах порошков TiO_2 и Nb_2O_5 спекались в среде инертного газа при температуре 1300^{0}C (3 часа).

Были синтезированы также образцы фторированного $SrTiO_3$. Спрессованные брикеты из перемешанных в соответствующих соотношениях исходных компонент $SrTiO_3$ SrF_2 и TiO_2 подвергались термообработке при температуре 1300^{0}C в течение 3 часов. Таким образом получены образцы $SrTiO_{3-x}$, содержащие 0.5 и 5 ат. % F. Отметим, что фторирование $SrTiO_3$ проводилось с целью исследования возможности расширения области фоточувствительности путем сужения запрещенной зоны при замещении кислорода в анионной подрешетке галогеном. Это предположение основано на том, что поскольку 2p-уровни фтора расположены выше, чем 2p-уровни кислорода, то частичное замещение кислорода фтором в окисле может привести к смещению потолка валентной зоны в сторону зоны проводимости.

Гомогенность синтезированных образцов контролировалась методом рентгенофазового анализа. Рентгенографические измерения проводились в режиме $\theta - 2\theta$ по симметричной схеме Брэгга-Брентано с использованием дифрактометра ДРОН-2. Для исключения инструментальных аберраций были сняты дифрактограммы от эталонного образца.

Из синтезированных составов изготавливались фотоэлектроды. Для этого синтезированные брикеты нарезались на пластины толщиной ~1 мм и площадью ~1 см^2. Омические контакты создавались вакуумным напылением меди. К контакту припаивался вывод, который покрывался электроизолирующим клеем.

Изготовленные фотоэлектроды исследовались в фотоэлектрохимической ячейке. Измерения спектральных зависимостей фототока проводились в гомогенной фотоэлектрохимической ячейке, наполненной электролитом 1М КОН, с платиновым противоэлектродом при внешнем смещении +1.0 В относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Источником света служила ксеноновая лампа мощностью 150 Вт.

Результаты рентгенофазового анализа составов из области гомогенности TiO_2, полученных путем восстановления при различных температурах в среде инертного газа, показали, что они гомогенны и сохраняют структуру исходного рутила. Некоторое уменьшение интенсивностей

дифракционных максимумов с увеличением температуры восстановления говорит о постепенном разупорядочении кристаллической решетки при повышении температуры синтеза. Образцы TiO_2, содержащие Nb, также гомогенны и имеют структуру рутила, т. е. в условиях данного синтеза имеет место полное растворение легирующей примеси и образование твердого раствора замещения.

Рентгенофазовый анализ синтезированных на основе $SrTiO_3$ образцов показал, что и восстановленные, и легированные, и фторированные составы гомогенны, выпадания второй фазы не наблюдается, структура исходного титаната стронция сохраняется. Методом интерполяции определены средние значения постоянной решетки синтезированных образцов. Частичное восстановление $SrTiO_3$ приводит к уменьшению параметра решетки до a =3.9055 Å (параметр исходного $SrTiO_3$ a =3.9060 Å). Некоторое уменьшение параметра решетки связано с появлением кислородных вакансий в анионной подрешетке $SrTiO_3$ при его частичном восстановлении. При малых концентрациях фтора, как и при восстановлении, параметр решетки уменьшается. Вероятно, атомы фтора при таких концентрациях полностью замещают атомы кислорода или заполняют вакансии в анионной подрешетке. При большом уровне фторирования имеет место заметное увеличение параметра решетки. Для образцов $SrTiO_3$, содержащих 5 ат. % F, a =3.9105 Å. Это увеличение параметра решетки обусловлено, вероятно, внедрением атомов фтора в междоузлия решетки титаната стронция.

