

УДК 541.13+541.128:535.215

МОДИФИКАЦИЯ ФОТОЭЛЕКТРОДА ИЗ CdSe И СТРОЕНИЕ ГРАНИЦЫ ПОЛУПРОВОДНИК—ЭЛЕКТРОЛИТ

С. К. Ковач, Т. С. Чернокожа, А. В. Городыский, А. Т. Васько

Одним из путей повышения эффективности фотоэлектрохимических преобразователей (ФЭХП) является модификация фотоэлектрода. Известны различные ее виды [1—3]: химическое травление (ХТ), ионная обработка (ИО) и фототравление. Как правило, об эффективности модификации судят по изменению вольт-амперной характеристики, что не позволяет раскрыть сущность протекающих при этом процессов.

Цель исследования — выяснить механизм действия ХТ и ИО поверхности поликристаллического пленочного электрода на строение границы раздела CdSe — электролит (1 М Na₂S, 1 М S, 1 М NaOH).

Химическое травление CdSe проводили в растворе, содержащем HNO₃, HCl и H₂O в соотношении 1:10:50, а ИО — в 1 М растворе ZnCl₂ [1, 2]. Электрохимические измерения выполняли с помощью потенциостата П-5827М в трехэлектродной ячейке. Для облучения использовали белый свет от лампы накаливания. Мощность светового потока, измеренная с помощью ИМО-2, составляла 100 мВт/см².

При поляризации полупроводникового электрода относительно потенциала плоских зон φ_{fb} на величину $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{fb}$ в общем случае падение потенциала происходит в области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника ($\Delta\varphi_{sc}$) и в слое Гельмгольца ($\Delta\varphi_H$):

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{sc} + \Delta\varphi_H. \quad (1)$$

Чтобы выяснить распределение потенциала между ОПЗ полупроводника и ионным двойным слоем в электролите при потенциале φ , необходимо измерить $\Delta\varphi_{sc}$ либо $\Delta\varphi_H$. Определить $\Delta\varphi_{sc}$ можно измерением величины стационарного фотопотенциала $\Delta\varphi_f$ полупроводникового электрода при высоком уровне освещения, когда $\Delta\varphi_f$ совпадает с $\Delta\varphi_{sc}$ [4, 5]. В этом случае в области потенциалов, где величиной $\Delta\varphi_H$ можно пренебречь, справедливо соотношение

$$\frac{d(\Delta\varphi_{sc})}{d(\Delta\varphi)} = \frac{d(\Delta\varphi_f)}{d(\Delta\varphi)} = 1. \quad (2)$$

Тогда критерием достижения высокого уровня освещения может служить наблюдение прямолинейной зависимости фотопотенциала от потенциала электрода с наклоном, равным единице.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости фотопотенциала от потенциала электрода для образцов CdSe после ХТ и ИО. В широкой области потенциалов наклон зависимости $\Delta\varphi_f$ равен единице и для электродов подвергшихся ХТ, и после ИО. Следовательно, в этом диапазоне потенциалов падением потенциала в ионном двойном слое $\Delta\varphi_H$ (по сравнению с $\Delta\varphi_{sc}$) можно пренебречь. Для определения потенциала плоских зон полупроводникового электрода φ_{fb} в работе [5] предложено экстраполировать прямолинейную зависимость $\Delta\varphi_f$ от φ к значению $\Delta\varphi_f = 0$. Однако при потенциале, определенном таким образом, экспериментальное значение $\Delta\varphi_f$ не равно нулю, что свидетельствует о наличии изгиба зон ($\Delta\varphi_{sc} \neq 0$) и, следовательно, об отсутствии условия плоских зон. Этот потенциал можно найти как потенциал, при

котором экспериментальное значение фотопотенциала равно нулю. Определенное таким путем значение Φ_{fb} отличается от значения, полученного экстраполяцией, что свидетельствует о существенном изменении потенциала в слое Гельмгольца. Рассмотрим от каких параметров зависит величина $\Delta\Phi_H$.

При наличии поверхностных электронных состояний (ПЭС) на границе раздела полупроводник — электролит условие нейтральности этой

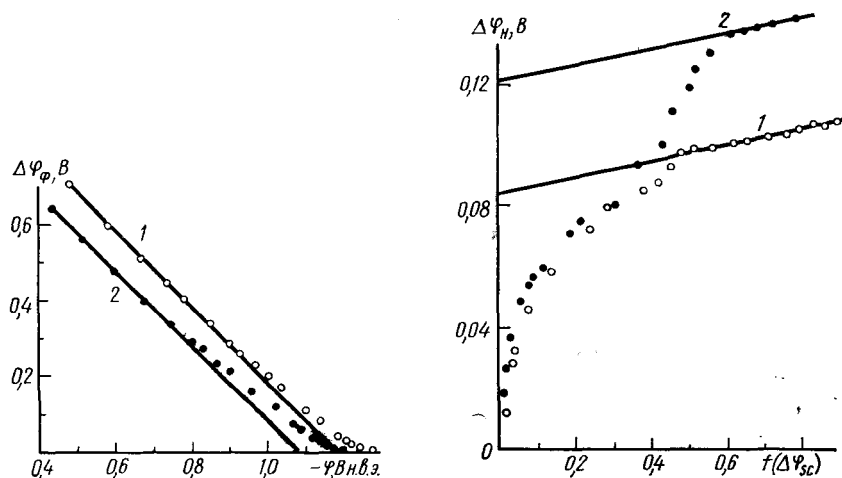


Рис. 1. Зависимость фотопотенциала $\Delta\Phi_f$ от потенциала электрода из CdSe(φ) после ИО (1) и ХТ (2).

Рис. 2. Зависимость величины падения потенциала в слое Гельмгольца ($\Delta\Phi_H$) от $f(\Delta\Phi_{sc})$: 1 — электрод после ИО; 2 — после ХТ.

границы записывается в виде [6]:

$$Q_{sc} + Q_t + Q_H = 0, \quad (3)$$

где Q_{sc} — заряд в ОПЗ полупроводника; Q_t — заряд ПЭС; Q_H — заряд слоя Гельмгольца. Каждый из этих зарядов является функцией потенциала:

$$Q_{sc} = (2e\epsilon_0 q N_D)^{1/2} (\Delta\Phi_{sc} - kT/q)^{1/2}; \quad (4)$$

$$Q_t = -q \sum_i N_i f_i; \quad (5)$$

$$f_i = [1 + \exp \{(E_i^0 - E_F + q\Delta\Phi_{sc})/kT\}]^{-1}; \quad (6)$$

$$Q_H = -C_H \Delta\Phi_H. \quad (7)$$

где N_i — плотность состояний; E_i^0 — энергия уровней состояний; ϵ , ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость полупроводника и вакуума соответственно; q — заряд электрона; N_D — концентрация доноров; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; E_F — энергия уровня Ферми.

При записи уравнений (4)–(7) предполагалось, что в приповерхностной области полупроводника (n — CdSe) образуется истощенный слой и на поверхности электрода присутствуют ПЭС акцепторного типа, а емкость слоя Гельмгольца C_H не зависит от потенциала.

Используя выражения (3) и (7), можно найти часть потенциала, падающего в слое Гельмгольца:

$$\Delta\Phi_H = Q_{sc}/C_H + Q_t/C_H. \quad (8)$$

Согласно равенствам (5) и (6), Q_t является ступенчатой функцией, существенно изменяющейся только при потенциалах, близких к E_i^0 . При потенциалах, далеких от E_i^0 , Q_t остается величиной постоянной. В этих условиях ($Q_t = \text{const}$) из уравнений (4) и (8) следует, что за-

зависимость $\Delta\varphi_H$ от $(\Delta\varphi_{sc} - kT/q)^{1/2}$ должна быть прямолинейной. При потенциалах $\Delta\varphi_{sc} < 0,1$ В условия истощенного слоя нарушаются, и формула (4) для вычисления Q_{sc} не пригодна. В данной области потенциалов необходимо учитывать еще один член, опущенный при выводе (4) [6]:

$$Q_{sc} = (2\epsilon\epsilon_0 q N_D)^{1/2} \cdot f(\Delta\varphi_{sc}); \quad (9a)$$

$$f(\Delta\varphi_{sc}) = [(kT/q) \exp(-q\Delta\varphi_{sc}/kT) + \Delta\varphi_{sc} - kT/q]^{1/2}. \quad (9b)$$

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость $\Delta\varphi_H$ от $f(\Delta\varphi_{sc})$. Величину $\Delta\varphi_H$ находили как разность $\Delta\varphi$ и $\Delta\varphi_\phi$ (см. (1)). Как видно из рисунка, в области больших $\Delta\varphi_{sc}$ наблюдается прямолинейная зависимость. Согласно равенствам (8) и (9), наклон прямой равен $(2\epsilon\epsilon_0 q N_D)^{1/2} \times C_H^{-1}$. Для исследованных нами пленок CdSe $N_D = 5,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Используя значение N_D , из наклона прямой определяем $C_H = 5,2 \text{ мкФ/см}^2$. Из рис. 2 видно, что модификация поверхности электрода не изменяет емкости ионного двойного слоя (наклоны прямых 1 и 2 одинаковы). Наблюдаемое ступенчатое изменение $\Delta\varphi_H$, согласно (5), (6), (8), связано с перезарядкой ПЭС.

Используя выражения (5) — (9), вычисляем зависимость Q_t/C_H от $\Delta\varphi_{sc}$ (рис. 3). При $q\Delta\varphi_{sc} = (E_F - E_t^0)$ $Q_t/C_H = qN_t/2C_H$, что дает возможность определить энергетические положения уровней ПЭС, а также величину N_t . Как видно из рис. 3, на поверхности электрода из CdSe после ХТ

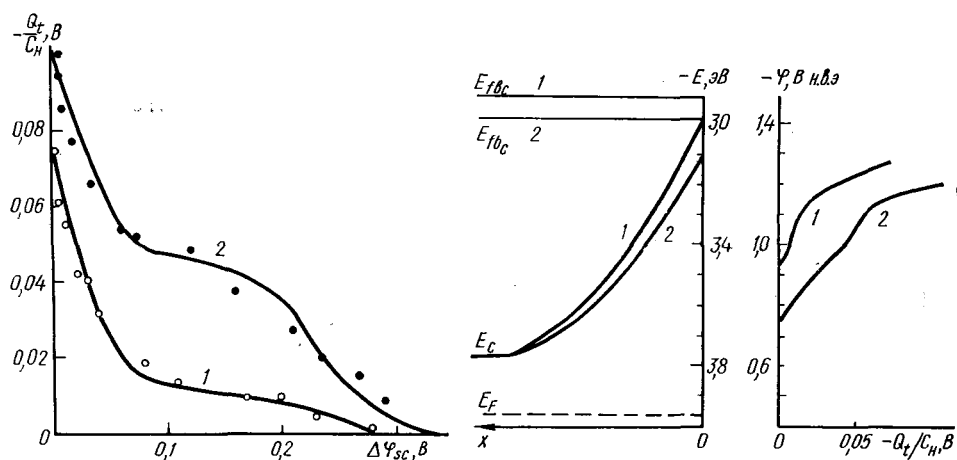


Рис. 3. Зависимость отношения заряда поверхностных состояний к емкости слоя Гельмгольца (Q_t/C_H) от падения потенциала в ОПЗ полупроводника ($\Delta\varphi_{sc}$) для электрода из CdSe после ИО (1) и ХТ (2). Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет.

Рис. 4. Схема энергетических уровней на границе раздела CdSe — сульфид-полисульфидный электролит после ИО (1) и ХТ (2) фотоэлектрода (E_c , E_f — зона проводимости при стационарном потенциале и при потенциале плоских зон соответственно).

и ИО существуют по меньшей мере два акцепторных состояния. Уровень энергии первого состояния E_t^I на 0,23 эВ ниже уровня Ферми. Для второго ПЭС участок насыщения не наблюдается. Для приближенной оценки N_t^{II} мы приняли, что уровень энергии E_t^{II} совпадает с потенциалом плоских зон. Значения ПЭС приведены в таблице. На рис. 3 сплошная линия — теоретическая зависимость, при расчете которой использованы соответствующие значения энергии и плотности ПЭС. Согласие между экспериментальной и теоретической зависимостями удовлетворительное.

В таблице сравниваются также выходные параметры фотоэлектродов, подвергшихся ХТ и ИО. Ионная обработка увеличивает напряжение холостого хода $U_{x,x}$ и КПД преобразования по сравнению с химическим травлением. Потенциал плоских зон после ИО сдвигается в от-

рицательную область, что связано с изменением концентрации ПЭС после ИО. В результате изменения N_t и Q_t , согласно (8), увеличивается падение потенциала в слое Гельмгольца (см. рис. 2). Следовательно, ИО перераспределяет заряды на границе раздела фаз, причем таким образом, что уменьшается падение потенциала в ионном двойном слое и увеличивается изгиб зон полупроводника. На рис. 4 приведена энергетическая схема границы раздела CdSe — сульфид-полисульфидный электролит после ХТ и ИО электрода при потенциале плоских зон и стационарном потенциале в темноте. На этом же рисунке для сравнения показано энергетическое распределение ПЭС. Как видно,

Параметры фотоэлектродов из CdSe после химического травления и ионной обработки

Вид обработки	$U_{х.х.}$, В	КПД, %	$-\varphi_{fb}$, В (н.в.э.)	N_t^I	N_t^{II}
				10^{-12} см^{-2}	
ХТ	0,60	4,0	1,22	1,5	4,0
ИО	0,75	5,2	1,29	0,3	4,0

край зоны проводимости E_c полупроводника на поверхности не является закрепленным. При анодной поляризации электрода относительно потенциала плоских зон происходит перезарядка поверхностных состояний, что изменяет величину $\Delta\varphi_n$ и, соответственно, вызывает сдвиг E_c . После прохождения потенциалов, при которых происходит перезарядка ПЭС, изменение $\Delta\varphi_n$ прекращается и E_c закрепляется. В этой области потенциалов все падение потенциала происходит в ОПЗ полупроводника и наблюдается единичный наклон на графике зависимости $\Delta\varphi_f - \varphi$. Согласно изложенному, экстраполяция этой прямой до $\Delta\varphi_f = 0$ дает возможность определить расположение E_c после его закрепления.

В литературе для границы раздела полупроводник — электролит обычно рассматривают два случая: все падение потенциала происходит в ОПЗ полупроводника (закрепление зон) и все падение потенциала приходится на слой Гельмгольца (закрепление уровня Ферми) [6, 7]. На границе раздела поликристаллический CdSe — сульфид-полисульфидный электролит как после ХТ, так и после ИО наблюдаются оба случая. В одной области потенциалов зоны не закреплены (закреплен уровень Ферми), а в другой наблюдается обратная ситуация. Поэтому при определении механизма процессов, протекающих на границе раздела фаз, необходимо анализировать экспериментальные результаты в широкой области потенциалов.

1. Hodes G., Manassen J., Cahen D. Effect of photoelectrode crystal structure on output stability of Cd(Se,Te)/polysulfide photoelectrochemical cells.—J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, N 18, p. 5962—5964.
2. Tenne R. The effect of some surface treatments on the characteristics of the Cd — chalcogenide/polysulfide Schottky barrier.—Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1981, 85, p. 413—421.
3. Photoactivation of CdSe films for photoelectrochemical cells / J. Chin-hsin, J. Olsen, D. R. Saunders, J. H. Wang.—J. Electrochem. Soc., 1981, 128, N 6, p. 1224—1228.
4. Тягай В. А., Колбасов Г. Я. Уровни энергии электронных зон полупроводниковых монокристаллов типа $A_{II}B_{VI}$ в контакте с электролитом.—Электрохимия, 1975, 11, № 10, с. 1514—1521.
5. Колбасов Г. Я., Саченко А. В., Карпов И. И. Исследование квазистационарной фото-э.д.с. на границе широкозонный полупроводник / электролит.—Там же, 1983, 19, № 12, с. 1633—1637.
6. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников.—М.: Наука, 1983.—312 с.
7. On the role of surface states in semiconductor electrode photoelectrochemical cells / A. J. Bard, F.-R. F. Fan, A. S. Gioda et al.—Faraday Discuss. Chem. Soc., 1980, N 70, p. 19—31.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев

Поступила 28.05.84