## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.311.31/.322

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ ПОЛУПРОВОДНИК — ЭЛЕКТРОЛИТ

#### В. М. Арутюнян

(Ереванский государственный университет)

### СОДЕРЖАНИЕ

	~ ~ ~
1. Введение	255
2 Строение люйного электрического слоя образуемого на границе разлела	
2. Orpolation distance of the control of the control of the second of th	256
полупроводник — электролит	200
3. Энергетические состояния в электролите, их участие в кинетических процессах	260
4. Влияние несовершенства на реакции на поверхности	263
о Фотоэффекты на границе полупроводник — электролит	264
	268
о. люминесценция на границе полупроводник — электролит	200
7. Отражение и электроотражение света на границе полупроводник — электролит	212
8. Незакрепленные зоны на границе полупроводник — электролит	277
9. Инжекция горячих носителей заряла в электролит	278
10. Квантовые размерные эффекты в приповерхностном слое полупроволника	279
	280
	200
12. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых коллоидах	202
13. Классификация фотоэлектрохимических элементов	283
14. Полупроводниковые гетероэлектроды	285
15. Сложные электроды с нанесенным на полупроводник тонким слоем металла	287
16 Гетероэлектролы на основе неорганического и органического полупроволников	287
	288
	100
Список литературы	200

1. Введение. В последние 15 лет возникла и сформировалась новая область электрохимической физики<sup>\*</sup>) — фотоэлектрохимия полупроводников, которая развивалась на базе представлений, идей и экспериментальных методов, предложенных не только в физической химии, химической физике, но и в первую очередь в физике твердого тела и полупроводников, физике поверхности, полупроводниковой микроэлектронике и материаловедении.

В настоящее время фотоэлектрохимия полупроводников охватывает большой круг пограничных проблем, бурно развивается, стимулирует создание и исследование новых материалов, сулит интересные применения в различных, порой неожиданных сферах современной техники, в том числе в электронике, энергетике, системах контроля. Совершенствование источников излучения позволяет, например, использовать лазеры для получения топологии на поверхности полупроводников, погружаемых в электролит, и успешно конкурировать с известными методами при записи голограмм. Энергетический кризис 70-х годов стимулировал исследования по созданию фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии различных типов на основе полупроводниковых фотоэлектродов. Можно привести и другие примеры использования достижений фотоэлектрохимии полупроводников. С этими применениями, а также с основами указанной новой области науки можно познакомиться, например, по монографиям [1, 2] и обзору [3], в которых использова-

<sup>\*)</sup> Международное электрохимическое общество сейчас рекомендует этот термин.

на литература, опубликованная до конца 1980 г. В [4—7] нашли отражение достижения более позднего времени. В [8] приведена библиография работ в этой области за период 1975—1983 гг. В [9], как это часто случается, не в полной мере отражены работы советских авторов; этот пробел в значительной степени может быть восполнен списками литературы в [2,4—6] и при ознакомлении с материалами всесоюзных конференций по фотокаталитическому преобразованию солнечной энергии, состоявшихся в Новосибирске (1983 г.) и Ленинграде (1987 г.), а также конференции по возобновляемым источникам энергии, прошедшей в 1985 г. в Ереване [9—11].

2. Строение двойного электрического слоя, образуемого на границе раздела полупроводник—электролит. Граница раздела полупроводник—электролит (ГРПЭ) по сравнению с контактом между двумя различными полупроводниками является более сложной системой. Различный характер проводимости (электронной и ионной) и различные агрегатные состояния контактирующих на этой границе компонентов (твердое тело, электролит) вносят специфику в физические и физико-химические свойства межфазной границы, хотя здесь с успехом можно провести и ряд аналогий с полупроводниковыми гетеро- и p—n-переходами и возникающими на границе раздела полупроводник — металл барьерами Шоттки.

Термодинамический анализ процессов на ГРПЭ, основывающийся на общеизвестных физических предпосылках и принципах, позволяет понять и описать различные ионные и электронные обменные процессы в обеих фазах и на их границе. Как обычно, электрохимический потенциал (уровень Ферми) одинаков во всех частях системы, если последняя находится в равновесии. При изменении в пространстве уровня Ферми в системе возникнут неравновесные токи.