Стехиометрические TiO_2 и $SrTiO_3$ являются диэлектриком с удельным сопротивлением при комнатной температуре $\rho \sim 10^{13}$ Ом·см. Термообработка этих окислов в инертной среде приводит к возникновению кислородных вакансий, в результате чего часть ионов четырехвалентного титана переходит в трехвалентное состояние, создающее в запрещенной зоне донорные центры:

$$Sr^{+2}Ti^{+4}O_3^{-2} \rightarrow Sr^{+2}Ti_{1-2x}^{+4}Ti_{2x}^{+3}O_{3-x}^{-2}\ , \qquad (1)$$

$$Ti^{+4}O_2^{-2} - xO^{-2} \rightarrow Ti_{1-2x}^{+4}Ti_{2x}^{+3}O_{2-x}^{-2}\ . \qquad (2)$$

В решетке TiO_2 при отклонении от стехиометрии появляются не только кислородные вакансии, но и междоузельные атомы титана, а также комбинации этих двух образований. Эти дефекты создают донорные уровни с разной энергией активации.

Аналогичное изменение валентности ионов титана имеет место при введении в $SrTiO_3$ ионов трехвалентного лантана и иттрия, радиус которых близок к радиусу ионов стронция, а валентность выше:

$$Sr^{+2}Ti^{+4}O_3^{-2} + xLa^{+3} \rightarrow Sr_{1-x}^{+2}La_x^{+3}Ti_{1-x}^{+4}Ti_x^{+3}O_3^{-2}\ , \qquad (3)$$

а также при легировании TiO_2 ионами пятивалентного ниобия:

$$Ti^{+4}O_2^{-2} + xNb^{+5} \rightarrow Ti_{1-2x}^{+4}Ti_x^{+3}Nb_x^{+5}O_2^{-2}\ . \qquad (4)$$

Таким образом, и при восстановлении, и при легировании TiO_2 и $SrTiO_3$ образуются n-типа полупроводниковые фазы, свойства которых объясняются с точки зрения управления валентностью. Удельное сопротивление этих образцов при комнатной температуре $\rho \sim 10$ Ом·см. Измерения электропроводности легированных составов проводились как непосредственно после синтеза (источниками зонных электронов являются кислородные вакансии и примесные атомы), так и после окислительного отжига на воздухе (источником зонных электронов являются только примесные атомы). Незначительное уменьшение электропроводности после окислительного отжига свидетельствует о том, что электропроводность легированных образцов обеспечивается только примесными уровнями.

При фторировании $SrTiO_3$ происходит замещение кислорода в анионной подрешетке галогеном. Электропроводность составов $SrTiO_{3-x}$ <F> обусловлена центрами, созданными однозарядным фтором, а также возникающими в процессе синтеза кислородными вакансиями. Удельное сопротивление фторированных образцов $SrTiO_3$, измеренное при комнатной температуре непосредственно после синтеза, составляло $\rho \sim 10^2$ Ом·см и $\rho \sim 5$ Ом·см для составов, содержащих 0.5 и 5 ат.% F, соответственно. После окислительного отжига на воздухе при температуре 600^0C в течение 2 часов имело место резкое увеличение удельного сопротивления образцов (до $\rho \sim 10^9$ Ом·см), что, вероятно, обусловлено устранением кислородных вакансий. Можно заключить, что основной вклад в электропроводность фторированных $SrTiO_3$ полупроводниковых фаз дают кислородные вакансии.

Исследовано влияние режимов синтеза, а также легирующих примесей на спектральные характеристики модифицированных фотоэлектродов на основе TiO_2 и $SrTiO_3$. На рис.1 приведены спектральные зависимости фототока для частично восстановленных фотоэлектродов TiO_{2-x} и $SrTiO_{3-x}$. Для удобства сравнения максимумы фототоков приведены к единице. Фотокаталитическая активность исследуемых фотоэлектродов ограничена длинами волн $\lambda \leq 430$ нм. Область спектральной фоточувствительности восстановленных TiO_{2-x} фотоэлектродов несколько шире области спектральной фоточувствительности восстановленных $SrTiO_{3-x}$ фотоэлектродов и смещена в сторону длинных волн. Максимальная величина фототока наблюдается на длинах волн $\lambda \cong 350$ нм (~ 3.53 эВ) и $\lambda \cong 323$ нм (~ 3.84 эВ) соответственно для фотоэлектродов TiO_{2-x} и $SrTiO_{3-x}$. Для частично восстановленных фотоэлектродов TiO_{2-x} увеличение температуры и времени термообработки существенно не изменяет хода спектральной зависимости фототока (рис.2), хотя и величина фототока несколько уменьшается. Это связано, возможно, с некоторым

