

Физика

УДК 541.15:621.315.594

В. М. АРУТЮНЯН, А. Г. САРКИСЯН, В. М. АРАКЕЛЯН
Г. Э. ШАХНАЗАРЯН, Г. С. БОРНАЗЯН

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ Fe_2O_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ
ЭЛЕМЕНТАМИ IV ГРУППЫ**

Исследованы фотоэлектрохимические свойства фотоэлектродов Fe_2O_3 в зависимости от содержания собственных и примесных дефектов. Показано, что легирование элементами IV группы приводит к повышению фоточувствительности электродов Fe_2O_3 . Исследован также характер образования фаз при частичном восстановлении Fe_2O_3 .

Интерес к окиси железа Fe_2O_3 как к материалу для электрода фотоэлектрохимической ячейки обусловлен относительной узкозонностью этого материала, позволяющей применять его для разложения воды под действием видимого света. При этом, как показали ранние исследования [1, 2], фотоэлектроды Fe_2O_3 в отличие от фотоэлектродов на основе других узкозонных материалов проявляют устойчивость в нейтральных и щелочных растворах. Однако, как известно [3], уменьшение ширины запрещенной зоны материала необходимо сопровождается сдвигом его потенциала плоских зон в сторону положительных значений. Исследования как монокристаллических [2,4], так и поликристаллических [5, 6] электродов из окиси железа Fe_2O_3 показали, что для фотоэлектролиза воды с их помощью требуется приложение внешнего напряжения.

Полученные нами результаты [7] при исследовании поликристаллических фотоэлектродов $Fe_2O_3 <Ti>$ побудили к изучению влияния других легирующих элементов на фотоэлектрохимические свойства электродов Fe_2O_3 . В данной работе приводятся результаты исследований керамических фотоэлектродов из частично восстановленной Fe_2O_3 и легированной элементами IV группы (Ti, Ge, Zr, Sn, Hf).

Для изготовления проводящих керамических электродов из окиси железа Fe_2O_3 последняя восстанавливалась в среде CO. Известно, что при нагревании в восстановительной среде окись железа Fe_2O_3 , постепенно теряя кислород, может восстановиться до чистого железа. Изменением температуры (от 800 до 1200°C) восстановительного отжига нам удалось получить образцы Fe_2O_3 с разной степенью восстановления. Исследование характера образования фаз при частичном восстановлении Fe_2O_3 проводилось с помощью рентгенофазового и химического анализов.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных составов, проведенного на рентгеновском дифрактометре «ДРОН», приведены на штрих-диаграммах (рис. 1). Как видно, восстановление уже при 900°C в течение двух часов приводит к фазовому переходу $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$. Повышение температуры восстановительного отжига (при одинаковом времени), как показал химический анализ, приводит к увеличению степени восстановления. На штрих-диаграмме составов, синтезированных при 1000°C, вместе с линиями Fe_3O_4 видны дополнительные линии, отно-

