

УДК 544.52 : 541.138 : 621.352

И.А. Слободянюк, Л.Г. Щербакова, Г.Я. Колбасов, И.А. Русецкий, С.Я. Обловатная
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АНОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК CdSe И CdSe_{0.65}Te_{0.35}

Изучены фотоэлектрохимические процессы на пленочных поликристаллических CdSe- и CdSe_{0.65}Te_{0.35}-фотоэлектродах, поверхность которых модифицирована цинком. Показано, что модифицирование электродов приводит к возрастанию их фоточувствительности. Проанализированы причины увеличения эффективности преобразования, связанные, в основном, с ростом фотопотенциала электродов и уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. Исследована эффективность работы полученных поликристаллических пленок в фотоэлектрохимической системе с гидридообразующими сплавами типа АВ₅ в условиях природной инсоляции.

В качестве фотоанодов электрохимических преобразователей солнечной энергии с накоплением водорода перспективными являются полупроводниковые материалы с высоким значением коэффициента поглощения света в видимой области спектра, в частности CdSe и CdSe_xTe_{1-x}. С целью повышения эффективности преобразования энергии солнечного света могут быть использованы различные методы модифицирования поверхности полупроводников, например, осаждение частиц полупроводников и создание на их основе полупроводниковых наногетероструктур и др.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами исследовались поликристаллические пленки CdSe и CdSe_{0.65}Te_{0.35} толщиной приблизительно 1–2 мкм, полученные распылением на подготовленную титановую подложку суспензии измельченного порошка CdSe, CdTe, CdCl₂ с последующим термическим отжигом в воздушной атмосфере при 470–600 °С. Состав CdSe_{0.65}Te_{0.35} выбирали из условий минимальной ширины запрещенной зоны получаемого твердого раствора ($E_g = 1.47$ – 1.53 эВ) [1, 2]. Активирование анодов проводили в водном растворе: HCl — 180, HNO₃ — 17 г/л. Для повышения эффективности фотопреобразования поверхность полупроводниковых электродов подвергалась обработке в растворе 1 М ZnCl₂.

Спектральные зависимости фотоэлектрохимического тока измеряли на установке, в состав которой входили монохроматор МДР-2, а источником света являлась ксеноновая лампа ДКСШ-500 со стабилизированным током разряда. Количество квантов света, падающих на электрод, оп-

ределяли при помощи термоэлектрического преобразователя РТН-10С. Для изучения кинетики релаксации фотопотенциала использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 0.337$ мкм, $P_{и} = 1300$ Вт/см², $\tau_{и} = 15$ нс). Временное разрешение измерительной установки составляло 50 нс.

На рис. 1 показаны вольт-амперные характеристики CdSe-электродов при освещении. Видно, что модифицирование поверхности (кривая 2) приводит к увеличению фоточувствительности электродов. Модифицирование поверхности CdSe-электродов Zn вызывает также смещение потенциала плоских зон в катодную область на 60–80 мВ. Поскольку наблюдается смещение потенциала плоских зон $E_{пз}$ в отрицательную область, то его нельзя объяснить адсорбцией ионов Zn²⁺ на поверхности, а можно — по аналогии с влиянием подобной обработки на поверхность монокристаллической пленки GaAs, где на основании исследования поверхности с помощью РФС было установлено, что Zn на поверхности может находиться в зарядовом состоянии 0 и +2 [3]. Кроме того, при контакте модифицированного цинком GaAs-электрода с полисульфидным раствором, используемым в фотоэлектрохимических системах, на поверхности может образовываться слой (либо частицы ZnS), изменяющий свойства поверхности [4].

Важным фактором, влияющим на фоточувствительность, является интенсивность процессов рекомбинации носителей заряда на поверхности полупроводника. Модифицирование поверхности пленок приводило к уменьшению потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию, что проявлялось в увеличении характеристичес-

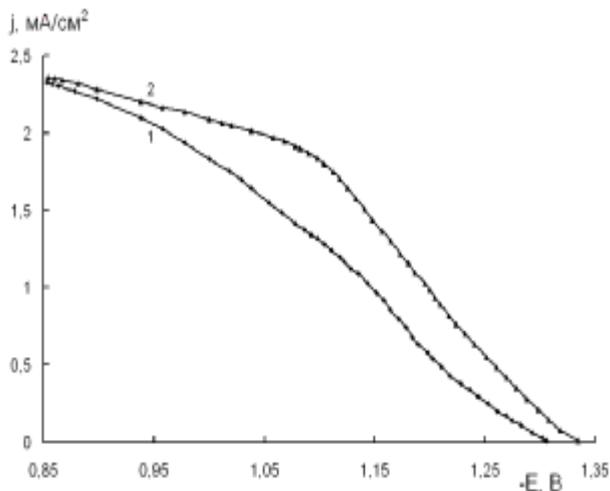


Рис. 1. Зависимость фототока j от потенциала E для исходного CdSe-электрода (1), модифицированного цинком (2), в растворе 1M Na₂S + 1M NaOH + 1M S.