нарушением упорядоченности кристаллической решетки, о чем, как отмечалось выше, свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа. Легирование фотоэлектродов TiO_2 ниобием несколько сужает их область спектральной фоточувствительности ($\lambda \cong 300 \div 380$ нм по сравнению с $\lambda \cong 300 \div 420$ нм для частично восстановленных образцов), однако положение максимума фототока смещается в сторону длинных волн и соответствует длине волны $\lambda \cong 373$ нм (~ 3.32 эВ).

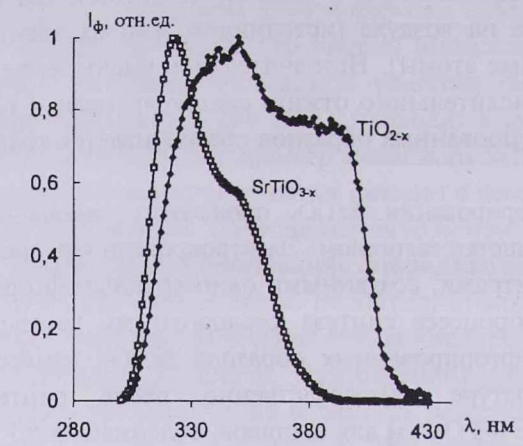

Рис.1. Спектральные зависимости фототока частично восстановленных фотоэлектродов.

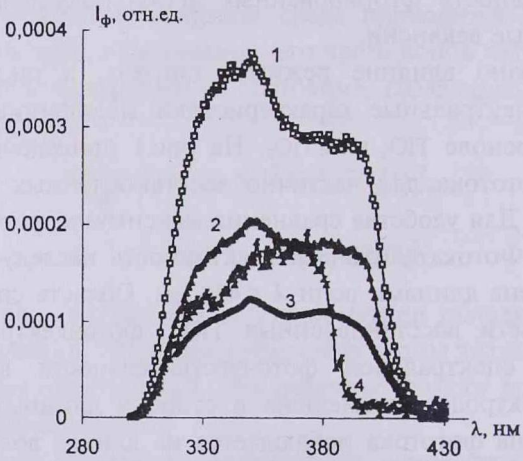

Рис.2. Спектральные характеристики фотоэлектродов TiO_2, восстановленных при 1100°С в течение 2 часов (1), при 1100°С в течение 3 часов (2), при 1200°С в течение 2 часов (3) и легированных Nb (4).

Результаты исследований спектральных характеристик изготовленных на основе $SrTiO_3$ легированных и фторированных фотоэлектродов приведены на рис.3. Для всех исследованных электродов на основе $SrTiO_3$ спектральная фоточувствительность охватывает область энергий от 3.2 эВ до 4.1 эВ. Однако положение максимума фототока зависит от типа и концентрации легиранта. При малых концентрациях введенных примесей La и F имеет место смещение максимума фоточувствительности в сторону длинных волн.

