

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF SEMICONDUCTOR PHOTOELECTRODES MADE OF TiO₂ AND SrTiO₃

Sarkisyan A.G.^{*}, Shahnazaryan G.E., Aroutiounian V.M., Arakelyan V.M., Zargaryan Y.G., Begoyan K.H., Turner J.A.⁽¹⁾

Yerevan State University, 1 Alek Manookian St., Yerevan, 375025 Republic of Armenia

¹National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard,
Golden, Colorado 80401-3393, USA

Introduction

The problem of the hydrogen production by photoelectrochemical method, which is based on the water decomposition reaction on molecular hydrogen and oxygen under solar irradiation, is already studied some decades. The semiconductor oxides, which can effectively absorb solar light and have photocatalytic activity, are used as catalysts of this process. The efficiency of a photocatalyst is determined mainly by its spectral photosensitivity range and quantum yield. The most reassuring results are obtained with photoelectrodes made of titanium dioxide TiO₂ (rutile) and strontium titanate SrTiO₃. The sensitivity of these photoelectrodes only in the ultra-violet range of the solar spectrum as a result of large band gap (~ 3 - 3.2 eV) is the main factor limiting their efficiency. Therefore, the main direction of investigations of the photoelectrodes made of TiO₂ and SrTiO₃ is connected with the search of possibilities to improve their spectral characteristics. In the present work the results of investigations of the photocurrent spectral dependences and quantum yield of ceramic photoelectrodes made of semiconductor oxides TiO₂ and SrTiO₃ modified by means of partial reduction, doped with impurities or fluorinated are presented.

Results and discussions

The samples of TiO₂ doped with 1 at.% Nb and SrTiO₃ doped with 0.1 and 0.3 at.% La and 1 at.% Y were prepared by the method of solid phase reaction. Furthermore the fluorinated SrTiO₃ samples (0.5 ÷ 5 at.% F) were synthesized. The semiconductor phases made of TiO₂ and SrTiO₃ were obtained by means of their partial reduction in environment of inert gas (helium) also. The homogeneity of synthesized samples was controlled by the X-ray phase analysis. The specific resistance of synthesized samples is about 10 Ohm·cm at room temperature.

The influence of synthesis modes and doping impurity on the spectral characteristics of themodified photoelectrodes made of TiO₂ and SrTiO₃ is investigated. The measurements of spectral dependences of the photocurrent were carried out in a conventional homogeneous photoelectrochemical cell (aqueous electrolyte 1M KOH) with a platinum counterelectrode at the external electrode potential +1.0 V vs. SCE. The light source was a xenon lamp with the 150 W power.

The photocatalytic activity of all investigated photoelectrodes is limited to the wavelengths $\lambda \leq 430$ nm. The spectral photosensitivity region of reduced photoelectrodes TiO_{2-x} is somewhat wider than the region of spectral photosensitivity of reduced photoelectrodes SrTiO_{3-x} and is shifted to the long wavelengths. The maximum of the photocurrent corresponds to the wavelengths $\lambda \cong 350$ and 323 nm for the photoelectrodes TiO_{2-x} and SrTiO_{3-x}, correspondingly.

For the partially reduced TiO_{2-x} photoelectrodes, the increase in temperature and time of the heat treatment does not essentially change a behavior of the spectral dependences of the photocurrent, though the photocurrent decreases a little. This is connected probably with some disturbance of the ordering of the TiO₂ crystal lattice. This is testify by the results of the X-ray phase analysis. The doping of TiO₂ with niobium somewhat narrows the range of the photoelectrodes' spectral photosensitivity ($\lambda \cong 300 \div 380$ nm in comparison with $\lambda \cong 300 \div 420$ nm for the partially reduced compositions), however, the maximum of the photocurrent displaces to the longer wavelengths and corresponds to the wavelength $\lambda \cong 373$ nm.

The region of the spectral photosensitivity for all investigated photoelectrodes made of SrTiO₃ covers the energy range from 3.2 to 4.1 eV. However, the position of the photocurrentmaximum depends on the type and concentration of doping impurity. The doping of SrTiO₃ with small concentrations of lanthanum or fluorine results in the displacement of the

*E-mail: karbeg@sci.am

photosensitivity maximum to longer wavelengths. The results of investigations of the spectral characteristics of the photoelectrodes made of fluorinated SrTiO₃ are shown in Fig.1.

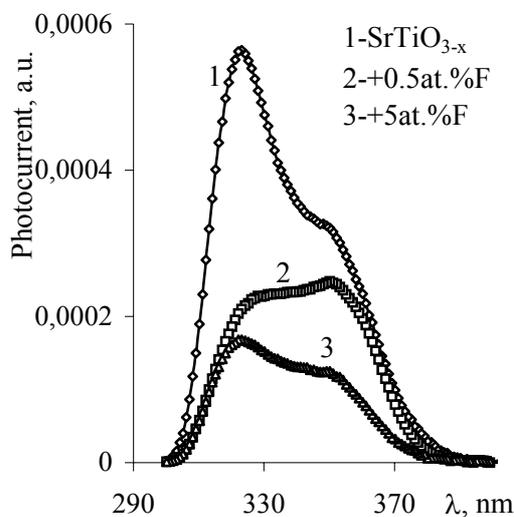
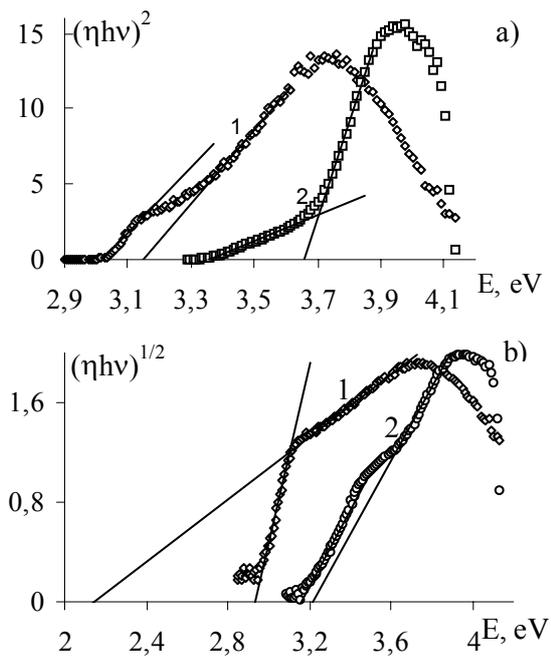


Fig.1.

The spectral distribution of the quantum yield was calculated on the base of photoelectrochemical measurements of the photocurrent spectral dependences. The maximum of the quantum yield does not coincide with the maximum of the photocurrent. The maximum of the quantum yield is shifted in comparison with the maximum of the photocurrent by ~ 0.15 eV to the higher energy photons for all investigated photoelectrodes.

The investigations of the character of interband phototransitions in the semiconductor near the edge of the fundamental absorption allow to determine that the main contribution to the photocurrent of synthesized photoelectrodes is given by two direct and two indirect optical transitions. The threshold photon energies corresponding to these transitions are calculated. The examples of such calculation are shown in Fig.2 for partially reduced photoelectrodes SrTiO_{3-x} (1) and TiO_{2-x} (2).

Fig.2.



Conclusion

The investigations of the influence of impurity-defective compositions on the spectral characteristics of ceramic photoelectrodes made of semiconductor oxides TiO₂ and SrTiO₃ modified by means of partial reduction, doped with impurities or fluorinated are carried out. The spectral distribution of the quantum yield is calculated and the character of the interband optical transitions near the edge of the fundamental absorption of the semiconductor photoelectrode is investigated. It is established that the photocurrent in investigated photoelectrodes is stipulated by two direct and two indirect optical transitions. This is connected with the complicated band structure of semiconductor oxides. The threshold energies of photons corresponding to these direct and indirect optical transitions are calculated. The displacement of the maximum of the quantum yield to the longer wavelengths takes place for the SrTiO₃ photoelectrodes at the low level of fluorination and doping with La and Y.

This work was carried out in the framework of ISTC project number A-322.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ TiO_2 И SrTiO_3

Саркисян А.Г.*, Шахназарян Г.Э., Арутюнян В.М., Аракелян В.М.,
Заргарян Е.Г., Бегоян К.Г., Тернер Дж.А.⁽¹⁾

Ереванский государственный университет,

А. Манукяна 1, Ереван, 375025 Республика Армения

⁽¹⁾Национальная лаборатория по возобновляемым источникам энергии,
1617 Коле Бульвар, Голден, Колорадо, 80401-3393, США

Введение

Уже несколько десятилетий ученые занимаются проблемой получения водорода фотоэлектрохимическим методом, который основан на реакции разложения воды на молекулярные водород и кислород под действием солнечного излучения. В качестве катализаторов этого процесса используются обладающие фотокаталитической активностью полупроводниковые окислы, эффективность действия которых определяется главным образом их областью спектральной фоточувствительности и квантовым выходом. Наиболее обнадеживающие результаты получены на фотоэлектродах из двуокиси титана TiO_2 (рутил) и титаната стронция SrTiO_3 . Чувствительность этих электродов только в ультрафиолетовой области солнечного спектра вследствие широкой запрещенной зоны ($\sim 3 - 3.2$ эВ) является главным ограничивающим фактором. Поэтому основное направление исследований фотоэлектродов на основе TiO_2 и SrTiO_3 связано с поиском возможностей улучшения их спектральных характеристик. В настоящей работе приведены результаты исследований спектральных зависимостей фототока и квантового выхода керамических фотоэлектродов на основе полупроводниковых окислов TiO_2 и SrTiO_3 , модифицированных путем их частичного восстановления, легирования или фторирования.

Результаты и обсуждение

Методом твердофазной реакции были получены легированные образцы TiO_2 , содержащие 1 ат.% Nb, и образцы SrTiO_3 , содержащие 0.1 и 0.3 ат.% La и 1 ат.% Y. Кроме этого синтезированы образцы фторированного SrTiO_3 (0.5 ÷ 5 ат.% F). Полупроводниковые фазы на основе TiO_2 и SrTiO_3 были получены также путем их частичного восстановления в среде инертного газа (гелий). Гомогенность синтезированных

образцов контролировалась методом рентгенофазового анализа. Синтезированные образцы имели при комнатной температуре удельное сопротивление ~ 10 Ом.см.

Исследовалось влияние режимов синтеза и легирующих примесей на спектральные характеристики изготовленных керамических фотоэлектродов. Измерения спектральных зависимостей фототока проводились в гомогенной фотоэлектрохимической ячейке, наполненной электролитом 1М КОН, с платиновым противоэлектродом при внешнем смещении +1.0 В относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Источником света служила ксеноновая лампа мощностью 150 Вт.

Фотокаталитическая активность всех исследованных фотоэлектродов на основе модифицированных окислов TiO_2 и SrTiO_3 ограничивалась длиной волны $\lambda < 430$ нм. Область спектральной фоточувствительности восстановленных фотоэлектродов TiO_{2-x} несколько шире области спектральной фоточувствительности восстановленных фотоэлектродов SrTiO_{3-x} и смещена в сторону длинных волн. Максимальная величина фототока наблюдается на длине волны $\lambda \cong 350$ и 323 нм для фотоэлектродов TiO_{2-x} и SrTiO_{3-x} , соответственно.

Для частично восстановленных фотоэлектродов TiO_{2-x} увеличение температуры и времени термообработки существенно не изменяет ход спектральной зависимости фототока, хотя и величина фототока несколько уменьшается. Это связано с некоторым нарушением упорядоченности кристаллической решетки, о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа. Легирование фотоэлектродов TiO_2 ниобием несколько сужает область их спектральной фоточувствительности ($\lambda \cong 300 \div 380$ нм по сравнению с $\lambda \cong 300 \div 420$ нм для частично восстановленных образцов), однако, положение максимума фототока смещается в

*E-mail: karbeg@sci.am

сторону длинных волн и соответствует длине волны $\lambda \cong 373$ нм.