Отсчет («привязка») электрохимических потенциалов в обеих фазах осуществляется относительно уровня вакуума. В такой системе отсчета энергии сродства к электрону и дырке и значения уровня Ферми в полупроводнике имеют отрицательные значения относительно уровня вакуума. Вместе с тем известно, что потенциал нормального водородного электрода \*), равновесие на границе которого устанавливается благодаря протеканию реакции

$$\mathbf{H}^* + \mathbf{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \mathbf{H}_2, \tag{2.1}$$

в условиях давления газообразного водорода над электролитом 1 атм и активности ионов H<sup>+</sup> в электролите 1 моль/л, расположен на 4,44 В ниже уровня вакуума. Величина любого потенциала в электрохимической ячейке определяется путем сравнения с потенциалом нормального водородного электрода или других стандартных электродов, называемых поэтому электродами сравнения. В качестве последних используются насыщенные каломельные или хлорсеребряные электроды, потенциалы которых относительно нормального водородного электрода равны 0,24 и 0,22 В соответственно.

При помещении полупроводника в жидкий электролит термодинамическое равновесие, как обычно, достигается за счет протекания на границе раздела различных электронных и ионных обменных процессов. Электрические заряды противоположного знака — электроны, дырки, ионы — будут скапливаться по обе стороны ГРПЭ, создавая электрическое поле. Скопление на ней заряда образует двойной электрический слой, возникает некоторая разность потенциалов, называемая гальвани-потенциалом, компенсирующая разность химических потенциалов двух контактирующих фаз \*\*). Электро-

<sup>\*)</sup> В введенной в электрохимии шкале потенциалов потенциал нормального водородного электрода выбран в качестве нулевого, т. е.  $U_{\rm HB\partial}=-4,44~{\rm B.}$ 

<sup>\*\*)</sup> См. на с. 257.

дный потенциал представляет собой сумму гальвани-потенциала, омических потерь в объеме полупроводника, возможных контактных разностей потенциалов в нем \*). Для уменьшения внутреннего сопротивления используются насыщенные растворы электролитов с концентрацией ионов порядка  $10^{21}$  см<sup>-3</sup> (1 М-растворы).

В условиях очень малых концентраций поверхностных состояний на ГРПЭ структура двойного слоя на ней имеет вид, показанный на рис. 1.



Рис. 1. Схема строения двойного электрического слоя на ГРПЭ

Уход электронов полупроводника в электролит приводит к формированию в приповерхностном слое полупроводника области пространственного заряда, заряженной положительно. Этот заряд компенсируется по другую сторону ГРПЭ отрицательными ионами, имеющимися в электролите (рис. 1, *б*). Непосредственно примыкающий к ГРПЭ плотный слой ионов называют слоем



Рис. 2. Распределение потенциала на ГРПЭ в равновесии (а) и в условиях поляризации (б) [12]

Гельмгольца, толщина его определяется размером практически неподвижных «притянутых» к ГРПЭ ионов (порядка нескольких Å). Со стороны электролита к слою Гельмгольца примыкает область пространственного заряда электролита, называемая слоем Гуи — Чэпмена. Этот слой реально формируется только в электролите с малой концентрацией ионов, для одномолярного (1 М) раствора его толщина равна примерно 1 Å.

Таким образом, двойной электрический слой на ГРПЭ состоит из трех областей: области пространственного заряда полупроводника, слоя Гельмгольца и области пространственного заряда электролита. Соответственно полный скачок потенциала на межфазной границе есть сумма падений потенциала в указанных трех областях (рис. 2, *a*).

<sup>\*)</sup> В отличие от контактной разности потенциалов гальвани-потенциал не может быть непосредственно измерен, поскольку речь идет о разности потенциалов между точками в разных фазах.