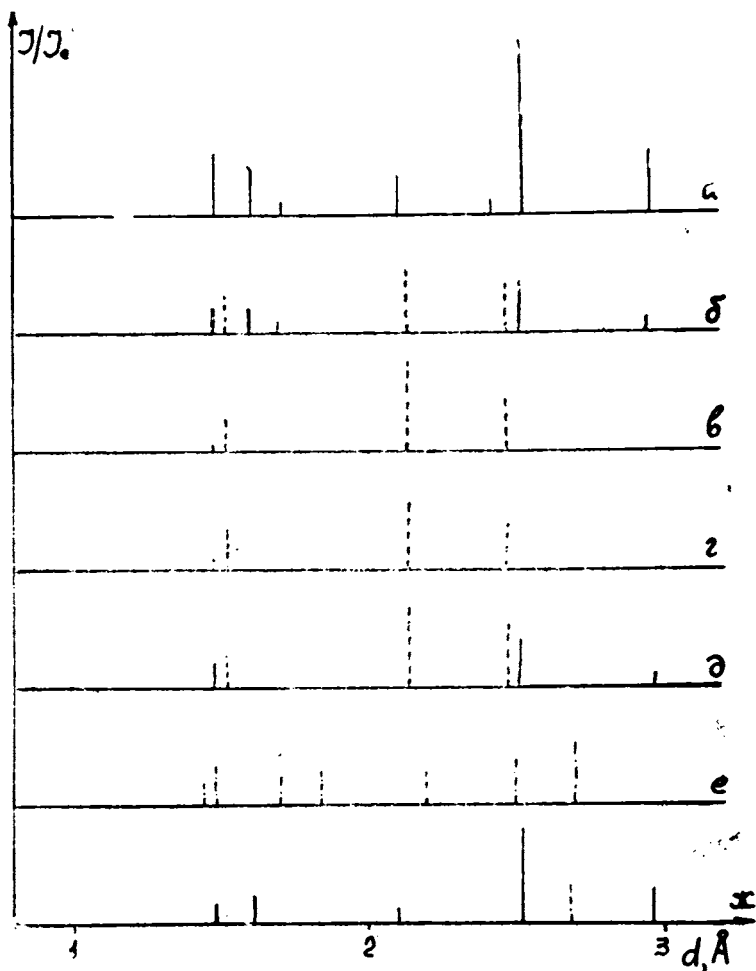


Рис. 1. Штрих диаграммы образцов Fe_2O_3 , восстановленных при 900 (а, е), 1000 (б, ж), 1100 (в), 1200 (г), 800°C (д).
 -.-.- Fe_2O_3 фаза, — Fe_3O_4 фаза, ---- FeO фаза.

сящиеся к FeO , а восстановительный отжиг при температурах 1100 и 1200°C приводит к восстановлению Fe_2O_3 до состава FeO . Для получения достаточно плотных образцов, пригодных для изготовления фотоэлектродов, при более низких температурах необходимо было более длительное время термообработки, что приводило к большой степени восстановления. Как видно из штрих-диаграммы (рис. 1д), даже при минимально возможном времени термообработки (7 часов), обеспечивающем нужную плотность образцов, при 800°C происходит фазовый переход $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$.

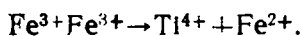
Были получены также образцы, восстановительный отжиг которых проводился после предварительного спекания на воздухе (1100—1200°C). Последнее значительно замедляет процесс восстановления, и, как видно из рис. 1е, образцы, восстановленные при 900°C в течение двух часов, полностью сохраняют структуру исходной окиси железа. Повышение температуры восстановительного отжига до 1000°C приводит к возникновению второй фазы: на штрих-диаграмме (рис. 1ж) появляются линии, соответствующие фазе Fe_3O_4 . Восстановленные при более низких температурах образцы были высокоомны и не могли быть использованы для изготовления фотоэлектродов.

Другой путь получения проводящих составов и управления их

свойствами—введение электроактивных примесей. Известно, что для Fe_2O_3 таковыми могут явиться элементы IV группы, создающие в ее запрещенной зоне центры донорного типа [8]. Для исследования влияния легирования на характеристики фотоэлектродов Fe_2O_3 были синтезированы образцы Fe_2O_3 , содержащие по 1 ат. % Ti, Ge, Zr, Sn, Hf. Легирование проводилось спеканием брикетов, состоящих из порошков окиси железа Fe_2O_3 и окиси соответствующего легирующего элемента (TiO_2 , GeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , HfO_2), на воздухе. Для достижения полного растворения легирующего элемента температура термообработки в зависимости от рода вводимой примеси изменялась от 1100 до 1350°C.

Все синтезированные составы имели электронный тип проводимости. Электропроводность образцов частично восстановленной Fe_2O_3 в пределах области гомогенности составляла 10^{-3} — 10^{-2} $Ом^{-1} см^{-1}$, а легированных составов—0,1 $Ом^{-1} см^{-1}$ (электропроводность стехиометрической Fe_2O_3 при комнатной температуре $\sim 10^{-12}$ $Ом^{-1} см^{-1}$). Увеличение электропроводности Fe_2O_3 при восстановлении связано с возникновением кислородных вакансий, создающих донорные центры, ионизация которых приводит к возникновению свободных носителей. Энергия активации этих центров, рассчитанная из исследований температурной зависимости электропроводности, составляла 0,08 эВ.

