

3. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Фистуль В. И. Микрокатодолюминесцентный анализ полупроводников.— В кн.: Седьмая международная конференция по оптике рентгеновских лучей и микроанализу. М.: Наука, 1974, с. 58—59.

4. Kocsis S., Lendvay E. The thermal etching of GaP. — Krist. und Techn., 1974, N 9 / 10, p. 1131—1140.

Московский институт  
тонкой химической технологии

Поступила  
16 февраля 1983 г.

УДК 541.13:541.14

## СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОАНОДОВ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $TiO_2$ ПОСРЕДСТВОМ КАТИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

С. К. Ковач, А. Т. Васько, Ю. С. Краснов

С помощью полупроводникового электрода из  $TiO_2$  при облучении солнечным светом можно разложить воду на водород и кислород [1]. Хотя этот материал и обладает высокой стабильностью, его недостатком является слишком широкая запрещенная зона (порядка 3 эВ), не позволяющая эффективно преобразовывать солнечный свет. Смещение края фоточувствительности  $TiO_2$  в видимую область спектра способствовало бы более полному использованию солнечного света и увеличению к. п. д. преобразования. Эта задача решается путем сенсibilизации широкозонного полупроводника.

Известно [1], что легируя  $TiO_2$  катионами  $d$ -элементов, можно смещать край фоточувствительности

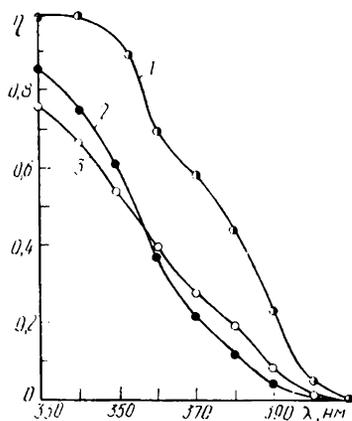


Рис. 1. Зависимость квантового выхода фототока от длины волны падающего света для электродов из  $TiO_2$ , легированных Mn (1), Cr (2) и Ga (3).

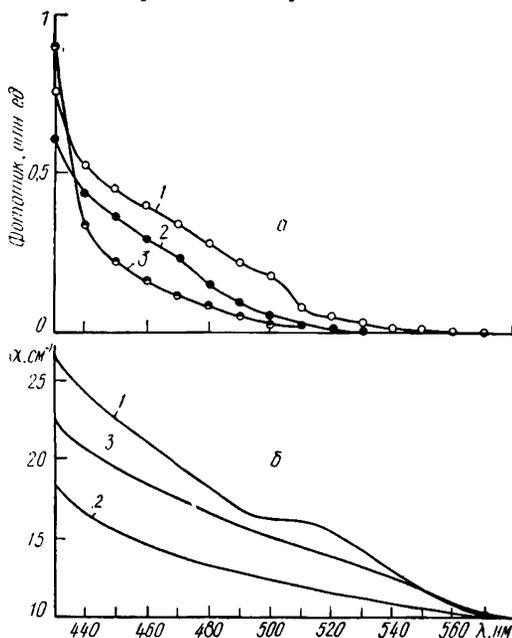


Рис. 2. Зависимость фототока (а) и коэффициента поглощения (б) от длины волны падающего света для  $TiO_2$ , легированного Cr (1), Mn (2) и Ga (3).

этого материала в длинноволновую область солнечного спектра. Большинство исследований в этом направлении выполнены на поликристаллических образцах  $TiO_2$ . Поликристаллические электроды имеют преимущество перед монокристаллическими в практическом фотоэлектролизе, однако результаты экспериментов на них менее воспроизводимы. О механизме действия  $d$ -элементов на спектральную чувствительность

Сравнение длинноволнового края fotocувствительности  $TiO_2$ , легированного ионами  $d$ -элементов, с параметром расщепления  $d$ -орбиталей в аквакомплексах

Ион	Длинноволновый край fotocувствительности, эВ	$\Delta$ , эВ	Ион	Длинноволновый край fotocувствительности, эВ	$\Delta$ , эВ
$Cr^{3+}$	2,15	2,15	$V^{2+}$	1,55 *	1,53
$Mn^{3+}$	2,33	2,6	$Co^{3+}$	2,5 *	2,55
$Ga^{3+}$	2,36	—	$Fe^{3+}$	1,5 *	1,69

\* Литературные данные.