В формирование двойного слоя вносят вклад также диполи, образующиеся у ГРПЭ — дипольные моменты из-за образования полярных связей между поверхностью полупроводника и адатомами и ориентированной адсорбции молекул растворителя, а также момент, связанный с распределением на поверхности полупроводника электронной плотности. Последний дипольный момент существует на поверхности твердого тела даже с вакуумом. Указанные диполи не сказываются на заряде электрода, но дают некоторый дополнительный скачок потенциала, весьма чувствительный к качеству обработки поверхности полупроводника и составу окружающей среды. Этот дополнительный скачок потенциала обычно включается в величину скачка потенциала в слое Гельмгольца  $\phi_{\rm H}$ .

Вновь обратим внимание на разницу в направлении осей потенциалов, используемых в физике полупроводников и электрохимии. В электрохимии за нуль потенциала принимается потенциал электрода сравнения, совпадающий с точностью до константы с потенциалом в глубине раствора  $U(-\infty)$ . В физике полупроводников потенциал принимается равным нулю в глубине полупроводника (на  $+\infty$ ). Поэтому при расчете гальвани-потенциала при подаче некоторого электрического смещения (поляризации) электрода изменение  $\Delta \phi_{\Gamma}$  равно (рис. 2, $\delta$ )

$$\Delta \varphi_{\mathbf{r}} = \Delta \varphi_{\vartheta} + \Delta \varphi_{\mathbf{H}} - \Delta \varphi_{\mathbf{n}}. \tag{2.2}$$

В идеальном случае  $\Delta \phi_{\mathbf{H}}$  близко к нулю.

В случае, когда  $\varphi_{\pi} = 0$ , потенциал электрода  $\varphi$ , измеряемый относительно электрода сравнения, называется потенциалом плоских зон  $\varphi_{\pi3}$ . При этом потенциал на поверхности полупроводника совпадает со значением потенциала в глубине полупроводника. Если  $\varphi_{\pi} > 0$ , его энергетические зоны изгибаются вниз, если  $\varphi_{\pi} < 0$  — вверх. В полупроводнике п-типа обогащенный основными носителями заряда слой у поверхности образуется при  $\varphi_{\pi} > 0$ , в полупроводнике р-типа — при  $\varphi_{\pi} < 0$ . Обедненный и инверсионный слои возможны при обратных неравенствах. Ниже для определенности будем рассматривать случай полупроводника п-типа, в котором при его погружении в электролит вблизи поверхности образуется обедненный слой за счет неподвижных ионизированных донорных центров (слой Мотта — Шоттки).

Как известно, плотность ферми-газа (в частности, электронов) связана с электрохимическим потенциалом µ формулой [13]

$$n = \frac{2}{\hbar^3} \left(\frac{m_n^* kT}{2\pi}\right)^{3/2} F_{1/2} \left(\frac{\mu}{kT}\right), \qquad (2.3)$$

где

$$F_{1/2}\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\xi^{1/2} d\xi}{\exp\left[\xi - (\mu/kT)\right] + 1}, \quad \xi = \frac{\mathscr{E} - \mathscr{E}_c}{kT},$$

 $m_n^*$  — эффективная масса электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура, e — заряд электрона,  $\mathscr{E}$  — энергия,  $\mathscr{E}_c$  — энергия, соответствующая дну зону проводимости. Интеграл Ферми  $F_{1/2}$  в явном виде не вычисляется. Чаще всего используются его следующие асимптотики:

$$F_{1/2}\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \exp\frac{\mu}{kT}, \qquad \frac{\mu}{kT} \leqslant 0,$$
 (2.4a)

$$= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^{3/2}, \quad \frac{\mu}{kT} > 1,3.$$

$$(2.46)$$

Ниже обсуждены решения уравнения Больцмана для этих двух асимптотик. Воспользовавшись (2.46) для случая вырожденного полупроводника n-типа, найдем распределение потенциала из уравнения Больцмана

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_{II}} \left[ N_\mathrm{D} - N_\mathrm{A} - \frac{4n_0}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{e\varphi}{kT}\right)^{3/2} \right]; \qquad (2.5)$$

