

PACS numbers: 81.16.Hc, 82.45.Aa, 82.45.Fk, 82.45.Mp, 82.45.Yz, 82.47.Jk, 84.60.Jt

Фоточувствительность GaAs- и CdSe-электродов, модифицированных фуллеритами

Г. Я. Колбасов, В. М. Огенко, И. А. Русецкий, О. В. Набока,
И. А. Слободянюк

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Изучены фотоэлектрохимические процессы на GaAs-электродах и электродах на основе поликристаллических пленок CdSe, поверхность которых модифицирована фуллеритами. Показано, что модифицирование электродов приводит к увеличению их фоточувствительности. Проанализированы причины увеличения эффективности преобразования, связанные, в основном, с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации.

Вивчено фотоелектрохімічні процеси на GaAs-електродах і електродах на основі полікристалічних плівок CdSe, поверхню яких модифіковано фуллеритами. Показано, що модифікування електрод призводить до збільшення їхньої фоточутливості. Проаналізовано причини збільшення ефективності перетворення, які пов'язані, в основному, зі зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації.

Photoelectrochemical processes occurred on GaAs electrodes and electrodes based on polycrystalline CdSe films with surface modified with fullerites are investigated. As shown, the electrode modification causes an increase in their photosensitivity. Reasons for conversion-efficiency enhancement are conditioned mainly by deceleration of surface recombination.

Ключевые слова: селенид кадмия, арсенид галлия, фуллериты, фотоэлектрохимические процессы, преобразование солнечной энергии.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Для использования в качестве электродов электрохимических преобразователей солнечной энергии перспективными являются полу-

проводниковые материалы, имеющие высокое значение коэффициента поглощения света в видимой области спектра, в частности GaAs и CdSe. Для повышения эффективности фотопреобразования могут быть использованы различные методы модифицирования их поверхности, например, осаждение наночастиц металлов и проводящих полимеров, создание на их основе полупроводниковых наногетероструктур и других наноструктурных систем. Нами изучены монокристаллические эпитаксиальные пленки *n*-GaAs и поликристаллические пленки CdSe, поверхность которых модифицировалась фуллеритами. Для повышения эффективности преобразования солнечного света перспективно модифицировать поверхность полупроводников фуллеритами в связи с их высоким сродством к электрону (2,6–2,8 эВ для C₆₀). Также фуллерены обладают целым рядом уникальных физико-химических свойств, зависящих от содержания атомов углерода в молекулах [1, 2]. Было показано, что пленки и растворы индивидуальных фуллеренов являются перспективными для получения новых оптических устройств, сверхпроводящих материалов и самоорганизующихся структур [1]. Можно предположить, что смеси фуллеренов будут более равномерно покрывать поверхность и проявлять синергизм свойств.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пленки CdSe получали путем пульверизации суспензии мелкодисперсных порошков CdSe и CdCl₂ на Ti-подложку и последующего их спекания в инертной атмосфере при 600–650°C в течение 15–30 мин [3]. Размер кристаллитов в пленке CdSe после рекристаллизации составлял 1–2 мкм.

Для модифицирования поверхности был использован бензольный экстракт фуллеренов, полученный дуговым методом. Из исследований масс-спектров получено, что в растворе находились преимущественно фуллерены C₆₀, C₇₀, C₈₄.

Для модифицирования CdSe высушенный экстракт сублимировали на охлаждаемую CdSe-подложку в вакууме при 600°C в течение 30 мин. Модифицирование GaAs фуллеритами производили путем единичного нанесения капель разбавленного экстракта на обезжиренную поверхность. Удаление растворителя проводили в режиме быстрой сушки на воздухе в течение 1–2 мин. Разбавление экстракта производили до тех пор, пока при высушивании растворителя в области трехфазного контакта не происходило преимущественного образования кристаллов размером до 15 нм с незначительным наличием кристаллов размером 50–500 нм, характеризующихся пластинчатой формой и отстоящих друг от друга на 500–1000 нм. Наноструктурированная поверхность полупроводников изучалась методами АСМ (рис. 1) и СЭМ. Спектральные зависимости фотоэлектро-