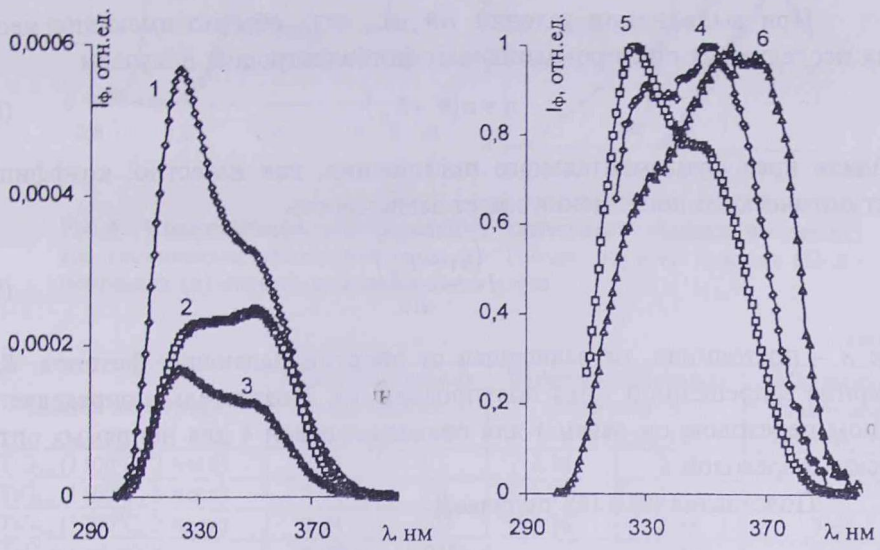

Рис.3. Спектральные характеристики фотоэлектродов $SrTiO_3$, частично восстановленных (1), легированных 0.5 ат.% F (2), 5 ат.% F (3), 0.1 ат.% La (4), 0.3 ат.% La (5) и 1 ат.% Y (6).

С помощью проведенных фотоэлектрохимических измерений спектральных зависимостей фототока рассчитано спектральное распределение квантового выхода и исследован характер межзонных фотопереходов в полупроводнике вблизи края полосы фундаментального поглощения. По определению, квантовый выход – это отношение числа перенесенных в электрической цепи электронов к числу поглощенных полупроводником фотонов:

$$\eta = \frac{I_\Phi}{q\Phi_0}, \qquad (5)$$

где I_Φ – фототок в цепи, Φ_0 – плотность светового потока, поглощенного полупроводником, q – элементарный заряд. Используя модель Гартнера [1,2] для описания физических процессов на границе раздела полупроводник–электролит, абсолютная величина фототока определяется как

$$I_{\Phi} = q\Phi_0\left[1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1+\alpha L_p}\right], \qquad (6)$$

где W – ширина области пространственного заряда в полупроводнике, L_p – диффузионная длина неосновных носителей заряда, α – коэффициент оптического поглощения полупроводника. Используя (5), квантовый выход определяется как

$$\eta = 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1+\alpha L_p}. \qquad (7)$$

При выполнении условий $\alpha W, \alpha L_p << 1$, обычно имеющих место для исследуемых полупроводниковых фотоэлектродов, получаем

$$\eta \approx \alpha(W + L_p). \qquad (8)$$

Вблизи края фундаментального поглощения, как известно, коэффициент оптического поглощения имеет зависимость

$$\alpha = A\frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu}, \qquad (9)$$

где A – постоянная, не зависящая от энергии падающих фотонов, E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника. Показатель n определяется типом переходов: он равен 1 для прямых и равен 4 для непрямых оптических переходов.

Подставляя (9) в (8), получаем

$$\eta \approx A(W + L_p)\frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu}, \qquad (10)$$

откуда

$$(\eta h\nu)^{2/n} = A^{2/n}(W + L_p)^{2/n}(h\nu - E_g). \qquad (11)$$

Прямая $(\eta h\nu)^{2/n} = f(E)$ позволяет определить тип и ширину оптического перехода.