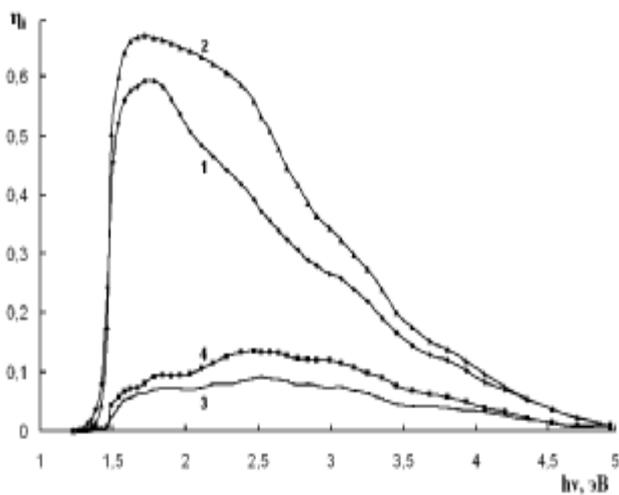


Рис. 2. Спектральная зависимость квантового выхода фототока η_i в растворе 1н. NaOH для исходного CdSe_{0.65}Te_{0.35}-электрода (1, 3) и модифицированного Zn (2, 4). Потенциалы, E : 1, 2 — 0.4; 3, 4 — -0.4 В.

кого времени релаксации и возрастании амплитуды фотопотенциала, то есть повышению фоточувствительности электрода.

Модифицирование электродов цинком приводило к увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока η_i в широкой спектральной области (рис. 2). Анализ полученных результатов, согласно теории переноса фотогенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела полупроводник—электролит [5, 6], показал, что увеличение η_i в видимой облас-

ти спектра после модифицирования поверхности цинком можно объяснить увеличением фотокаталитической активности поверхности (возрастанием скорости анодной реакции), а также уменьшением скорости поверхностной рекомбинации дырок и, как следствие, возрастанием дырочного фототока. Подобное влияние на квантовый выход фототока наблюдалось нами при модифицировании наночастицами поверхности GaAs- и InP-электродов [7].

Исследуемые фотоаноды были испытаны в разработанной нами фотоэлектрохимической (ФЭХ) ячейке [8]. В качестве катодов для ФЭХ-ячейки были использованы композитные катоды, изготовленные из смеси двух сплавов типа AB₅, взятых в эквимольных соотношениях. Все сплавы имели хорошие кинетические параметры в области потенциалов заряда электрода и приемлемую емкость по водороду (186—280 мА·ч/г). В зависимости от состава, с целью повышения каталитической активности поверхности катодов, их подвергали различным видам активации. Средняя мощность солнечной радиации, при которой испытывалась ячейка, составляла 75 мВт/см². В исследовании применяли тефлоновую ячейку с кварцевым оптическим окном. Анолит и католит пространственно разделяли ионообменной мембраной МФ4-СК. В корпус ячейки был встроены ртутно-оксидный электрод сравнения. Освещаемая площадь поверхности анодов приблизительно равна 2 см². После сборки ячейки периодически фиксировали потенциалы и токи обоих электродов при освещении в разомкнутой и замкнутой цепи. Фотоанод был погружен в раствор 1 M NaOH + 1 M Na₂S, катод — в 30 %-й KOH.

Было установлено, что исследуемые аноды совместимы с представленными катодами и эффективно работают с ними в ФЭХ-системе для накопления водорода. В состоянии разомкнутой цепи начальные фотопотенциалы одинаковы у всех анодов и имеют значения, близкие к -1.11 В, а потенциалы разряженного катода колебались от -0.63 до -0.85 В. Анализ изменения потенциалов анода $E_{ан}$ и работающих с ним в паре катодов $E_{кат}$ в процессе работы ячейки показал, что потенциалы обоих электродов в течение короткого времени (15—20 мин) достигают стойких значений (плато), которые сохраняются на протяжении всего периода работы системы при неизменности светового потока в период работы ячейки. Значения $E_{ан}$ на плато близки к -0.96 В, значения $E_{кат}$