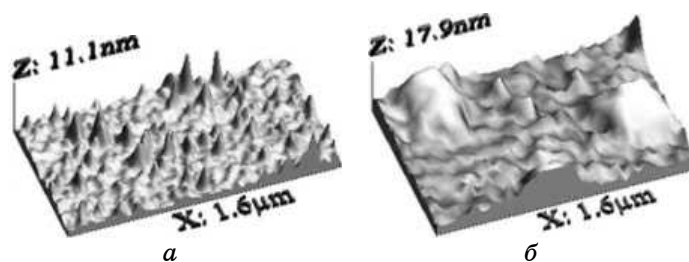


Рис. 1. Микрофотография (АСМ) поверхности арсенида галлия: *а* — чистая поверхность; *б* — поверхность, модифицированная фуллеренами.

химического тока измеряли на установке, аналогичной описанной в [4], в состав которой входили монохроматор МДР-2, а источником света являлась ксеноновая лампа ДКСШ-1000 со стабилизированным током разряда. Количество квантов света, падающих на электрод, определяли при помощи термоэлектрического преобразователя РТН-10С. Вольт-емкостные измерения и измерения частотной зависимости емкости электродов проводили с помощью моста переменного тока ВМ 401 (TESLA). Для изучения кинетики релаксации фотопотенциала использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 0,337$ мкм, $P_n = 1300$ Вт/см², $\tau_n = 15$ нс). Временное разрешение измерительной установки составляло 50 нс.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фоточувствительность электродов определялась в полисульфидном растворе, в котором изучаемые электроды относительно стабильны [5, 6]. На рисунке 2 показаны вольт-амперные характеристики электродов при освещении. Видно, что модифицирование поверхности фуллеритами приводит к увеличению фоточувствительности электродов. Увеличение фотоэлектрохимического тока I после модифицирования поверхности фуллеритами можно объяснить следующим образом. Как показано в [5], для случая сильного поглощения света вблизи поверхности полупроводника n -типа величина I описывается выражением:

$$I = \frac{k_s^a}{S_p + k_s^a} e\Phi - I_n, \quad (1)$$

где Φ — интенсивность освещения; k_s^a и S_p — соответственно скорости анодной и реакций и поверхностной рекомбинации; I_n — ток реакции с участием основных носителей заряда (электронов). В случае, когда скорость поверхностной рекомбинации S_p сопоставима с величиной k_s^a , фототок может существенно уменьшиться. Для соединений

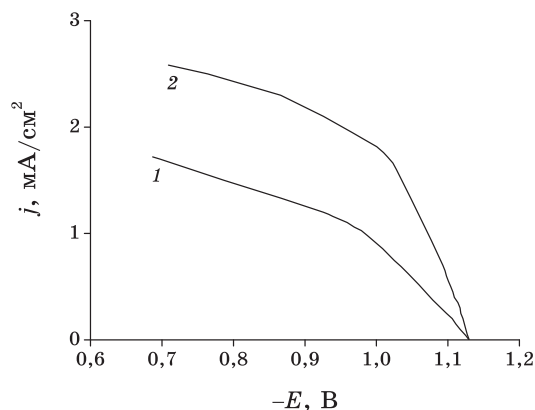


Рис. 2. Зависимость фототока j от потенциала E для исходного CdSe-электрода (1) и модифицированного фуллеритами (2) в растворе 1 М Na₂S + 1 М NaOH + 1 М S. Мощность освещения 44,12 мВт/см². Потенциал E измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

типа $A^{IV}B^{VI}$ величина может достигать значений $\sim 10^5$ см/с [3]. Увеличение фототока после осаждения фуллеритов мы объясняем тем, что они осаждаются на поверхностные активные центры, являющиеся центрами рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, и уменьшают их активность в процессах рекомбинации.

Влияние модифицирования поверхности полупроводников фуллеритами на их поверхностный заряд определялось из исследования величины потенциала плоских зон E_{nz} , где значения E_{nz} получали из измерений вольт-емкостных характеристик слоя Шоттки [7] по зависимости обратного квадрата высокочастотной емкости ($f = 20$ кГц) от потенциала (рис. 3). Кроме того, для пленок CdSe изменение заряда поверхности оценивали из зависимости фотонапряжения V между пленкой и вспомогательным электродом (Cu₂S) от потенциала E при мощности освещения ~ 50 мВт/см² при изменении сопротивления нагрузки от 10^8 Ом до 10^{-1} Ом. Нами найдено, что как величина потенциала плоских зон E_{nz} , так и величина V практически не изменялись после модифицирования электрода фуллеритами в водных растворах с pH = 6–12, то есть, поверхностный заряд изучаемых полупроводниковых электродов не изменялся.

Для изучения рекомбинационных процессов исследовалась кинетика релаксации фотопотенциала E_{ϕ} после освещения полупроводников импульсным азотным лазером (рис. 4). Найдено, что кинетика спада фотопотенциала $E_{\phi}(\tau)$ зависела от состояния поверхности GaAs. При измерении кинетики процесса релаксации наблюдались 2 участка (рис. 4) на E_{ϕ} - τ -зависимости ($\tau_{1/2} \leq 300$ нс и $\tau_{1/2} \geq 40$ мкс), характеризующие «быстрые» и «медленные» центры рекомбинации на GaAs-электроде. Увеличение влияния участка быстрой рекомбинации на

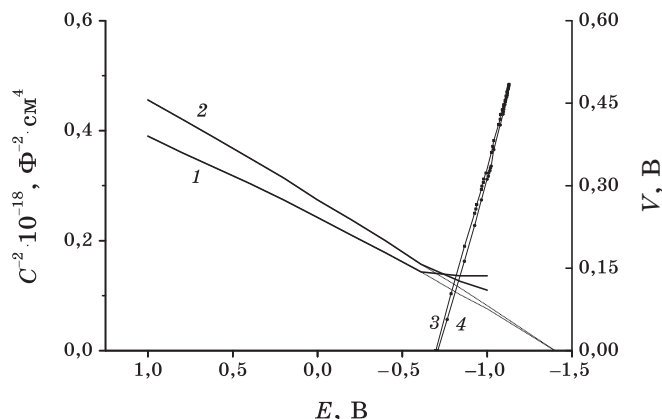


Рис. 3. Зависимость обратного квадрата дифференциальной емкости C^{-2} для GaAs (1, 2) в 1 н КСl и фотонапряжения V между пленкой CdSe (3, 4) и вспомогательным электродом в полисульфидном растворе от потенциала E для исходных GaAs- и CdSe-электродов (1, 3) и для модифицированных фуллеритами (2, 4).

кинетику процесса релаксации фотопотенциала было более сильным при катодных потенциалах, что указывает на возрастание скорости поверхностной рекомбинации при уменьшении потенциального барьера для электронов, согласно теории мономолекулярной рекомбинации для полупроводника n -типа. Природа локальных центров на GaAs-электроде, ответственных за наблюдаемые эффекты, может быть обусловлена адсорбированным на поверхности кислородом, а также поверхностными оксидами, имеющими сложную структуру, диссоциация которых при больших рН приводит к увеличению плотности «быстрых» центров рекомбинации [7]. Модифицирование поверхности фуллеритами приводило к уменьшению потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию, что проявлялось в увеличении характеристического времени «быстрой» и «медленной» релаксации и возрастании амплитуды фотопотенциала, т.е. повышении фоточувствительности электрода. Время спада фотопотенциала на участке более медленной релаксации определяется подводом электронов к поверхности [8]. При небольшой амплитуде импульсного возбуждения (малой величине фото-э.д.с. $E_{\phi} < 1kT/e$) зависимость времени релаксации τ от поверхностного изгиба зон Y_s при лимитирующей стадии доставки электронов к поверхности определяется из выражения [8]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi e\mu_n Y_s}{\epsilon\epsilon_0 \exp Y_s}, \tag{2}$$