Таблица 2

Расщепление термов основного состояния всех  $d^n$ -конфигураций в октаэдрическом поле

$d^n$	$M^{m+}$	Расщепление	$E_c$	$d^n$	$M^{m+}$	Расщепление	$E_c$
$d^1$	$Ti^{3+}$	${}^2D$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^2E_g + 3/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^2T_{2g} - 2/5 \Delta</math></div> </div>	—	$d^9$	$Cu^{2+}$ $Ag^{2+}$	${}^2D$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^2T_{2g} + 2/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^2E_g - 3/5 \Delta</math></div> </div>	—
$d^2$	$V^{3+}$	${}^3F$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^3A_{2g} + 6/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^3T_{2g} + 1/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^3T_{1g} - 3/5 \Delta</math></div> </div>	—	$d^8$	$Ni^{2+}$	${}^3F$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^3T_{1g} + 3/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^3T_{2g} - 1/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^3A_{2g} - 6/5 \Delta</math></div> </div>	—
$d^3$	$Cr^{3+}$ $V^{2+}$	${}^4F$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^4T_{1g} + 3/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^4T_{2g} - 1/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^4A_{2g} - 6/5 \Delta</math></div> </div>	—	$d^7$	$Co^{2+}$ $Ni^{3+}$	${}^4F$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^4A_{2g} + 6/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^4T_{2g} + 1/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^4T_{1g} - 3/5 \Delta</math></div> </div>	—
$d^4$	$Mn^{3+}$ $Cr^{2+}$	${}^5D$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^5T_{2g} + 2/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^5E_g - 3/5 \Delta</math></div> </div>	—	$d^6$	$Co^{3+}$ $Fe^{2+}$	${}^5D$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^5E_g + 3/5 \Delta</math></div> <div style="text-align: center;"><math>{}^5T_{2g} - 2/5 \Delta</math></div> </div>	—
$d^5$	$Fe^{3+}$ $Mn^{2+}$	${}^6S$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^6A_{1g}</math></div> </div>	—	$d^{10}$	$Cu^+$ $Zn^{2+}$	${}^1S$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>{}^1A_1</math></div> </div>	—

$TiO_2$  известно очень мало, нет модельных представлений, способных объяснить существующие экспериментальные факты и предсказать действие вводимого в  $TiO_2$   $d$ -элемента.

Цель данной работы — исследовать сенсibiliзирующее действие хрома, марганца и галлия, введенных в монокристаллические образцы двуокиси титана, и выяснить механизм сенсibiliзирующего действия  $d$ -элементов. Зависимость квантового выхода фототока  $\eta$  от длины волны падающего света  $\lambda$  для электродов, легированных марганцем, хромом и галлием при потенциале электрода 1,75 В относительно н. в. э. в 1 н.  $H_2SO_4$ , приведена на рис. 1. Максимальный квантовый выход

имеют образцы, легированные марганцем. Он достигает единицы при  $\lambda=330-340$  нм и остается значительно выше квантового выхода для образцов, легированных хромом и галлием. За краем собственного поглощения  $TiO_2$  марганец является менее эффективным, чем хром (рис. 2, а). Введение хрома в диоксид титана приводит к смещению края фоточувствительности этого материала с 410 до 570 нм, а введение Mn и Ga — до 520 нм. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от  $\lambda$  для этих же образцов показана на рис. 2, б. Как следует из

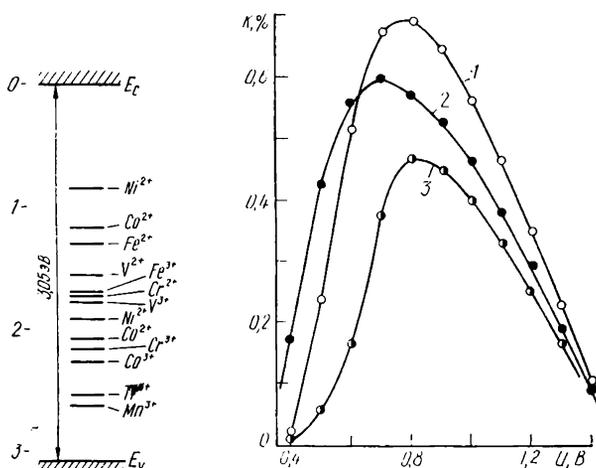


Рис. 3. Схема энергетических уровней для легированного  $TiO_2$ .

Рис. 4. Зависимость к. п. д. преобразования света фотоэлектрохимической ячейки от приложенного напряжения для  $TiO_2$ , легированного Cr (1), Mn (2) и Ga (3).

сравнения спектров поглощения и фототока, между ними существует определенная корреляция, что указывает на участие дырок, генерированных видимым светом, в фотоэлектрохимическом окислении воды.

Нами обнаружена корреляция между длинноволновым краем фоточувствительности диоксида титана, легированного  $d$ -элементом, и параметром расщепления  $d$ -орбиталей аквакомплексов элемента легирующей примеси (табл. 1) [2—4]. На основании этой корреляции можно предположить, что причиной возникновения спектров как в аквакомплексах, так и в случае легирования  $TiO_2$   $d$ -элементами являются оптические переходы между расщепленными полем лиганда и кристаллическим полем орбиталями  $d$ -элемента, а также то, что параметры расщепления  $\Delta$  в обоих случаях приблизительно одинаковы. В пользу сделанных предположений говорит подобие структур аквакомплекса и окружения иона в кристаллической решетке рутила [5, 6]. Структура рутила состоит из октаэдров и октаэдрических пустот. Независимо от того, будет ли ион примеси замещать ион титана или будет находиться в междоузлии, в обоих случаях реализуется октаэдрическое окружение. Кроме этого, и в решетке  $TiO_2$ , и в октаэдрическом аквакомплексе химическая связь образуется между  $d$ -элементом и ионом кислорода. Таким образом, аквакомплексы переходных металлов с некоторым приближением можно рассматривать как модель для описания их ионов внутри кристаллической решетки  $TiO_2$ , а для оценки возможных оптических переходов использовать теорию поля лигандов.

В табл. 2 приведена схема расщепления термов всех  $d^n$ -конфигураций в октаэдрическом поле [2, 6]. Если незанятые уровни  $d$ -орбиталей примеси совпадают с зоной проводимости полупроводника  $E_c$ , то по величине  $\Delta$  аквакомплекса можно оценить расположение занятых локальных уровней в запрещенной зоне. Результат такого расчета для 7 элементов приведен на рис. 3 в виде зонной схемы двуокиси титана с образованными в запрещенной зоне локальными уровнями. Такая схема объясняет наблюдаемое совпадение параметра расщепления

*d*-орбиталей октаэдрическим полем молекул воды в комплексе и кристаллической решеткой рутила. Длинноволновый край fotocувствительности  $TiO_2$  определяется расстоянием между краем зоны проводимости и энергией локального уровня. Следовательно, чем ближе уровень к  $E_c$ , тем к более широкой части солнечного спектра будет чувствителен  $TiO_2$ . Уровни, находящиеся вблизи зон проводимости либо валентной зоны и находящиеся с ними в термическом равновесии, являются уровнями прилипания, а уровни, которые удалены от  $E_c$  и  $E_v$  — центрами рекомбинации [7]. Уровень хрома расположен выше уровня марганца, поэтому он более эффективен в видимой области спектра, но в большей степени является центром рекомбинации, чем уровень марганца, и поэтому менее эффективен в полосе собственного поглощения  $TiO_2$ . Из модели следует, что элементы, эффективно смещающие край fotocувствительности в видимую область, будут центрами рекомбинации в полосе собственного поглощения полупроводника. Несмотря на это, добавка к величине к. п. д. за счет поглощения в видимой области спектра может скомпенсировать уменьшение эффективности в полосе собственного поглощения полупроводника. Этому способствует неравномерное распределение интенсивности солнечного спектра [1], как в случае легирования  $TiO_2$  хромом. Зависимость к. п. д. преобразования световой энергии в химическую энергию водорода от напряжения на ячейке  $TiO_2|1 \text{ н. } H_2SO_4|Pt$  приведена на рис. 4. Максимальный к. п. д. получается при приложении к ячейке дополнительного напряжения 0,7—0,8 В. Самый высокий к. п. д., 0,7 % (1,5 % без учета затрат на приложенное напряжение), имеют образцы, легированные хромом, хотя в полосе собственного поглощения  $TiO_2$  более эффективными были образцы, легированные марганцем.

Предложенный нами механизм сенсibiliзирующего действия катионов *d*-элементов, вводимых в  $TiO_2$ , объясняет наблюдаемые экспериментальные факты и предсказывает действие вводимого *d*-элемента.

1. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников.— В кн.: Электрохимия: Итоги науки и техники.— М., 1982, т. 18, с. 3—192.
2. Грей Г. Электроны и химическая связь.— М.: Мир, 1967.—234 с.
3. Design and evaluation of new oxide photoanodes for the photoelectrolysis of water with solar energy / R. D. Rauh, J. M. Buzby, T. F. Reise, S. A. Alkaitis.— J. Phys. Chem., 1979, 83, N 17, p. 2221—2226.
4. Фотозлектролиз воды с фотоэлектродами на основе двуокси титана / В. М. Арутюнян, А. Г. Саркисян, Ж. Р. Паносян и др.— Электрохимия, 1981, 17, № 10, с. 1471—1476.
5. Окисление титана и его сплавов / А. С. Бай, Д. И. Лайнер, Е. Н. Слесарева, М. И. Цыпин.— М.: Металлургия, 1970.—317 с.
6. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ.— М.: Мир, 1980.—421 с.
7. Роуз А. Основы теории фотопроводимости.— М.: Мир, 1966.—192 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
13 сентября 1982 г.