На рис.4 приведены результаты такого анализа, проведенного для фотоэлектродов из восстановленных фаз TiO_{2-x} и $SrTiO_{3-x}$. Установлено, что основной вклад в фототок дают два непрямых и два прямых оптических перехода. Значения энергий фотонов, соответствующих этим переходам, приведены в таблице. Здесь же собраны результаты аналогичных расчетов, проведенных для легированных и фторированных фотоэлектродов. Отметим, что положение максимума квантового выхода не совпадает с положением максимума фототока. Для всех исследованных фотоэлектродов максимум квантового выхода смещен по сравнению с максимумом фототока на ~ 0.15 эВ в сторону фотонов с большей энергией.

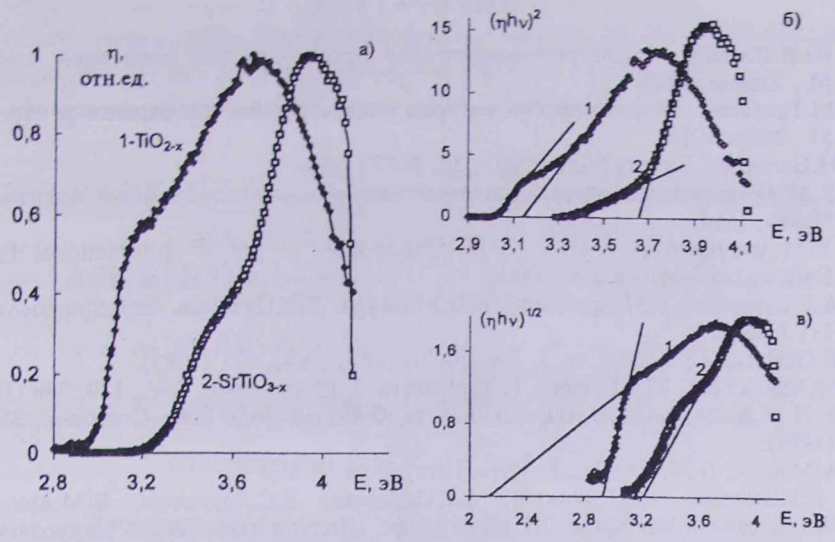

Рис.4. Спектральное распределение квантового выхода частично восстановленных фотоэлектродов (а). Расчет ширины прямых (б) и непрямых (в) оптических переходов.

Табл.1.

Состав электрода	Ширина прямых оптических переходов, эВ		Ширина непрямых оптических переходов, эВ		Максимум квантового выхода, эВ
TiO_{2-x} (1100^{0}C, 2 часа)	3.02	3.1	1.98	2.92	3.68
TiO_{2-x} (1100^{0}C, 3 часа)	2.91	3.0	1.87	2.92	3.67
TiO_{2-x} (1200^{0}C, 2 часа)	2.94	3.07	1.76	2.88	3.63
TiO_2+1 ат.%Nb	3.198	3.059	–	3.059	3.44
$SrTiO_{3-x}$	3.360	3.664	3.2	3.298	3,94
$SrTiO_3$+0.1 ат.%La	3.307	–	3.157	–	3,82
$SrTiO_3$+0.3 ат. %La	3.326	3.571	3.043	3.198	3,84
$SrTiO_3$+1 ат. % Y	3.22	–	3.102	–	3,46
$SrTiO_3$+0.5 ат. %F	3.224	3.345		3.188	3,84
$SrTiO_3$+ 5 ат. % F	3.349	3.626	3.127	3.199	3,94

Таким образом, проведены исследования влияния примесно-дефектного состава на спектральные характеристики модифицированных фотоэлектродов на основе полупроводниковых окислов TiO_2 и $SrTiO_3$. Установлено, что фототок в исследованных фотоэлектродах обусловлен двумя прямыми и двумя непрямыми оптическими переходами, что связано со сложной зонной структурой полупроводниковых окислов. Рассчитаны пороговые значения энергий фотонов, соответствующие прямым и непрямым оптическим переходам. Для фотоэлектродов $SrTiO_3$ при низком уровне фторирования и при легировании La и Y имеет место смещение положения максимума квантового выхода в сторону длинных волн.