Легирующие элементы входят в решетку Fe_2O_3 в виде четырехвалентных ионов и изменяют валентность части ионов железа, превращая их в ионы Fe^{2+} :



Источником носителей при этом следует считать локализованные на ионах Fe^{2+} электроны, компенсирующие положительный заряд четырехвалентных катионов. Свободные носители—электроны возникают в результате ионизации пар $M^{4+} - Fe^{2+}$, представляющих собой донорные центры.

Из синтезированных на основе Fe_2O_3 составов были изготовлены фотоэлектроды, которые испытывались в процессе фотоэлектролиза воды. В гомогенной ячейке, наполненной основным раствором (5N NaOH), наблюдался незначительный ток фотоэлектролиза, что, вероятно, связано с недостаточно отрицательными значениями потенциала плоских зон исследуемых фотоэлектродов. Величина потенциала плоских зон, полученная из фотополяризационных кривых как величина потенциала начала анодного фототока, в зависимости от рода введенной примеси изменялась в пределах $-0,21$ ÷ $-0,33$ В (относительно хлорсеребряного электрода). Проведенные исследования спектральной зависимости фототока показали, что для всех исследуемых фотоэлектродов на основе Fe_2O_3 максимум фототока соответствует длине волны ~ 480 нм. Как видно из спектральных характеристик фототока (рис. 2), легирование приводит к некоторому расширению области фоточувствительности фотоэлектродов.

При указанных значениях потенциала плоских зон фотоэлектродов для прохождения процесса фотоэлектролиза воды необходимо приложение дополнительной энергии от внешнего источника. Возможно также использование гетерогенной ячейки, в которой дополнительная энергия обеспечивается созданием разности pH между анодным и катодным отсеками. Результаты исследований фотоэлектролиза, проведенных в гетерогенной ячейке (pH=13), приведены в таблице. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа мощностью 1 кВт.

Как видно, наблюдаемые на фотоэлектродах из легированной Fe_2O_3 фототоки больше, чем на фотоэлектродах из восстановленной Fe_2O_3 . Это может быть связано с большей электропроводностью легированных образцов (меньшие омические потери), а также с некоторым улучшением при легировании спектральных характеристик. Небольшие величины токов говорят о том, что для исследуемых фотоэлектродов макси-

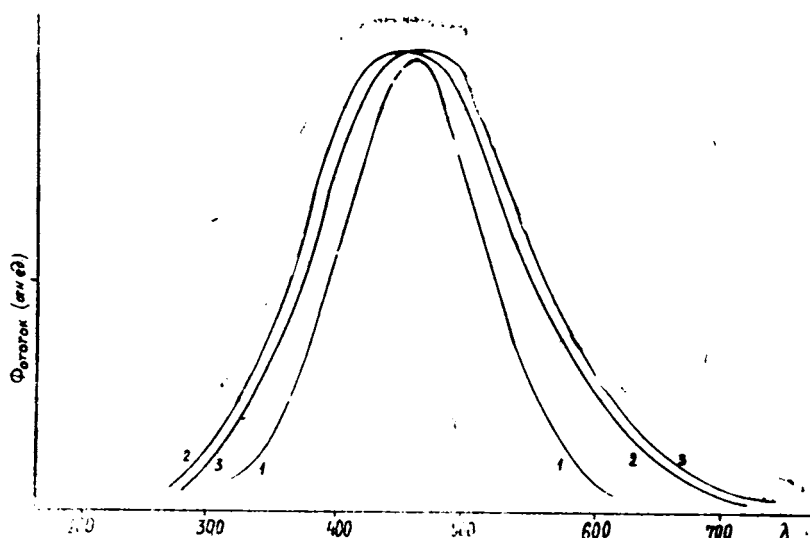


Рис. 2. Спектральная зависимость фототока: 1— Fe_2O_3 (восстановленный); 2— $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Ti} >$; 3— $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Sn} >$.

мально возможная разность рН не обеспечивает достаточного смещения, т. е. даже в случае гетерогенной ячейки необходимо приложение внешнего напряжения.

Таблица

Состав фотоэлектрода	Гетерогенная ячейка		Гомогенная ячейка			
	$U_{\text{см}}=0$		$U_{\text{см}}=0,8 \text{ В}$		$U_{\text{см}}=1,5 \text{ В}$	
	$j_{\text{св}}$ мА/см ²	$j_{\text{т}}$ мА/см ²	$j_{\text{св}}$ мА/см ²	$j_{\text{т}}$ мА/см ²	$j_{\text{св}}$ мА/см ²	$j_{\text{т}}$ мА/см ²
Fe_2O_3 (восстановленный)	0,08	0,01	—	—	—	—
$\text{Fe}_{1,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3$	0,15	0,001	0,24	0,1	3	0,16
$\text{Fe}_{1,98}\text{Ge}_{0,02}\text{O}_3$	0,12	0,001	0,18	0,12	2,2	0,18
$\text{Fe}_{1,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_3$	0,16	0,002	0,22	0,15	2,8	0,24
$\text{Fe}_{1,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_3$	0,24	0,001	0,24	0,14	3,2	0,19
$\text{Fe}_{1,98}\text{Hf}_{0,02}\text{O}_3$	0,16	0,002	0,20	0,12	2,8	0,17

Изготовленные фотоэлектроды были исследованы в гомогенной ячейке, к которой прикладывалось внешнее напряжение. Результаты этих исследований в лабораторных условиях приведены в таблице. Наибольший фототок наблюдался у электродов, содержащих примеси титана и олова. Были проведены исследования зависимости фототока от прикладываемого напряжения непосредственно при естественном освещении ($\sim 80 \text{ мВт/см}^2$). Источником внешнего смещения при этом служила кремниевая солнечная батарея. Как видно из приведенных результатов (рис. 3), для фотоэлектродов, содержащих Ti и Sn, заметный фототок появляется при смещениях $\sim 0,8 \text{ В}$. При напряжениях больше $1,2 \text{ В}$ для них наблюдалась область насыщения, связанная, вероятно, с тем, что при таких смещениях все фотогенерированные носители разделяются электрическим полем на межфазной границе полупроводник—электролит и принимают участие в процессе фотоэлектролиза воды. Для фотоэлектродов, содержащих примеси Ge, Zr, Hf, заметный фототок появляется при смещениях больше 1 В , и в исследуемом интервале приложенных напряжений насыщения тока не наблюдается. Малые зна-

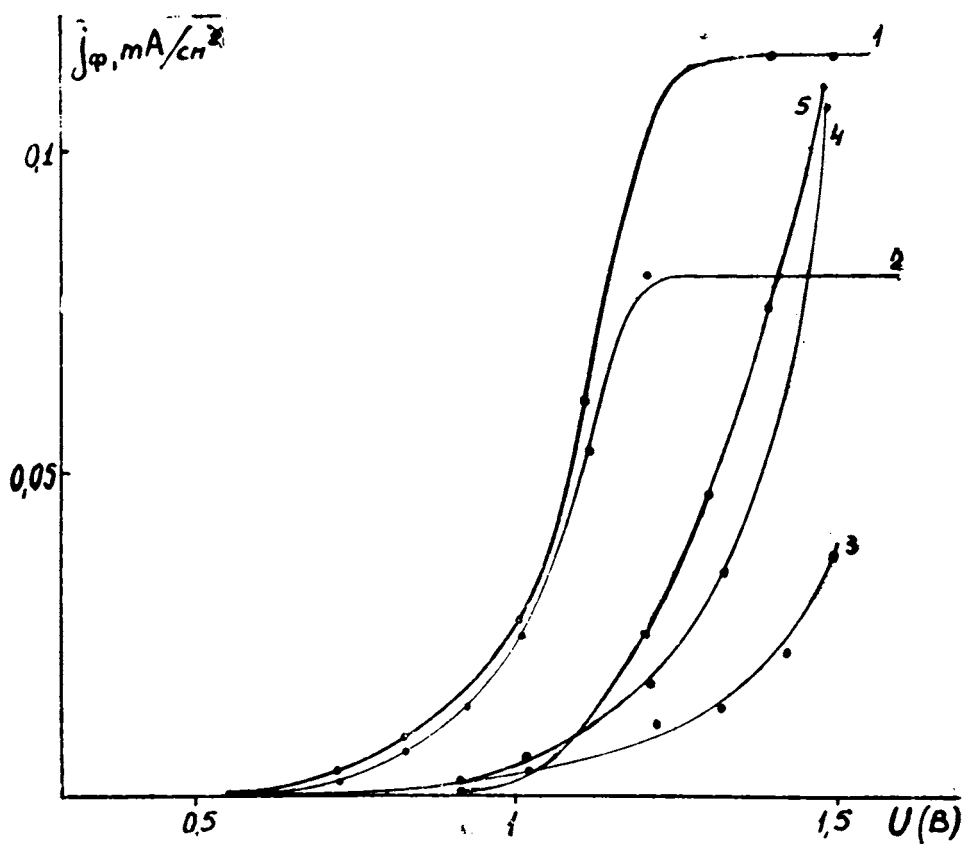


Рис. 3. Зависимость фототока от внешнего смещения: 1 — $\text{Fe}_2\text{O}_3\langle\text{Ti}\rangle$; 2 — $\text{Fe}_2\text{O}_3\langle\text{Sn}\rangle$; 3 — $\text{Fe}_2\text{O}_3\langle\text{Ge}\rangle$; 4 — $\text{Fe}_2\text{O}_3\langle\text{Zr}\rangle$; 5 — $\text{Fe}_2\text{O}_3\langle\text{Hf}\rangle$.

чения фототоков исследуемых электродов обусловлены в основном низким квантовым выходом.

Таким образом, проведенные исследования показали, что составы из области гомогенности Fe_2O_3 имеют низкую фоточувствительность. Окись железа Fe_2O_3 обладает узкой областью гомогенности, и ее восстановление в жестких условиях приводит к возникновению нефоточувствительных фаз Fe_3O_4 и FeO . Легирование элементами IV группы приводит к повышению фоточувствительности фотоэлектродов Fe_2O_3 .

Кафедра физики полу-
проводников и диэлектриков

Поступила 16.07.1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Hardee K. L., Bard A. J. The application of chemically vapor deposited iron oxide films to photosensitized electrolysis.—J. Electrochem. Soc., 1976, v. 123, p. 1024—1026.
2. Quin R. K., Nasby R. D., Baughman R. I. Photoassisted electrolysis of water using single crystal Fe_2O_3 anodes.—Mat. Res. Bull., 1976, v. 11, p. 1011—1018.
3. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников.—В сб. ИНТ, сер. «Электрохимия», 1982, т. 18, с. 109.
4. Redon A. M., Vigneron J., Heindl R., Sella C., Martin C., Dalbera J. P., Differences in the optical and photoelectrochemical behaviors of single crystal and amorphous ferric oxide.—Solar Cells, 1981, v. 3, p. 179—186.

5. Pajkossy T., Molnar J., Palfy M., Schiller R. Photoassisted electrolysis of water by semiconducting electrodes.—Acta chim. acad. sci Hung., 1979, v. 101, p. 93—106.
6. Kennedy J. H., Shinar R., Ziegler J. P. α - Fe_2O_3 photoanodes doped with silicon.—J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, p. 2307—2309.
7. Арутюнян В. М., Саркисян А. Г., Паносян Ж. Р., Шахназарян Г. Э., Степанян Г. М. Фотоэлектролиз воды с электродами на основе Fe_2O_3 .—Изв. АН Арм. ССР, Физика, 1983, т. 18, с. 39—47.
8. Крупичга С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.; Мир, 1979, т. 2, с. 434.

Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
Գ. Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Ս. ԲՈՐՆԱԶՅԱՆ

**4-րդ եմբի ՏԱՐԻԵՐՈՎ ԼԵԳԻՐՎԱՄ Fe_2O_3
ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Ուսումնասիրված է Fe_2O_3 ֆոտոէլեկտրոդների ֆոտոէլեկտրաքիմիական հատկությունները՝ կախված սեփական և խառնուրդային դեֆեկտների պարունակությունից: Ցույց է տրված, որ լեգիրումը 4-րդ խմբի տարրերով հանգեցնում է Fe_2O_3 էլեկտրոդների ֆոտոզգայնության բարձրացմանը: Ուսումնասիրված է նաև ֆազերի առաջացման բնույթը Fe_2O_3 -ի մասնակի վերականգնման ժամանակ: