

Физика

А. Г. САРКИСЯН, В. М. АРУТЮНЯН, В. М. АРАКЕЛЯН, А. О. АРАКЕЛЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИОБИЯ
В ФОТОЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
ДВУОКСИ ТИТАНА НА ФОТОЛИЗ ВОДЫ

Изготовлены фотоэлектроды из TiO_2 с разным содержанием ниобия (0,25—2,5 ат. %). Исследовано влияние содержания ниобия как на электрофизические свойства TiO_2 , так и на процесс фотолиза воды с электродом из двуокиси титана. Показано, что ток фотолиза в пределах исследуемых концентраций зависит от содержания ниобия в электродах.

В последние годы внимание исследователей привлечено к двуокиси титана, используемой в качестве электрода для фотолиза воды, позволяющего с помощью солнечной энергии получить водород из воды. Впервые патентосибилизирующее электрохимическое окисление воды было обнаружено японскими учеными Фуюшима и Хонда [1—3]. В этих работах в качестве фоточувствительного электрода был использован монокристалл двуокиси титана с электронной проводимостью.

Для широкого применения электрохимических фотопреобразователей желательно предложить недорогие полупроводниковые электроды. Например, в [4] предложен электрод большой площади, полученный простым окислением тонкой титановой пластинки при температуре около 1350° . Оказалось, что фотоэлектрохимические свойства такого электрода мало отличаются от свойства электрода из монокристалла. Керамические электроды, спеченные из порошка TiO_2 и легированные Nb_2O_5 или Al_2O_3 , описаны в [5]. Фотоэлектрохимические свойства таких спеченных полупроводниковых электродов также близки к свойствам монокристаллических образцов.

Известные в настоящее время установки с фоточувствительным электродом из TiO_2 имеют малый к. п. д. и неэкономичны. Это объясняется в значительной мере недостаточной изученностью электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойств TiO_2 , особенно легированных различными примесями. Следовательно, не яено еще влияние электроактивных примесей на вышеуказанные свойства двуокиси титана и на явление фотолиза воды с электродом из данного материала.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния содержания Nb на электрофизические свойства TiO_2 и на процесс фотолиза воды.

Легирование TiO_2 производилось методом спекания спрессованного брикета, состоящего из порошка TiO_2 и Nb_2O_5 с последующей дуговой плавкой. Холодно-прессованные брикеты ступеньчато отжигались на воздухе при температуре 1000 , 1100 , 1200° . При каждой температуре они отжигались в течение 50 часов, перетирались и вновь брикетировались. Затем брикеты дважды переплавлялись дуговой плавкой. Описанным методом синтезировались образцы, содержащие Nb от 0,25 до 2,5 ат. % (через каждые 0,25 ат. %). Образцы, благодаря примесным атомам

Nb и кислородным вакансиям, имели черный цвет. Вакансии возникали из-за частичного восстановления образцов во время синтеза. Были изготовлены также образцы с кислородными дефектами ($\text{TiO}_{1,92}$). Полученные образцы имели электронную проводимость.

Для снятия механических напряжений и сведения к минимуму кислородных вакансий, образцы отжигались на воздухе при 1000° в течение 5 часов с последующим медленным охлаждением. После отжига легированные образцы сохраняли черный цвет, а нелегированные (частично-восстановленная двуокись титана) — полностью просветлялись, приобретали светложелтую окраску, что давало основание считать, что в легированных образцах число кислородных вакансий сведено к минимуму.

Образцы нарезались, полировались и обрабатывались в травителе на основе серной и плавиковой кислот.

Электропроводность образцов исследовалась компенсационным методом.

Известно, что непроводящий рутил ($\rho = 10^{13} \div 10^{14} \text{ом. см}$), легированный элементами пятой или шестой группы, подобно частично восстановленному, обладает полупроводниковыми свойствами. Примесные атомы Nb или кислородные вакансии создают донорные центры в запрещенной зоне TiO_2 (атомы Nb в решетке TiO_2 ведут себя как водородоподобные примеси, а кислородные вакансии — как гелиоподобные), которые приводят к увеличению электропроводности более чем на 13 порядков.

На рис. 1 приведена зависимость удельного сопротивления неотож-

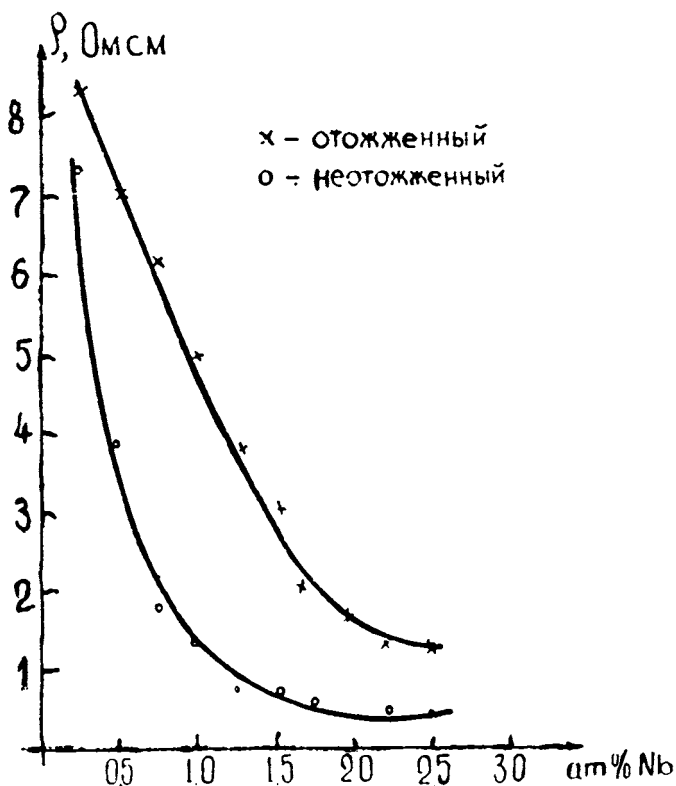


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления от содержания Nb.

женных и отожженных в воздухе образцов от содержания Nb. Сопротивление образцов после отжига увеличивается, что связано с устранением кислородных дефектов в анионной подрешетке. Влияние концентрации Nb на проводимость рутила имеет явно выраженную тенденцию к насыщению, что может быть объяснено уменьшением подвижности носителей заряда вследствие увеличения примесного рассеяния.

Исследовались температурная зависимость электропроводности и эффекта Холла частично восстановленного ($\text{TiO}_{1,92}$) и легированного (ат.% Nb) TiO_2 .

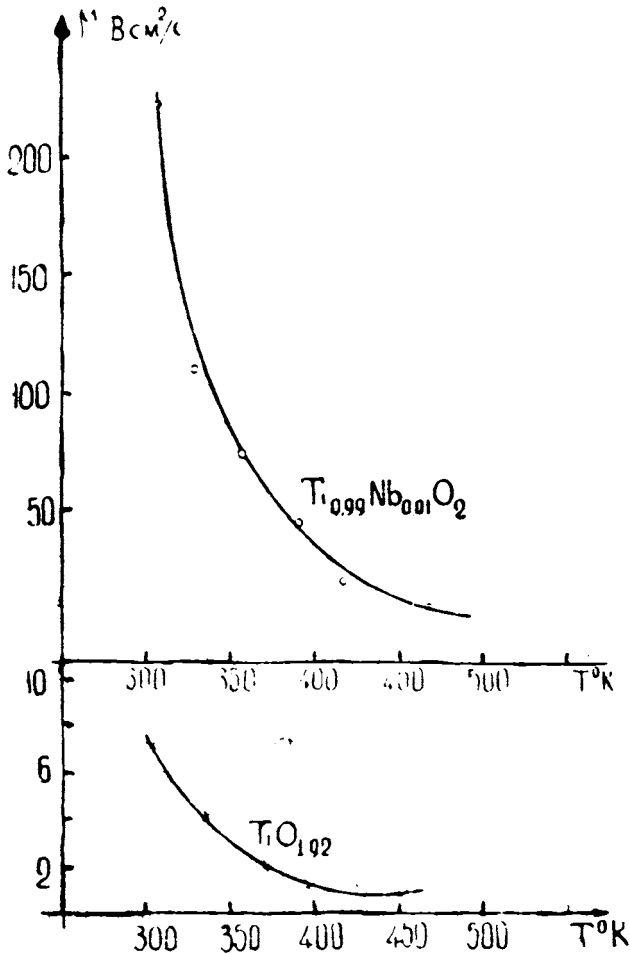


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности носителей

В исследованном, сравнительно узком, температурном интервале (от комнатной температуры до 500°K) концентрация носителей заряда изменяется от 10^{17} до 10^{20} см^{-3} . Подвижность носителей падает на порядок и более (рис. 2). Значение энергии ионизации донорных центров, найденное из температурной зависимости электропроводности, составляло $0,08 \text{ эВ}$ (для кислородных вакансий) и $0,09 \text{ эВ}$ (для примесных атомов Nb).

Рассматривая систему дырка и взаимодействующий с ней электрон как гелиоподобный атом в случае, когда дырка является вакансией в

кислородной подрешетке, и как водородоподобный атом, когда дырка является примесным атомом Nb, можно оценить эффективную массу носителей.

Энергия, необходимая для ионизации вышеуказанных центров в решетке кристалла с диэлектрической проницаемостью ϵ , может быть записана в следующем виде:

$$E = \frac{24,48}{\epsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m_0} \text{ ev (для гелиоподобного атома),}$$

$$E = \frac{13,5}{\epsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m_0} \text{ ev (для водородоподобного атома).}$$

Здесь 24,48 эв и 13,5 эв — соответственно значения первого потенциала ионизации в вакууме атома гелия и водорода. Если предположить, что при частичном восстановлении или легировании (малыми дозами) диэлектрическая проницаемость TiO_2 мало изменяется и принимает приблизительно для наших случаев $\epsilon = 60$, то получим

$$m^*/m_0 \approx 10 \text{ (для TiO}_{1,92}\text{) и}$$

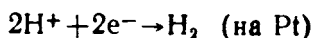
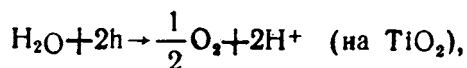
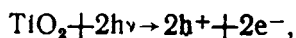
$$m^*/m_0 \approx 16 \text{ (для легированного TiO}_2\text{).}$$

Таким образом, эффективная масса электронов в решетке TiO_2 может во много раз превысить массу свободного электрона. Электроны с такой большой эффективной массой, естественно, будут обладать незначительной подвижностью, что и приведет к сравнительно малым значениям удельной электропроводности. Эти обстоятельства дают возможность говорить здесь не об электронной проводимости, а о самокализованных электронах, поляронах, движущихся в инерционно поляризованной среде.

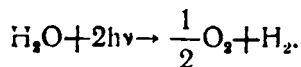
Целью настоящей работы, как уже отмечалось, является исследование влияния содержания Nb в фотоэлектроде на фотолиз воды. С этой целью образцы с разным содержанием Nb разрезались на пластинки с толщиной 1,5—2 мм, на которые с одной стороны наносился омический контакт с выводом. Последние изолировались эпоксидной смолой.

Для исследования фотолиза воды была создана фотоэлектрохимическая ячейка, состоящая из двух стеклянных отсеков, разделенных стеклянной ионнообменной мембраной. Полупроводниковый электрод помещался в анодный отсек, имеющий для освещения поверхности анода кварцевое окно. Второй электрод из платины помещался в другой отсек фотоэлектрохимической ячейки. Анодный отсек заполнялся щелочноводным электролитом, а катодный — кислотноводным.

Под действием света при короткозамкнутых электродах на анодном электроде протекают следующие фотоэлектрохимические реакции:



в результате



За счет значительного изгиба энергетических зон ($\approx 0,7$ эв) у поверхности полупроводникового электрода генерированные светом электроно-

дырочные пары эффективно разделяются. Неравновесные дырки под действием потенциального поля локализуются на поверхности полупроводника, в то время как электроны продвигаются вглубь его и далее на катод, благодаря чему осуществляются вышеуказанные реакции.

О них можно судить по току фотолиза и визуально по выделению пузырьков кислорода на аноде и водорода на катоде. Как и следовало ожидать, с увеличением освещенности увеличивается ток фотолиза, т. е. выделение газа на электродах.

В качестве источника света нами использовалась ксеноновая лампа высокого давления марки ДКСШ-1000.

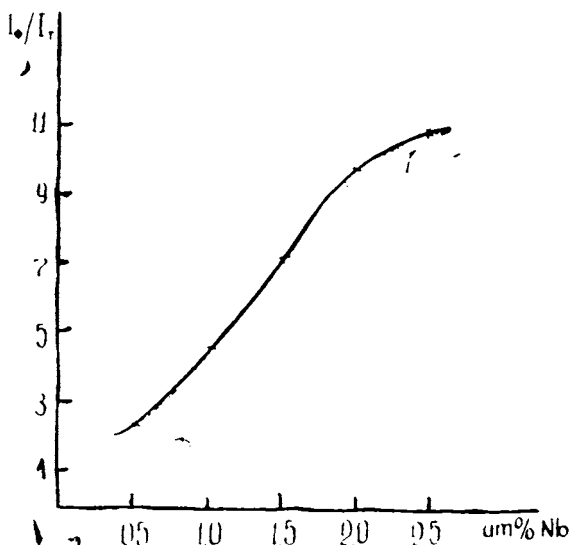


Рис. 3. Зависимость тока фотолиза от содержания Nb.