Характеристики ФЭХ-ячейки для накопления водорода

Пара анод—катод	Разомкнутая цепь		Установившийся режим		ΔE , В	Состав катода	Емкость $C_{\text{раз}}$, мА·ч/г
	$-E_{\text{ан}}$	$-E_{\text{кат}}$	$-E_{\text{ан}}$	$-E_{\text{кат}}$			
CdSe _{0.65} Te _{0.35} -K1	1.11	0.85	0.960	0.930	0.035	LaNi _{4.0} Al + MnNi _{3.5} Co _{0.7} Mn _{0.4} Al _{0.35} Zr _{0.05}	280
CdSe _{0.65} Te _{0.35} -K2	1.14	0.70	0.966	0.935	0.031	LaNi _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1} + LaNi _{4.5} Mn _{0.5}	240
CdSe _{0.65} Te _{0.35} -K3	1.12	0.63	0.965	0.930	0.035	LaNi _{4.5} Al _{0.5} + LaNi _{4.5} Mn _{0.5}	265
CdSe _{0.65} Te _{0.35} -K4	1.09	0.84	0.945	0.920	0.025	LaNi _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	230
CdSe-K5	1.013	0.847	0.973	0.893	0.080	LaNi _{4.5} Mn _{0.5} + LaNi _{4.0} Al _{1.0}	250
CdSe-K6	1.096	0.840	0.996	0.925	0.072	MnNi _{3.5} Co _{0.7} Al _{0.8} + LaNi _{4.0} Al _{1.0}	186

Примечание. Потенциалы (E , В) сняты относительно ртутно-оксидного электрода сравнения.

для всех исследованных катодов составляют приблизительно -0.89 — -0.94 В. Разница потенциалов $\Delta E = (E_{\text{ан}} - E_{\text{кат}})$ на плато определяется величиной сопротивления мембранного узла. Результаты испытаний ФЭХ-ячейки и параметры использованных катодных масс приведены в таблице.

Установлено, что 85—98 % электричества, генерируемого в системе, расходуется на аккумулярование катодами водорода, а эффективность преобразования энергии солнечного света в энергию связанного водорода (δ) достигала 4 %. При этом, если для одного из дорогих полупроводников монокристаллического GaAs мы получили к.п.д. $\delta \approx 8$ %, то использование относительно недорогих поликристаллических пленок CdSe и CdSe_xTe_{1-x} существенно снижает стоимость полученного водорода.

РЕЗЮМЕ. Вивчено фотоелектрохімічні властивості напівпровідникових плівок на основі CdSe та CdSe_{0.65}Te_{0.35}. Показано, що ефективність фотоперетворення збільшується після модифікування поверхні напівпровідникових плівок цинком. Проаналізовано причини зростання ефективності фотоперетворення на модифікованих CdSe та CdSe_{0.65}Te_{0.35}-електродах. Вивчено ефективність сумісної роботи полікристалічних плівок з гідридоутворюючими сплавами типу АВ₅ у фотоелектрохімічній комірці. Отримана ефективність перетворення світла складає 4 %.

SUMMARY. Photoelectrochemical properties of semiconductor films on the basis of CdSe and CdSe_{0.65}Te_{0.35} are studied. It is shown that efficiency of phototransformation increases after modifying of a surface of semiconductor films for Zn. The reasons of increase in efficiency of photoconversion on modified CdSe-electrodes are analyzed. Efficiency of teamwork of polycrystalline films CdSe with metal hydride alloys of type AB₅ in a photoelectrochemical cell is studied. Efficiency of transformation of a sunlight of 4 % is received.

1. Колбасов Г.Я., Карпов И.И., Павелец А.М., Ханат Л.Н. // Гелиотехники. -1986. -№ 2. -С. 3—5.
2. Колбасов Г.Я., Карпов И.И., Павелец А.М. и др. // Электрохимия. -1985. -21, № 9. -С. 1236—1238.
3. Русецкий И.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2008.
4. Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Слободянюк І.О. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Зб. наук. праць. -2008. Хімія. -Вип. 401. -С. 132—134.
5. Колбасов Г.Я., Городыский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -Киев: Наук. думка, 1993.
6. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
7. Kolbasov G.Ya., Rusetkii I.A. // Photoelectronics. Inter-universities scientific articles. -2008. -№ 17. -P. 132—135.
8. Shcherbakova L.G., Dan'ko D.B., Muratov V.B. et al. // NATO Security through Science. Ser. A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. -Springer, 2007. -P. 699—706.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев

Поступила 04.12.2009