где μ_n — подвижность электронов; ϵ — статическая диэлектриче-

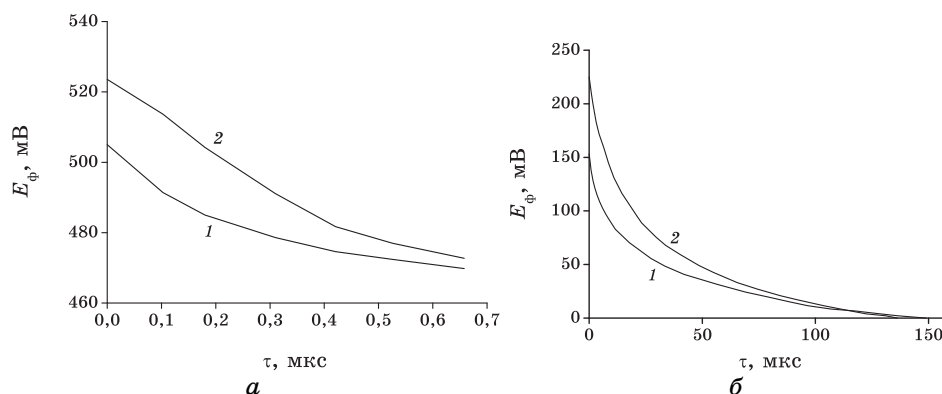


Рис. 4. Релаксация фотопотенциала на GaAs-электроде (*a* — быстрая, *б* — медленная) в растворе 1 н KCl (1) и после наноструктурирования поверхности (2).

ская проницаемость полупроводника; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Мы получили, что время медленной релаксации фотопотенциала также зависит от наличия фуллеренов на поверхности полупроводника, однако эта зависимость более слабая, чем для участка быстрой релаксации. Таким образом, кинетика релаксации поверхностной фото-э.д.с. подтверждает данные о влиянии поверхностной рекомбинации на величину фототока. Об уменьшении скорости поверхностной рекомбинации, т.е. изменении плотности поверхностных электронных состояний после модифицирования электродов фуллеритами, свидетельствовало также уменьшение частотной зависимости дифференциальной емкости электродов измеренной по параллельной схеме замещения на низкой частоте ($f = 120$ Гц) [9].

Следует отметить также, что модифицирование поверхности полупроводников фуллеритами приводило к увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока в широкой спектральной области ($h\nu = 2-5$ эВ).

Полученные результаты можно объяснить как взаимодействием фуллеренов с медленными центрами рекомбинации, так и рядом фотохимических реакций, протекающих под воздействием УФ излучения. Так, известно, что при взаимодействии фуллерена C_{60} с поверхностью *n*-GaAs происходит небольшой перенос заряда к C_{60} ($\leq 0,02$ электрона на молекулу [10]). Возможно, такое смещение способно инактивировать медленные центры рекомбинации, предположительно являющиеся заряженными. Кроме того, локально образующиеся при УФ облучении фотополимеры фуллеренов могут существенно влиять на электрон-транспортные процессы вследствие проявления отличных от исходных фуллеренов свойств (к при-

меру, в [11] показано, что двухмерный гексагональный фотополимер C_{60} обладает сопротивлением на несколько порядков ниже сопротивления неполимеризованного C_{60}).

4. ВЫВОДЫ

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Baena, M. Gallego, and M. Valcárcel, *Trends in Analytical Chemistry*, **21**, No. 3: 187 (2002).
2. C. Zhou, J. Wu, B. Han, and S. Yao, *Phys. Rev. B*, **73**: 195324-1 (2006).
3. Г. Я. Колбасов, И. И. Карпов, А. М. Павелец, Л. Н. Ханат, *Электрохимия*, **21**, № 9: 1236 (1985).
4. V. S. Kublanovsky, G. Ya. Kolbasov, and K. I. Litovchenko, *Polish J. Chem.*, **270**, No. 11: 1453 (1996).
5. Г. Я. Колбасов, А. В. Городыский, *Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник–электролит* (Киев: Наукова думка: 1993).
6. Є. В. Кузьмінський, Г. Я. Колбасов, Я. Ю. Тевтуль, Н. Б. Голуб, *Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії* (Київ: Академперіодика: 2002).
7. Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков, *Фотоэлектрохимия полупроводников* (Москва: Наука: 1983).
8. Н. Д. Дмитрук, Г. Я. Колбасов, Н. И. Тараненко, *Укр. хим. журн.*, **65**, № 12: 1295 (1989).
9. И. А. Русецкий, Г. Я. Колбасов, Д. Б. Данько и др., *Укр. хим. журн.*, **70**, № 9: 44 (2004).
10. T. R. Ohno, Y. Chen, S. E. Harvey, G. H. Kroll et al., *Phys. Rev. B*, **44**, No. 24: 13747 (2004).
11. J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**: 343 (2004).