

PACS numbers: 68.37.Ps, 81.16.-с, 82.45.Mp, 82.45.Vp, 82.45.Yz, 84.60.Jt, 85.35.Be

Електрохімічні властивості шаруватої сполуки GaSe

О. О. Балицький, С. А. Грищенко*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79605 Львів, Україна*

**Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5,
79601 Львів, Україна*

Експериментально доведено, що освітлення напівпровідникової електрода, виготовленої з шаруватого напівпровідника n -GaSe в кислих та нейтральних середовищах посилює анодні і катодні реакції. Освітлення випромінюванням сонячного діапазону посилює віддачу електронів від електрода, а також селективне розчинення Se, Ga, стимулюючи їх перехід у йонний стан. Рідкі нейтральні, кислі середовища у вигляді плівок або крапель, які формуються на поверхні цих електрод, впливають на поверхневі характеристики досліджуваних напівпровідників, а тому вивчення змін структури на нанорівні та електрохімічних властивостей необхідне для з'ясування принципу дії нових фотоелектрохімічних комірок перетворення сонячної енергії.

Експериментально встановлено, что освещение полупроводникового электрода, изготовленного из слоистого полупроводника n -GaSe, в кислых и нейтральных средах усиливает анодные и катодные реакции. Освещение излучением солнечного диапазона усиливает отдачу электронов от электрода, а также селективное растворение Se, Ga, стимулируя их переход в ионное состояние. Жидкие нейтральные, кислые среды в виде пленок или капель, которые формируются на поверхности этих электродов, влияют на поверхностные характеристики исследуемых полупроводников; следовательно, изучение изменений структуры на наноуровне и электрохимических свойств необходимо для раскрытия принципа действия новых фотоэлектрохимических ячеек преобразования солнечной энергии.

As established experimentally, the illumination of n -GaSe layered semiconductor electrodes in acid and neutral environments enhances anode and cathode reactions. Irradiation within the solar range leads to the increasing of the

electrons recoil from electrode and to the selective dissolution of Ga, Se, stimulating their passing into the ionic state. Neutral and acid liquid environments such as films or drops, which are formed on the surfaces of these electrodes, affect the surface characteristics of the investigated semiconductors. Therefore, investigation of a change of the electrochemical properties and structure on nanolevel is necessary to clarify principle of operation of new photoelectrochemical cells for sun energy transformation.

Ключові слова: шаруватий напівпровідник, електрохімічна комірка, перетворення сонячної енергії, електрохімічні властивості, нейтральні й кислі середовища.

(Отримано 20 жовтня 2008 р.)

1. ВСТУП

За винятком енергії води і вітру, всі інші традиційні джерела енергії є продуктами фотосинтези. Оскільки перетворення енергії при фотосинтезі є електрохімічним процесом (окислювально-відновлювальною реакцією збуджених молекул хлорофілу), зроблено численні спроби виготовити пристрої для перетворення сонячної енергії за аналогічною схемою. Однак виявилось, що ККД штучних систем такого типу є дуже низьким, тому перспективи створення більш ефективних і довговічних систем є актуальним завданням. Основний недолік існуючих систем пов'язаний із слабким вбиранням світла в тонкому шарі, що містить фотоактивні молекули пігменту, яким у рослин являється мембрана, що складається із тилакоїдів. Шар малої товщини необхідний для запобігання значних втрат енергії при проходженні електронів через мембрану. У природі цей недолік компенсується за рахунок ефективного вбирання сонячного світла багатшаровою мембраною і завдяки додатковим молекулам, які забезпечують резонансну передачу ввібраної світлової енергії молекулам хлорофілу, що знаходяться в реакційних центрах. Відмова від мембрани призводить до гомогенних окислювально-відновних фотоелектричних реакцій. Однак у цьому випадку втрачається основна перевага мембрани, яка пов'язана з розділенням продуктів для запобігання зворотних реакцій. Такі процеси призводять до незадовільно низького енергетичного виходу при перебігу будь-яких гомогенних фотоелектрохімічних реакцій.

Єдиним можливим варіантом пристрою, який зберігає переваги процесу фотосинтези, пов'язаного з високою ефективністю перетворення енергії, і використовує фотоелектрохімічні окислювально-відновлювальні реакції, є фотоелектрохімічний перетворювач енергії з напівпровідниковими електродами. Процеси фотосинтези і фотоелектролізу з точки зору енергії електронів, які беруть участь в окислювально-відновлювальних реакціях, забезпечують виділення

корисної хемічної енергії. Очевидно, фотосинтезу можна вважати різновидом внутрішнього електролітичного процесу, при якому як електронний, так і йонний струми проходять через мембрану. Проте, при фотоелектролізі необхідно використати додаткову електроду, яка повинна мати електронний контакт з напівпровідником і збирати рухливі носії заряду, що генеруються в напівпровіднику при вбиранні світла. Для того, щоб розділення зарядів було ефективним, в напівпровіднику біля межі поділу має існувати область об'ємного заряду. Такі системи мають спільні ознаки з твердотільними напівпровідниковими сонячними елементами [1–7]. Тому в даній статті розглянуті основні принципи дії таких фотоелектрохімічних пристроїв з огляду на можливість застосування перспективних шаруватих напівпровідникових матеріалів. Актуальність роботи полягає в тому, що існуючі джерела енергії вичерпуються і виникає потреба у вивченні та розробці альтернативних відновних джерел енергії (таким є сонячне випромінення), зокрема заснованими на фотоелектрохімічній методи її перетворення.

Метою роботи є вивчення електрохімічних характеристик моноселеніду галію в залежності від типу електролітів та за умов дії сонячних променів.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єкт досліджень — шаруватий монокристал галію при електрохімічній поляризації в електролітах з різним показником кислотності (рН). Вивчення потенціостатичних та потенціодинамічних характеристик за допомогою сканівного потенціостату. Для одержання поляризаційних діаграм застосовано досліджувану електроду («робоча»), електроду порівняння та допоміжну електроду (платинова) (рис. 1). Поляризаційні дослідження проведено в електрохімічній комірці з дистильованою водою та з 26% водним розчином H_2SO_4 , вимірюючи загальний електродний потенціал напівпровідникової електроди. Електрохімічні дослідження проводили на потенціостаті Scanning Potentiostat mod. 362 EG&G PARC, оснащеному термостатом MLW U15S, допоміжною платиновою електродою порівняння Metrohm AG 9101 Herisau, що дало змогу деаерувати робоче середовище та підтримувати його температуру в межах 18–25°C з точністю $\pm 0,5^\circ C$ (рис. 1). Потенціали перераховували на стандартну водневу електроду. Зразок перед дослідом зачищали дрібнозернистим шліфувальним папером та протирали чистою тканиною; знежирювали зразок етиловим спиртом або ацетоном; під час дослідження виокремлено частини поверхні зразка покриттям хемічно стійким електроізоляційним лаком, залишивши робочу поверхню непокритою.

Для одержання двовимірних зображень поверхні напівпровідни-

кової електроди до та після електрохімічних досліджень використано Profilmetr Dektak 6M (Stylus Profiler), а для одержання тривимірних зображень поверхні — NanoScope IVa (Veeco) (Technical Manufactures Corporation, Peabody, USA).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Темнові характеристики зразка у воді свідчать про те, що анодні і катодні процеси в темноті, без доступу сонячних променів перебігають з нижчою швидкістю, ніж на сонячному світлі, і потенціал корозії на світлі зсувається у від'ємний бік. Це викликано підсиленням анодної і катодної реакцій, але анодна реакція перебігає інтенсивніше.

Подібні закономірності спостерігаються і в $1N H_2SO_4$. Ріжниця

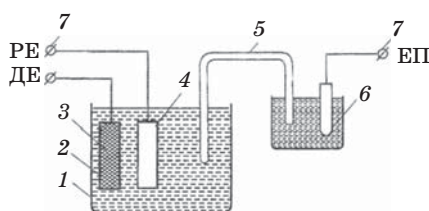


Рис. 1. Принципова схема устатку для електрохімічних досліджень потенціостатичних та потенціодинамічних характеристик напівпровідників: 1 — поляризаційна комірка; 2 — розчин електроліту; 3 — допоміжна електрода (ДЕ); 4 — робоча електрода (РЕ); 5 — соляний місток; 6 — електрода порівняння (ЕП); 7 — відповідні клемми потенціостату Scanning Potentiostat mod. 362 EG&G PARC.

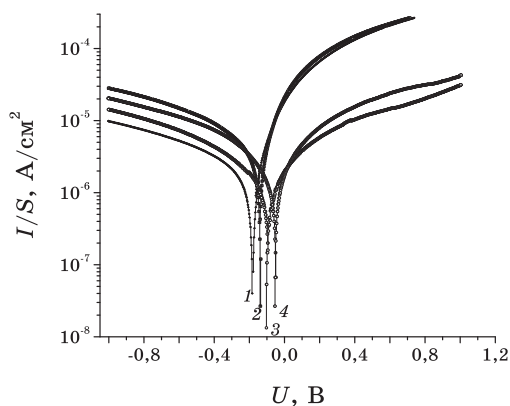


Рис. 2. Поляризаційні криві GaSe у дистильованій воді: 1 — у темноті; 2 — на світлі; у $1N H_2SO_4$: 3 — у темноті; 4 — на світлі.

полягає в тому, що у кислому розчині катодні і анодні струми є нижчі від тих, які ми одержали в дистильованій воді. Це свідчить про те, що катодна реакція виділення водню на *n*-напівпровіднику знижується (вказане явище не притаманне металам). Це означає, що розряд катіонів водню, або передача електронів з напівпровідника є нижчою, ніж віддача електронів при катодній реакції деполяризації кисню.

Потенціал корозії досліджуваної електроди у воді є більш від'ємним порівняно з кислотою, що означає, що анодна реакція розчинення є більш інтенсивною і струм корозії також (рис. 2).

Отже, у кислому середовищі на поверхні *n*-GaSe утворюється окисна плівка, яка загальмовує катодні та анодні процеси. Це означає, що при освітленні процеси пасивації знижуються. У розчині сірчаної кислоти струми корозії в темноті вищі.

У воді спостерігали протилежне явище. На нашу думку, це зумовлено зміною реакції катодної деполяризації, а саме деполяризації кисню. В розчині сірчаної кислоти в процесі поляризації навіть без повного розкладу води на водень і кисень можна одержувати водень. Для цього необхідно, щоб фотопотенціал фотоанода досягав потенціалу виділення водню (відновлення води), а в якості донорів електронів використовувати речовину, яка окислюється легше за воду (наприклад, полісульфід натрію). Це дозволяє застосовувати напівпровідники з шириною забороненої зони, оптимальною для перетворення сонячного світла, а відтак і одержати більшу ефективність цього перетворення. Теоретично доведено, що водень акумулюється (наприклад, в кремнії) в міжвузлях і у вакансійних комплексах. Водень проникає в вакансії і дивакансії і насичує внутрішні обірвані зв'язки атомів напівпровідника, додатково знижуючи енергію і підвищуючи тим самим ймовірність утворення вакансійних комплексів [7]. Таким чином, водень сприяє формуванню в напівпровіднику нанорозмірних порожнин, які він сам і заповнює.

З огляду на вищевказане, придатним матеріалом для фотоанода може бути *n*-GaSe ($E_g = 2,05$ eV) та *n*-InSe ($E_g = 1,2$ eV). Як показують дослідження, фотопотенціал фотоанод не досягнув потенціалу відновлення води ні в нейтральному, ні в кислому середовищі навіть при інтенсивному опроміненні за допомогою ксенонової лампи (75 мВат/см²) [6].

Зазначимо, що зсув фотопотенціалу в катодний бік може відбуватись з допомогою інтеркаляції шаруватих фотоанод (введення між шари домішок) [7]. Відомо, що інтеркаляція зсуває рівноважний потенціал електроди в бік потенціалу гостьового елемента (інтеркалянту). Темновий потенціал фотоанода дійсно зсувається в катодний бік в залежності від ступеня інтеркаляції, але, на жаль, фотовластивості фотоанода при цьому швидко погіршуються [8, 9].

Центри рекомбінації екситонів моноселеніду галію локалізовані

в базисних площинах, де скупчуються структурні дефекти. Особливості в спектрах фотовідповіді з нанорозмірною впорядкованою границею свідчать про зміну генераційно-рекомбінаційних процесів в структурах в порівнянні з процесами, які протікають в гетеропереходах з суцільним шаром оксиду.

Отже, можна зробити висновок, що освітлення напівпровідникової електроди n -GaSe в досліджуваних середовищах посилюють анодні і катодні реакції. Освітлення посилює віддачу електронів від електроди, а також розчинення Ga або Se, стимулюючи їх перехід в йонний стан. Для підтвердження механізму необхідно зробити аналіз на наявність йонів Ga та Se, а також їх співвідношення.

Рідкі нейтральні, а особливо, кислі середовища у вигляді крапель (рис. 3 *a, б*) які формуються на поверхні сколу по площині, перпендикулярній до шарів напівпровідника GaSe, суттєво впливають на поверхневі характеристики електроди. З'ясування принципу дії нових фотоелектрохімічних комірок перетворення сонячної енергії можливе на нанорівні.

Катодна поляризація відбувається з кисневою деполаризацією. Анодні і катодні струми є малі. Це означає, що катодні і анодні процеси є суттєво загальмовані, про що свідчать часові зміни елект-

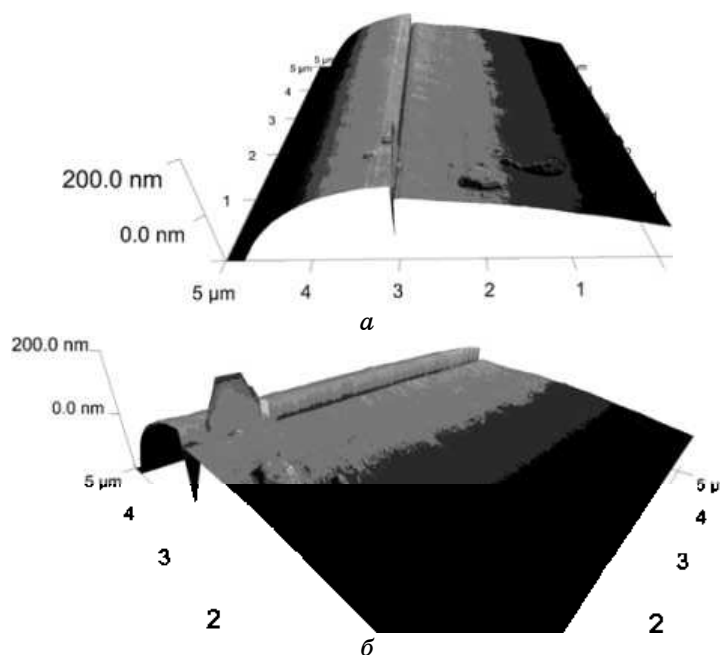


Рис. 3. Тривимірні зображення поверхні (*a* — бокової, *б* — фронтальної) напівпровідникової електроди GaSe після електрохімічних досліджень у $1N H_2SO_4$ на сонячному світлі на NanoScope IVa (Veeco).

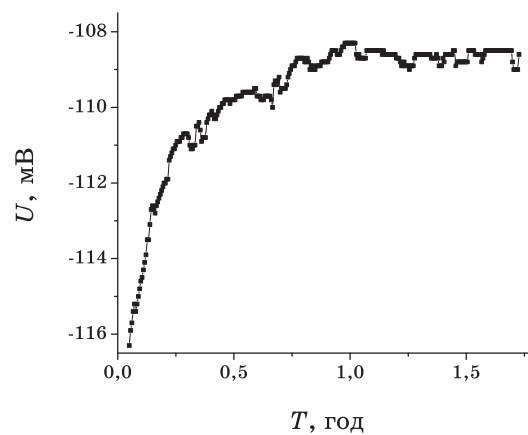


Рис. 4. Часова залежність потенціалу GaSe у дистильованій воді.

родного потенціалу (рис. 4). Цей факт має певні позитивні наслідки з точки зору конструювання електрохімічних перетворювачів сонячної енергії, оскільки перехідний період, необхідний для стабілізації основних робочих параметрів перетворювача повинен бути мінімальним.

4. ВИСНОВКИ

Освітлення шаруватої напівпровідникової електроди на основі моноселеніду галію в досліджуваних нейтральному та кислому середовищах посилює анодні і катодні реакції. Освітлення стимулює віддачу електронів від електроди, а також селективне розчинення компонент напівпровідника, стимулюючи їх перехід в йонний стан.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Д. Б. Данько, Л. Г. Щербакова, Ю. М. Солонін, *Тези доповідей сесії НАН України з цільової комплексної програми наукових досліджень «Фундаментальні проблеми водневої енергетики»* (Київ: 2007), с. 37.
2. А. П. Бахтинов, З. Д. Ковалюк, О. Р. Сидор, В. Р. Катеринчук, О. С. Литвин, *Фізика твердого тела*, вып. 8: 1497 (2007).
3. О. А. Balitskii, V. P. Savchyn, P. J. Stakhira, and N. N. Berchenko, *Vacuum*, **67**, No. 1: 71 (2002).
4. О. А. Balitskii, *Materials Letters*, **60**, No. 5: 594 (2006).
5. N. N. Berchenko, O. A. Balitskii, and R. V. Lutsiv, *Mater. Chemistry and Physics*, **51**: 125 (1997).
6. Ю. М. Солонін, Г. Я. Колбасов, І. А. Русенький, Д. Б. Данько, *Фотоелектрохімічний напівпровідниковий елемент з накопиченням водню* (Патент України № 75975. Опубліковано 15.06.2006. Бюл. №6).

7. К. Чопра, С. Дас, *Тонкопленочные солнечные элементы* (Москва: Мир: 1986), с. 435.
8. V. M. Kaminskii, Z. D. Kovalyuk, M. N. Pyrlya, S. V. Gavrilyuk, and V. V. Netyaga, *Inorganic Materials*, **41**: 793 (2005).
9. А. И. Дмитриев, Г. В. Лашкарев, Э. Д. Ковалюк, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4**, вып. 2: 407 (2006).