258

здесь  $N_{\rm D}$  — концентрация доноров,  $N_{\rm A}$  — концентрация акцепторов,  $n_0$  — тепловая концентрация электронов. Доноры и акцепторы считаются полностью ионизированными. Выбрав за нуль отсчета потенциал в глубине полупроводника, (2.5) можно свести к дифференциальному уравнению для функции Вейерштрасса. При ограничении первым членом ряда этой функции получим следующее выражение для потенциала:

$$\varphi = \frac{\varphi_{\Pi}}{[1 + (x/L^*)]^4}, \qquad (2.6)$$

где

$$L^* = 5,156 \,\frac{L_{\rm D}}{(Y^*)^{1/4}} \,, \tag{2.7}$$

$$L_{\rm D} = \left(\frac{kT\varepsilon_0\varepsilon_{\rm T}}{e^2n_0}\right)^{1/2}, \quad Y^* = \frac{e\varphi_{\rm T}}{kT}; \tag{2.8}$$

 $L_{\rm D}$  — дебаевская длина экранирования. Из (2.6) следует, что потенциал спадает в глубь вырожденного полупроводника по неэкспоненциальному закону.

Распределение потенциала ф для случая (2.4а) определяется из решения самосогласованного уравнения Пуассона — Больцмана

$$\frac{\mathrm{d}^2 \varphi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\Pi}} \left[ p_0 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) - n_0 \exp\frac{e\varphi}{kT} + N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}} \right]; \qquad (2.9)$$

*p*<sub>0</sub> — тепловая концентрация дырок.

Первый интеграл уравнения (2.9) вычисляется точно — выражение для напряженности электрического поля на поверхности полупроводника  $E_n$  записывается в виде

$$E_{\pi} = \pm \frac{kT}{eL_{\rm D}^i} F\left(Y^*, \lambda^*\right), \qquad (2.10)$$

где

$$L_{\mathrm{D}}^{i} = \left(\frac{\varepsilon_{0}\varepsilon_{n}kT}{2e^{2}n_{i}}\right)^{1/2}, \quad \lambda^{*} = \left(\frac{p_{0}}{n_{0}}\right)^{1/2}.$$

Функция  $F(Y^*, \lambda^*)$ , равная

$$F(Y^*, \lambda^*) = \{\lambda^* [\exp(-Y^*) - 1] + (\lambda^*)^{-1} (\exp Y^* - 1) + [\lambda^* - (\lambda^*)^{-1}] Y^* \}^{1/2},$$
(2.10')

протабулирована в [13]; ее графики приведены в [14, 15]. Полный заряд единицы поверхности полупроводника  $Q_n$  равен

$$Q_{\rm n} = \mp \frac{kT\varepsilon_0\varepsilon_{\rm n}}{eL_{\rm D}^{\rm i}} F(Y^*, \lambda^*), \qquad (2.11)$$

откуда дифференциальная емкость области пространственного заряда в полупроводнике, отнесенная к единице площади ГРПЭ, равна

$$C_{\pi} = \frac{\varepsilon_{0}\varepsilon_{\pi}}{2L_{D}^{i}F(Y^{*}, \lambda^{*})} |(\lambda^{*})^{-1} (\exp Y^{*} - 1)^{-1} - \lambda^{*} [\exp(-Y^{*}) - 1]|.$$
(2.12)

В случае обедненного слоя ( $N_{\rm D} \gg n_{\rm i}, N_{\rm A}; n_0 \approx N_{\rm D}; p_0 \ll N_{\rm D}$ ) в области  $0 \leqslant x \leqslant W$ 

$$\varphi(x) = -\frac{eN_{\rm D}}{2\varepsilon_0\varepsilon_{\rm m}} (x - W)^2.$$
(2.13)

Толщина области пространственного заряда равна

$$W = \left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{\pi} |\varphi_{\pi}|}{eN_{\rm D}}\right)^{1/2} = L_{\rm D} (2Y^*)^{1/2}$$
(2.14)

и пропорциональна дебаевской длине  $L_{\rm d}$ . Выражение для емкости принимает вид

$$C_{\pi}^{-2}(c_{M^{4}}/\Phi^{2}) = \frac{2L_{D}}{\varepsilon_{0}^{2}\varepsilon_{\pi}^{2}} \left(|Y^{*}| - 1\right) = \frac{1.41 \cdot 10^{32}}{\varepsilon_{\pi}N_{D}} \left(\varphi - \varphi_{\pi 3} - \frac{kT}{e}\right).$$
(2.15)

Эта зависимость называется законом Мотта — Шоттки. Согласно (2.15)  $C_{n}^{-2} \rightarrow 0$  при  $\varphi_{n} = 0$ , т.е. путем экстраполяции полученных на эксперименте кривых (рис. 3) из измерений емкости можно получить потенциал плоских зон  $\varphi_{n3}$ . Из рис. 3 следует, что  $\varphi_{n3}$  для полупроводников n- и p-типа различны.