Для всех электродов на основе SrTiO_3 фоточувствительность охватывает область энергий от 3.2 эВ до 4.1 эВ. Однако, положение максимума фототока зависит от типа и концентрации легирующего элемента. При малых концентрациях примесей La и F имеет место смещение максимума фоточувствительности в сторону длинных волн. Результаты исследований спектральных характеристик фторированных SrTiO_3 фотоэлектродов приведены на рис.1.

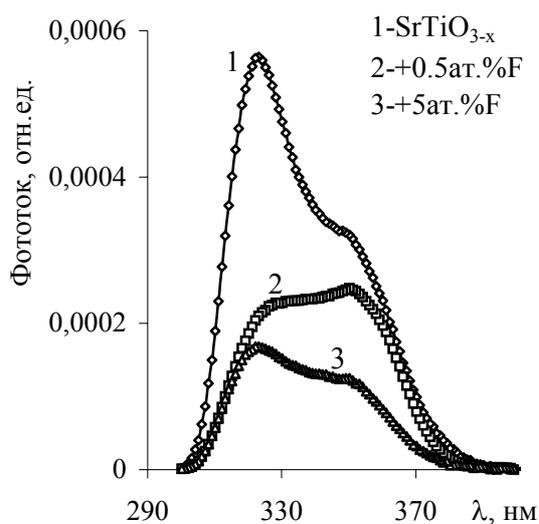


Рис. 1.

Используя результаты измерений спектральных зависимостей фототока, рассчитано спектральное распределение квантового выхода. Положение максимума квантового выхода не совпадает с положением максимума фототока. Для всех исследованных фотоэлектродов максимум квантового выхода смещен по сравнению с максимумом фототока на ~ 0.15 эВ в сторону фотонов с большей энергией.

Исследования характера межзонных фотопереходов в полупроводнике вблизи края полосы фундаментального поглощения позволили определить, что основной вклад в фототок синтезированных фотоэлектродов дают два прямых и два не прямых оптических перехода. Рассчитаны пороговые значения энергий фотонов, соответствующие этим оптическим переходам. На рис.2 представлены примеры проведенного расчета для частично восстановленных SrTiO_{3-x} (1) и TiO_{2-x} (2) фотоэлектродов.

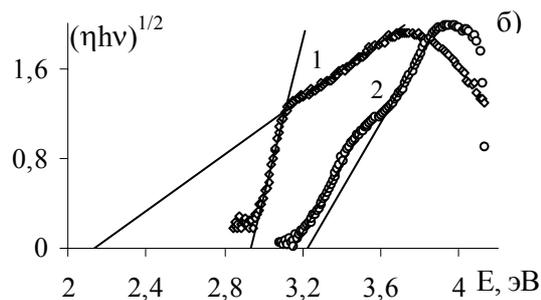
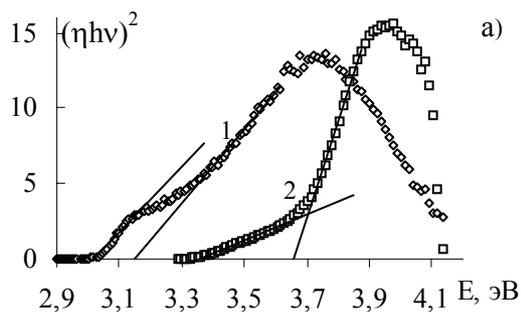


Рис. 2.

Выводы

Проведены исследования влияния примесно-дефектного состава на спектральные характеристики керамических фотоэлектродов на основе модифицированных путем легирования, частичного восстановления или фторирования полупроводниковых окислов TiO_2 и SrTiO_3 . Рассчитано спектральное распределение квантового выхода и исследован характер межзонных фотопереходов в полупроводнике вблизи края полосы фундаментального поглощения. Установлено, что фототок в исследуемых фотоэлектродах обусловлен двумя прямыми и двумя непрямыми оптическими переходами, что связано со сложной зонной структурой полупроводниковых окислов. Рассчитаны пороговые значения энергий фотонов, соответствующие прямым и непрямым оптическим переходам. Для фотоэлектродов SrTiO_3 при низком уровне фторирования и при легировании La и Y имеет место смещение положения максимума квантового выхода в сторону длинных волн.

Работа выполнена в рамках гранта А-322 МНТЦ.