

ФОТОАКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА
ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ Si/WO_3 ВИДИМЫМ СВЕТОМБ.Ш. Г а л я м о в, И.Е. О б в и н ц е в а,
Ю.Е. Р о г и н с к а я

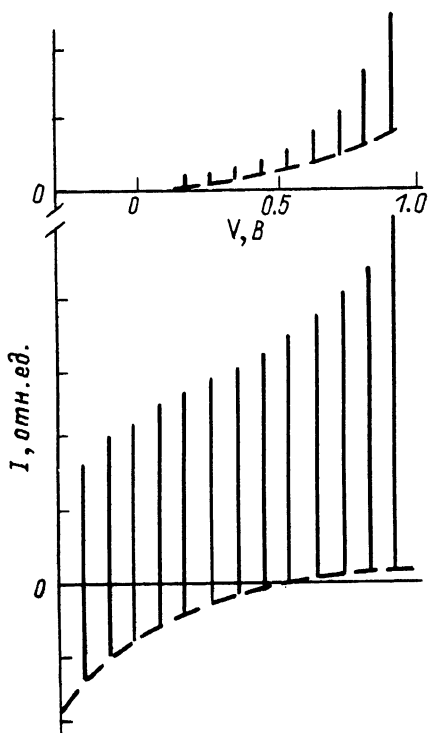
При фотоэлектрическом преобразовании солнечной энергии электрон-дырочная пара разделяется в области пространственного заряда на границе полупроводниковый электрод-электролит, и неосновные носители на поверхности участвуют в реакции (например, дырки в фоторазложении воды на полупроводниках n -типа). Однако чувствительные к видимой области солнечного спектра узкозонные полупроводники (вследствие их коррозионной нестойкости) требуют специальных мер защиты. Привлекательна своей кажущейся простотой защита таких полупроводников со стороны электролита широкозонными и коррозионностойкими оксидами. Многочисленные исследования таких гетероструктур (ГС) показали, что возникающий на гетерогранице потенциальный барьер (до двух эВ) для дырок, генерированных в узкозонном полупроводнике, препятствует достижению ими внешней поверхности оксида и получению заметного КПД таких фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии [1].

В настоящем сообщении на примере изотипной ГС $n-Si/WO_3$ электролит показана возможность процесса рождения реакционной дырки (активного центра) на внешней поверхности WO_3 при облучении квантами света энергии $h\nu \sim E_g Si = 1.15$ эВ, значительно меньшей ширины запрещенной зоны оксидного покрытия (~ 3.0 эВ [2]).

Фотоэлектрохимические характеристики снимались по обычной методике [1] в однонормальном растворе H_2SO_4 . Электрод облучался прерывистым светом ксеноновой лампы через монохроматор. Защитное покрытие на монокристаллические пластины $n-Si$ наносилось по алкоксотехнологии [3], толщина ее была не менее 100 нм. Измерения проводились на ГС, обработанных при различных температурах.

Представленные на рисунке 1 фототоки $n-Si$ аналогичны описанным в литературе [4]. Увеличение фототока и смещение потенциала плоских зон в область отрицательных значений наблюдались только на ГС, обработанных при температурах, при которых защитные пленки являются рентгеноаморфными и содержат значительное количество кислород-водородных группировок в различных формах. Такое покрытие будем обозначать как $WO_3(H)$.

Отметим следующие существенные для дальнейшего обсуждения особенности этих пленок. 1) Наличие широкой полосы поглощения света в области энергий, близких к $E_g Si$ (электро- и/или электрохромный эффекты) [2]. 2) Образование и локализация центров окраски обусловлены локализацией на одной химической связи $W-O$



Вольт-амперные характеристики $n-Si'$ (вверху) и ГС $n-Si/WO_3$. Штриховыми линиями показан темновой ток, вертикальными – амплитуда фототока при включении света. Потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

электрона и протона (пары протон-электрон, H^0). 3) Смешанная электрон-протонная проводимость [2]. 4) Наличие на границе с электролитом отрицательно заряженных поверхностных состояний [5].

Возможными причинами увеличения тока фотоэлектрохимической реакции могут быть увеличение как концентрации, так и реакционной способности дырок по сравнению с дырками $n-Si'$. Уже по той причине, что энергия кванта облучения значительно меньше E_g оксидного покрытия, фоторождение дополнительных электрон-дырочных пар в WO_3 не имеет места. Вследствие фоточувствительности только к мягкому УФ-свету исключается и возможность генерации дополнительных дырок на промежуточных соединениях $WO_3(H)$ и Si' типа кремневольфрамовых кислот [6] в переходном слое ГС. К связанному с ростом реакционной способности дырок увеличению фототока может привести гидрирование поверхности $n-Si'$ водородом из $WO_3(H)$. Известно, что в $\alpha-Si:H$ происходит увеличение E_g в основном за счет смещения (до 0,4 эВ) потолка валентной зоны по

сравнению с $s-Si$, благодаря чему возрастает активность дырок в процессе фоторазложения воды [4]. Однако этого смещения недостаточно для существенного понижения потенциального барьера для дырок Si на границе с $WO_3(H)$.

В рассматриваемой гетероструктуре увеличение реакционной способности дырки в процессе фоторазложения воды может быть реализовано следующим образом. Электрон-дырочная пара, рожденная квантом света энергии $E_g Si$ в кремнии, разделяется пространственным зарядом на гетерогранице ($h\nu \rightarrow e + p$). Смешанная электрон-протонная проводимость пленок $WO_3(H)$ предполагает возможность стимулированного длинноволновым светом процесса перекачки протонов через образец, аналогичный обнаруженному впервые на $TiO_2(H)$ процессу фотоинтеркаляции водорода [7]. При этом поглощение кванта с энергией $E_g Si$ в области пространственного заряда на гетерогранице со стороны $WO_3(H)$ приводит, как и в [7], к разделению пары H^0 : $H^0 + h\nu \rightarrow H^+ + e$. Однако электрон уже не локализуется на соседних „подготовленных“ протоном ионах вольфрама (с образованием новых центров окраски), а мигрирует к гетеропереходу, где рекомбинирует с дырками Si . Не связанный более электроном в пару, протон движется в электрическом поле к границе раздела $WO_3(H)$ /электролит против сил, обусловленных разностью химических потенциалов объема пленки и границы с электролитом. Вблизи поверхности протон может „разрядиться“ электрон с поверхностных состояний (инжективное восстановление дырки на поверхность оксида): $H^+ \rightarrow H^0 + p$ (поверхн.). Подобно интеркалированному атомарному водороду в $TiO_2(H)$, H^0 диффундирует по связям $W-O$ обратно к гетеропереходу, замыкая таким образом цикл переноса дырок в ГС.

Рассмотренный процесс фотоактивации поверхности оксида можно представить в следующем суммарном виде: $2h\nu \rightarrow e(Si) + p(\text{поверхн.})$ или $p(Si) + h\nu \rightarrow p(\text{поверхн.})$, т. е. осуществляется стимулированным видимым светом „обмен“ дырки, генерированной в $n-Si$, на более высокоэнергетическую (реакционноспособную в фоторазложении воды) дырку на поверхности защитного покрытия $WO_3(H)$.

Л и т е р а т у р а

- [1] Кулак А.И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. 1986. Минск, изд. „Университетское“, 1986, 192 с.
- [2] Фаунен Б., Крэндел Р. В кн.: Дисплей, М.: Мир, 1982, с. 228-266.
- [3] Яновская М.И., Туревская Е.П., Рогова Т.В. В сб.: Физикохимия ультрадисперсных систем, М.: Наука, 1987.
- [4] Avigal Y., Cohen D., Hodes G., Manssen Y., Vaines B., Gibson R.A.G. - J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, N 5, p. 1209-1211.
- [5] Desilvestro J., Gratzel M. - J. Electrochem. Soc., 1986, v. 133, N 2, p. 331-336.

- [6] Савинов Е.Н., Саидханов С.С., Пармон В.Н., Замараев К.И. – Докл. АН СССР, 1983, т. 272, в. 4, с. 916–919.
- [7] B e t z G., T r i b u t s c h H., M a r c h a n d R. – J. Appl. Electrochem., 1984, v. 14, N 3, p. 315–322.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступило в Редакцию
8 октября 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 3

12 февраля 1988 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА

В.К. Адамчук, В.М. Александров,
А.В. Ермаков, И.В. Любинецкий

Развитие метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) позволяет в настоящее время получать микро топографические изображения поверхностей металлов и полупроводников с разрешением порядка атомных размеров, причем не только в условиях вакуума, но и в жидкостях и газах [1–3]. Физической основой СТМ является туннелирование электронов между образцом и металлическим острием малого радиуса. Острием сканируют над исследуемым участком поверхности с помощью пьезоэлектрических двигателей (по X и по Y), третий пьезодвигатель (по Z) обеспечивает неизменное расстояние между образцом и острием при сканировании, поддерживая постоянной величину туннельного тока [1]. Регистрация напряжений, управляющих пьезодвигателями, позволяет получить изображение топографии поверхности в трех измерениях.

В данном сообщении приведены результаты изучения с помощью сканирующего туннельного микроскопа топографии металлизированных оптических поверхностей. Обычно применяемое для исследований оптических поверхностей механическое профилирование алмазной иглой имеет ограниченное разрешение вдоль скана ~ 0.1 мкм [4], а вследствие механического контакта исследуемая поверхность может быть повреждена. Методы электронной микроскопии позволяют достигнуть разрешение ≤ 1 нм. Однако, принимая во внимание высокие энергии электронов, зондирование с помощью электронного пучка может быть разрушающим, а, кроме того, требует наличия высокого вакуума. Преимущества СТМ заключаются, во-первых, в возможности проведения топографического анализа с разрешением ≤ 1 нм и в обычных атмосферных условиях, во-вторых, в неразрушающем