Работа выполнена в рамках гранта МНТЦ А-322.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ю.В.Плесков**. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. М., Химия, 1990.
2. **М.Гретцель**. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. М., Мир, 1986.
3. **H.Gerischer**. Electrochimica Acta, **35**, 1677 (1990).
4. **В.М.Арутюнян**. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Н., Наука, 1991.
5. **V.M.Aroutiounian**. Energex 2000: Proceedings of the 8th International Energy Forum, Las Vegas, p.318, 2000.
6. **А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, В.В.Меликян, Э.В.Путнынь**. Электрохимия, **22**, 511 (1986).
7. **B.Odekirk, J.S.Blakemore**. J. Electrochem. Soc., **130**, 321 (1983).
8. **M.Matsumura, M.Hiramoto, H.Tsubomura**. J. Electrochem. Soc., **130**, 326 (1983).
9. **P.H.M.Korte, L.G.J.Haart, R.U.E.Lam, G.Blasse**. Solid State Commun., **38**, 213 (1981).
10. **A.Mackor, G.Blasse**. Chem. Phys. Lett., **77**, 6 (1981).
11. **Е.Г.Заргарян, А.П.Айвазян, А.Г.Саркисян, В.С.Арутюнян, В.М.Аракелян, К.Г.Бегоян**. Материалы III нац. конф. «Полупроводниковая микроэлектроника», Ереван, 2001, с.215.
12. **Е.Г.Заргарян, В.С.Арутюнян, А.Г.Саркисян, А.П.Айвазян, К.Г.Бегоян**. Изв. НАН Армении, Физика, **37**, 44 (2002).
13. **В.М.Арутюнян, А.Г.Саркисян, Ж.Р.Паносян, В.М.Аракелян, А.О.Аракелян, Г.Э. Шахназарян**. Электрохимия, **17**, 1471 (1981).
14. **А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, Г.М.Степанян, А.А.Погосян, Э.А.Хачатурян**. Электрохимия, **21**, 261 (1985).
15. **А.Г.Саркисян**. Изв. НАН Армении, Физика, **30**, 217 (1995).

TiO_2 ԵՎ $SrTiO_3$ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐՈԴՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ

Ա.Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ջ.Ա. ԹԵՐՆԵՐ, Գ.Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ.Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ե.Գ. ԶԱՐԳԱՐՅԱՆ, Կ.Հ. ԲԵԳՈՅԱՆ

Հետազոտված են կիսահաղորդչային TiO_2 և $SrTiO_3$ օքսիդների հիման վրա պատրաստված կերամիկական ֆոտոէլեկտրոդների ֆոտոհոսանքի սպեկտրալ կախվածությունները: Հաշվարկված է քվանտային ելքի սպեկտրալ բաշխումը և հետազոտված է միջգոտիական ֆոտոանցումների բնույթը կիսահաղորդչային ֆոտոէլեկտրոդների կլանման եզրի մոտ: Ցույց է տրված, որ ֆոտոհոսանքը հետազոտված ֆոտոէլեկտրոդներում պայմանավորված է երկու ուղիղ և երկու թեք անցումների առկայությամբ:

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED PHOTOELECTRODES MADE OF TiO_2 AND $SrTiO_3$

A.G. SARKISYAN, J.A. TURNER, G.E. SHAHNAZARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN, V.M. ARAKELYAN, Y.G. ZARGARYAN, K.H. BEGOYAN

Spectral characteristics of the photocurrent of ceramic TiO_2 and $SrTiO_3$ photoelectrodes modified by partial reduction, doping or fluorination are investigated. The spectral distribution of the quantum yield of investigated photoelectrodes is calculated. The character of the interband optical transitions near the edge of the fundamental absorption of the semiconductor photoelectrode is investigated. It is shown that the photocurrent is stipulated by two direct and two indirect optical transitions in the photoelectrodes. The threshold photon energies corresponding to these transitions are calculated.