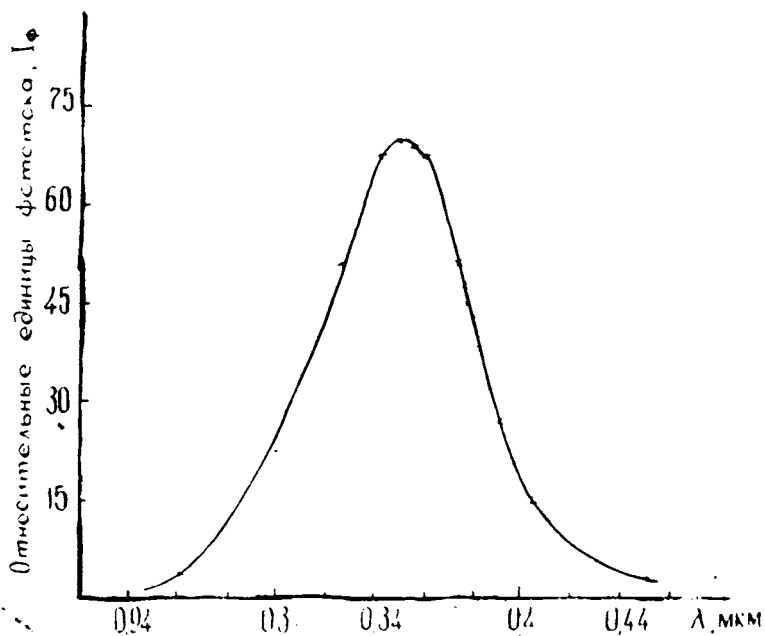


Рис. 4. Спектральная зависимость тока фотолиза.

Описанным методом при постоянном освещении исследовалась зависимость тока фотолиза от степени легирования TiO_2 ниобием.

Результаты исследования приведены на рис. 3. С увеличением содержания Nb ток фотолиза возрастает. Это обстоятельство, вероятно, связано с увеличением количества трехзарядного Ti при замещении атомов титана ниобием. Наблюдаемая зависимость тока фотолиза от состава фотоэлектрода дает основание предположить, что выбором оптимального количества Nb в TiO_2 можно добиться повышения эффективности преобразования световой энергии.

Исследование спектральной зависимости тока фотолиза (рис. 4) показало, что максимальное значение тока фотолиза получается при энергии ($\approx 3,5$ эв), примерно равной ширине запрещенной зоны рутила, дает основание предположить, что явление фотолиза, в первую очередь, связано с межзонными переходами.

ВЫВОДЫ

1. Методом дуговой плавки синтезированы поликристаллические образцы TiO_2 с разными содержаниями ниобия (от 0,25 до 2,5 ат. %). Из полученных образцов изготовлены электроды для фотолиза воды.

2. Исследована электропроводность полученных образцов в зависимости от содержания Nb. Показано, что увеличение содержания Nb до 2 ат. % приводит к уменьшению удельного сопротивления образцов.

3. В температурном интервале 300—500°K исследованы электропроводность и эффект Холла частично восстановленных ($TiO_{1,92}$) и легированных Nb (1 ат. %) образцов. Показано, что концентрация носителей в исследуемом температурном интервале изменяется от 10^{17} до 10^{20} см⁻³, а подвижность падает на порядок.

Определены энергия активации донорных центров и эффективная масса носителей, значительно превышающая массу свободного электрона.

4. Показано, что ток фотолиза увеличивается с ростом содержания Nb в изготовленных фотоэлектродах.

5. Исследованная спектральная зависимость фотолиза показала, что максимальное значение тока фотолиза получается при энергии, примерно равной ширине запрещенной зоны рутила.

*Проблемная лаборатория физики
полупроводниковых материалов*

Поступила 17.11.1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Fujishima A., Honda K., Seisan Kenkyu, 22, 478, 1970.
2. Fujishima A., Honda K., Bull. Chem. Soc., Japan, 44, 1148, 1971.
3. Fujishima A., Honda K., J. Chem. Soc., Japan, 74, 355, 1971.
4. Fujishima A., Kohayakawa K., Honda K., J. Electrochem. Soc., 122, 1487, 1975.
5. Shiozawa M., Narita K., Fujita Y., Kurita M., Takata M., Yanagida H., Yogyo Kyokai Sci, 83, 471, 1975.

Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Վ. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

**ԲԱԶԵԱԲՅՈՒՐԾՂԱՅԻՆ ՏԻՏԱՆԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻՑ ՊԱՏՐԱՍՏՎԱԾ
ՖՈՏՈՆԷԼԵԿՏՐՈՂԵՆՐՈՒՄ ՆԻՈԲԻՈՒՄԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԻ ՖՈՏՈԼԻԶԻ ՎՐԱ**

Ա մ փ ո փ ու մ

Պատրաստված են ֆոտոէլեկտրոդներ նիոբիումի տարբեր քանակներ (0,25—2,5 մթն. %) պարունակող տիտանի երկօքսիդից: Ուսումնասիրված է Nb-ի պարունակության ազդեցությունը ինչպես TiO_2 -ի էլեկտրաֆիզիկական հատկությունների, այնպես էլ TiO_2 -ից պատրաստված էլեկտրոդով շրի ֆոտոլիզի պրոցեսի վրա: Ցույց է տրված, որ ֆոտոհոսանքը ուսումնասիրված կոնցենտրացիաների միջակայքում կախված է էլեկտրոդներում Nb-ի պարունակությունից: