

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ GaAs- И CdSe-ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

И.А. Слободянюк, И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
Национальной академии наук Украины,
пр. Палладина 32/34, 03680 Киев-142, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua*

Изучены фотоэлектрохимические процессы на GaAs-электродах и электродах на основе наноразмерных частиц CdSe после их наноструктурирования в растворах, содержащих ионы Zn^{2+} и S^{2-} . Показано, что наноструктурирование электродов приводит к увеличению их фоточувствительности, что связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации и фотокатодной реакции с участием поверхностных электронных состояний. Исследованные материалы перспективны для применения в качестве фотоанодов фотоэлектрохимической системы с накоплением водорода.

Photoelectrochemical processes on GaAs-electrodes and electrodes on a basis nanodimensional particles CdSe after them nanostructuring in the solutions containing ions Zn^{2+} and S^{2-} are studied. It is shown, that nanostructuring electrodes result leads to increase in their photosensitivity that is related to reduction of velocity of the surface recombination and the photocathode reaction with participation of the surface electronic states. The explored materials are perspective for application as photoanodes of photoelectrochemical system with hydrogen accumulation.

Введение

Для применения в качестве фотоэлектродов электрохимических преобразователей солнечной энергии в настоящее время изучаются различные полупроводниковые соединения, среди которых можно выделить соединения типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, TiO_2 и оксиды различных металлов, сульфиды и селениды тугоплавких металлов, высокостабильные тройные соединения $SrTiO_3$, $CuInSe_2$ и некоторые другие. Для повышения эффективности фотопреобразования на полупроводниковых электродах используются разные методы влияния на их поверхность: обработка поверхности растворами солей металлов, адсорбция которых снижает скорость рекомбинации на межфазной границе; сенсбилизация электродов органическими соединениями (хлорофиллом, красителями); применение электродов на основе полупроводниковых наногетероструктур; осаждение на поверхность слоев, островковых пленок или наноразмерных частиц металлов или проводящих полимеров. В работе изучены фотоэлектрохимические свойства наноструктурированных GaAs-электродов и электродов на основе наноразмерных частиц CdSe, перспективных для использования в фотоэлектрохимической системе с накоплением водорода [1, 2].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследовались эпитаксиальные пленки n -GaAs толщиной ~ 1 мкм, химически осажденные на монокристаллическую GaAs-подложку, а также электроды на основе

наночастиц CdSe. Пленки CdSe получали химическим осаждением на Ti-подложку из водных растворов, содержащих селеномочевину и ионы Cd^{2+} [3]; средний размер частиц CdSe на поверхности электрода после отжига при 743 К составлял 4 – 10 нм, толщина пленок 1 – 2 мкм. Электроды модифицировали путем их последовательной обработки в растворах, содержащих ионы Zn^{2+} и S^{2-} . Наличие Zn на поверхности было определено методом масс-спектрометрии и с помощью Оже-спектроскопии; концентрация Zn на поверхности составляла $\sim 10^{13}$ атомов/см². Указанная обработка приводит к формированию на поверхности электродов наногетероструктуры на основе ZnS [4]. Фоточувствительность электродов определялась в полисульфидном растворе, в котором изучаемые электроды относительно стабильны [5, 6]. На рис.1 показаны вольтамперные характеристики электродов при освещении. Видно, что модифицирование поверхности (рис. 1, кривые 2, 4) приводит к увеличению фоточувствительности электродов, при этом фоточувствительность пленки на основе наночастиц CdSe близка к фоточувствительности наноструктурированного монокристаллического CdSe-электрода (рис. 1, кривые 4, 5).

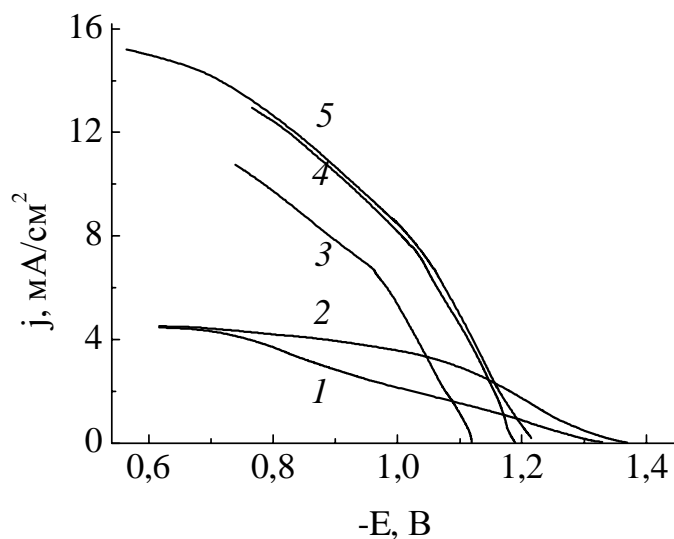


Рис. 1. Зависимость фототока j от потенциала E для GaAs (1, 2) и CdSe (3 – 5) в растворе 1 моль/л Na_2S + 1 моль/л NaOH + 1 моль/л S . 1, 3 – исходные GaAs- и CdSe-электроды, 2 – наноструктурированный GaAs-электрод; 4, 5 – наноструктурированные электроды на основе наночастиц CdSe и монокристаллического CdSe. Мощность освещения 44,12 мВт/см². Потенциал E измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Для использования полупроводниковых фотоанодов в фотоэлектрохимической ячейке с накоплением водорода, в которой в качестве катода используются водород-аккумулирующие сплавы $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$, где $0 \leq x \leq 2,5$ [1, 2], необходимо, чтобы фотопотенциал полупроводникового электрода при максимальной отдаче мощности E_p составлял -1,05...-1,10 В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения), в то же время для изучаемых GaAs- и CdSe- электродов величина E_p имела значение -0,8...-0,9 В, что оказалось недостаточно для эффективного заряда катода. После модифицирования электродов величина фотопотенциала E_p увеличивалась на -0,25...-0,30 В, в результате чего возникающие катодные токи позволяли производить заряд катода более эффективно.

Влияние модифицирования поверхности полупроводника на его поверхностный заряд определялось из значений фотопотенциала при освещении [6] и измерений вольт-емкостных характеристик слоя Шоттки [7]. Установлено, что после наноструктурирования поверхность электродов приобретала отрицательный заряд (потенциал плоских зон смещался в катодную область на 70 – 150 мВ).

Для установления причин увеличения фотопотенциала после модифицирования поверхности полупроводников изучены спектральные характеристики квантового выхода фотоэлектрохимического тока η_i . В результате установлено, что модифицирование

поверхности приводило к существенному увеличению η_i в широкой спектральной области, причем максимальный рост η_i наблюдался для GaAs-электрода в ультрафиолетовой части спектра (рис. 2).

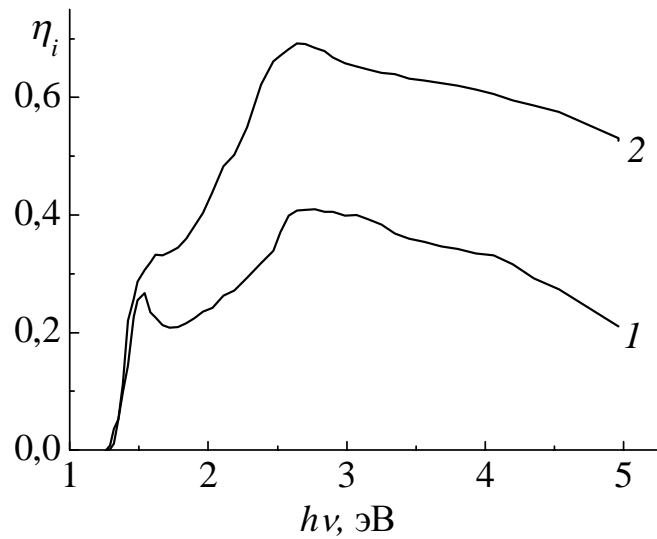


Рис. 2. Спектральная зависимость квантового выхода фототока η_i при потенциале $E = 0$ В в растворе 1н KCl для исходного (1) и наноструктурированного (2) GaAs-электрода.

Для объяснения полученных результатов можно воспользоваться теорией переноса фотогенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела полупроводник - электролит [6, 8] с учетом того фактора, что суммарный фототок через межфазную границу раздела состоит из тока неосновных носителей заряда (дырочного фототока $i_p(\lambda)$) и тока основных носителей (электронного фототока $i_e(\lambda)$):

$$i(\lambda) = i_p(\lambda) - i_e(\lambda), \quad (1)$$

где дырочный фототок описывается выражением:

$$i_p = e\Phi \left\{ \frac{1 - e^{-Kl} / (1 + KL_p) + \frac{kT}{eF_s L_p} (1 - e^{-Kl})}{1 + \frac{kT}{eF_s L_p} + \frac{D_p e^{Y_s}}{L_p (S_p + k_s^a)}} \right\}, \quad (2)$$

а электронный фототок:

$$i_e = \frac{e\Phi K}{K + eF_s / kT} \left[1 + \frac{eF_s D_n}{kT (S_n + k_s^c)} \right]^{-1}, \quad (3)$$

здесь Φ – интенсивность света; F_s – электрическое поле на поверхности полупроводника; D_p и L_p – соответственно коэффициент диффузии и диффузионная длина неосновных носителей заряда (дырок); D_n – диффузионная длина электронов; l – ширина области пространственного заряда (ОПЗ) у поверхности полупроводника; K – коэффициент поглощения света полупроводником, зависящий от длины волны света λ (значения коэффициента поглощения света $K(\lambda)$ были взяты из [9]); Y_s – падение потенциала в ОПЗ

полупроводника (в единицах kT/e); k_s^a и k_s^c – скорости анодной и катодной реакций; S_p и S_n – скорости поверхностной рекомбинации дырок и электронов. Для типичных параметров GaAs-электродов $L_p = 0,5$ мкм, $D_p = 5$ см²/с, $D_n = 25$ см²/с, $F_s = 4 \cdot 10^4$ В/см получено, что для достижения высокого квантового выхода фототока скорость анодной реакции должна быть достаточно большой ($k_s^a > 2 \cdot 10^3$ см/с), чтобы уменьшить влияние поверхностной рекомбинации; при этом в ультрафиолетовой области, где величина K может достигать значений $K \sim 10^6$ см⁻¹, уменьшение катодного фототока связано с уменьшением вклада как скорости катодной реакции k_s^c , так и скорости поверхностной рекомбинации S_n .

Об уменьшении скорости поверхностной рекомбинации после модифицирования GaAs-электрода свидетельствовало также уменьшение частотной зависимости дифференциальной емкости C , измеренной по параллельной схеме замещения (рис. 3).

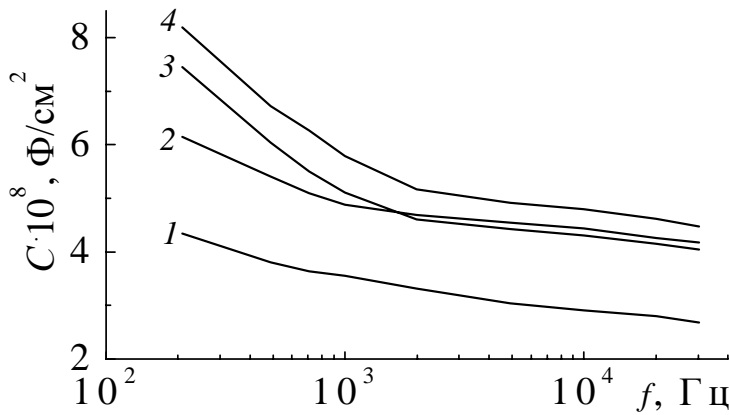


Рис. 3. Частотная зависимость емкости C для сходного (1, 3) и наноструктурированного (2, 4) GaAs-электрода в растворе 1 моль/л Na_2S +1 моль/л NaOH +1 моль/л S при потенциалах $E = 0$ В (1, 2) и $E = -0,4$ В (3, 4).

Из емкостных измерений можно определить концентрацию поверхностных электронных состояний (ПЭС) N_t на GaAs:

$$N_t = \frac{kT\Delta C}{e^2\theta(1-\theta)}, \quad (4)$$

где θ – степень заполнения электронами ПЭС ($\theta = 0,5$ для случая, когда ПЭС не участвуют в электрохимической реакции), $\Delta C = C_n - C_{\text{онз}}$ разница между емкостью на низкой частоте C_n (расчеты выполнены для $f = 200$ Гц) и емкостью области пространственного заряда у поверхности полупроводника $C_{\text{онз}}$, определенной на высокой частоте. Найдено, что концентрация электронных состояний после модифицирования поверхности составила $N_t = 9,97 \cdot 10^9$ см⁻², в то время как концентрация ПЭС на исходном образце была выше. Такое влияние модифицирования на концентрацию ПЭС можно объяснить тем, что ионы Zn^{2+} на первой стадии модифицирования поверхности могут взаимодействовать преимущественно с активными центрами на поверхности, являющимися центрами рекомбинации или захвата носителей заряда и нейтрализуют действие этих центров, уменьшая их концентрацию, изменяя их энергетику и коэффициенты захвата электронов и дырок.

Для изучения рекомбинационных процессов исследовалась кинетика релаксации фото-э.д.с. E_{ϕ} после освещения полупроводников импульсным азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda = 0,337$ мкм, $P_u = 1300$ Вт/см², $\tau_u = 15$ нс) (рис. 4).

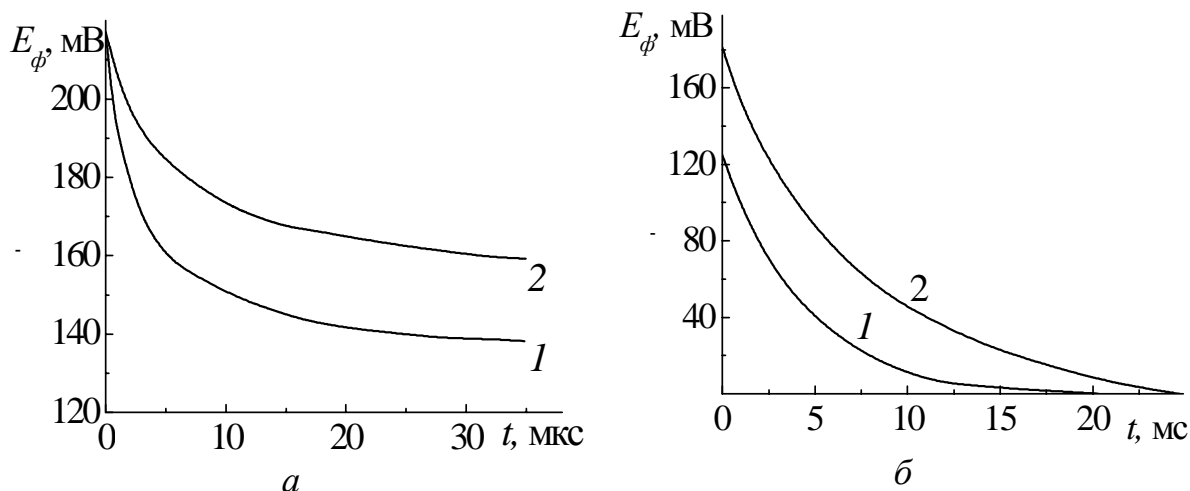


Рис. 4. Релаксация фото-э.д.с. на GaAs-электроде (*a* – быстрая, *б* – медленная) в растворе $1n$ KCl (1) и после наноструктурирования поверхности (2).

Наблюдались 2 участка релаксации на $(E_\phi - t)$ – зависимости ($\tau_{1/2} \leq 4$ мкс и $\tau_{1/2} \geq 5$ мс), характеризующие «быстрые» и «медленные» центры рекомбинации. Наноструктурирование поверхности приводило к уменьшению потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию, что проявлялось в увеличении характеристического времени «быстрой» и «медленной» релаксации и возрастании амплитуды фото-э.д.с.

Выводы

Установлено, что увеличение величины фотопотенциала и эффективности фотопреобразования после наноструктурирования поверхности GaAs- и CdSe- электродов связано с увеличением отрицательного поверхностного заряда и уменьшением поверхностной рекомбинации и катодного фототока. Полученные значения фотопотенциала показывают, что эти электроды перспективны для использования в электрохимических системах для преобразования солнечной энергии.

Литература

1. Metal hydride use for solar energy accumulation / L.G. Shcherbakova, D.B. Dan`ko, V.B. Muratov, I.A. Kossko, Yu.M. Solonin, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskii // NATO Security through Science Series – A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Edited by T.N. Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur, B. Baranowski, A.V. Shpak, V.V. Skorokhod, A. Kale. 2007 Springer, P. 699 – 706.
2. Фотоэлектрохимическая система для накопления водорода на основе модифицированного платиной GaAs-электрода / И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов, Д.Б. Данько, О.З. Галий, Ю.М. Солонин // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 9. – С. 44 – 46.
3. Химическое осаждение пленок селенида кадмия / Г.Я. Колбасов, Н.И. Тараненко, И.К. Островская // Химия, физика и техническое применение халькогенидов. Тез. докл. 7 Всесоюзн. конф. – Ужгород, 1988. – Ч. 3. – С. 327.
4. Фотоэлектрохимические процессы при высокой интенсивности освещения на электродах CdSe-ZnSe(ZnS) / Г.Я. Колбасов, Т.С. Чернокожа, С.К. Ковач, Н.И. Тараненко, А.Т. Васько, И.К. Островская // Электрохимия. – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 124 – 126.
5. Кузьмінський С.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії // Київ: Академперіодика, 2002. – 182 с.
6. Колбасов Г.Я., Горыдынский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник – электролит // Киев: Наук. думка, 1993. – 192 с.

7. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников // М.: Наука, 1983. – 312 с.
8. Влияние поверхности арсенида галлия на его фоточувствительность в контакте с электролитом / Н.Л. Дмитрук, Г.Я. Колбасов, Н.И. Тараненко, И.И. Карпов // Поверхность. Физика, химия, механика. –1985. – № 11. – С.34 – 38.
9. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения типа A^3B^5) / Под ред. Р. Уиллардсон, А. Бир. – М: Мир, 1970. – 370 с.