Распределение потенциала в области пространственного заряда в электролите определяется из самосогласованного уравнения

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{2ec_0}{\epsilon_0\epsilon_0} \operatorname{sh} \frac{-\varphi(x) - \varphi_0}{kT} , \qquad (2.16)$$

которое в отличие от (2.9) решается точно. Напряженность электрического поля  $E_3$  на границе диффузного слоя в электролите с слоем Гельмгольца (плотным слоем) равна

$$F_{\vartheta} = \left(\frac{8c_0kT}{\varepsilon_0\varepsilon_0}\right)^{1/2} \operatorname{sh} \frac{e\psi'}{2kT}.$$
(2.17)

В (2.16) и (2.17)  $c_0$  — объемная концентрация ионов в глубине раствора,  $\varepsilon_0 \varepsilon_0 -$ диэлектрическая постоянная электролита,  $\phi_0$  — значение потенциала в глубине электролита.  $\Psi'$  — значение потенциала на внешней плоскости



Рис. 3. Наклон Мотта — Шоттки для GaP в 0,1-н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [12]

слоя Гельмгольца, отсчитанное от потенциала в глубине электролита. Для электролита, содержащего многозарядные ионы, выражение для  $E_3$  усложняется (см., например, (3.36) в [2]).

Дифференциальная емкость ГРПЭ представляет собой в простейшем случае последовательное соединение емкостей  $C_n$ ,  $C_n$  и  $C_s$ .

## 3. Энергетические состояния в электролите, их участие в кинетических процессах. Ионы в электролите могут находиться в восстановленном (reduced) или окисленном (oxidized)

состояниях. Переход из одного состояния в другое осуществляется с участием электрона и описывается реакцией

 $[Ox] + se \rightleftharpoons [Red],$ 

где s — число электронов, участвующих в ней. Ионы одного и того же металла, находящиеся в двух различных зарядовых состояниях (например, ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ), могут составить окислительно-восстановительную (редокс) систему в электролите, через которую может осуществляться перенос электронов из электролита в полупроводник и обратно.

В отличие от твердых кристаллических тел, где энергетические состояния (уровни) определяются однозначно (например, положение какого-нибудь примесного центра, дна зоны проводимости, потолка валентной зоны), в жидких средах из-за взаимодействия электронов и ионов с их окружением можно говорить лишь о средних значениях их характерных энергий, так как ионы и молекулы взаимодействуют с окружающей средой — полярной жидкостью. Флуктуации взаимодействий вызывают смещения энергетического уровня в сторону больших и меньших значений от наиболее вероятного значения.

Положение энергетических уровней редокс-пары в электролите определяется энергией ионизации восстановленных состояний и электронным сродством окисленных. Флуктуации энергетических состояний, усредненные по времени, дают для каждого компонента редокс-пары гауссовское распределение энергии уровня вблизи среднего характерного значения, если коле-

260

бания сольватированной оболочки носят гармонический характер. Распределение характеризуется так называемой энергией реориентации (реорганизации)  $\lambda_{\rm R}$ . Считается, что в процессе быстрого перехода электрона сольватная оболочка остается неизменной. Согласно принципу Франка — Кондона характерные времена электронных переходов порядка  $10^{-15}$  с. Система ион — окружающая частица жидкого электролита является системой из более «тяжелых» составляющих, чем электрон. Она не успевает проследить за его движением, обмен энергией между ними за такое короткое время электронного перехода не имеет места. Согласно принципу Франка — Кондона этот переход не сопровождается какими-либо изменениями в энергии ( $\mathcal{E} = \mathcal{E}'$ ),



Рис. 4. Энергетические состояния в равновесии для различных концентраций [12]

в том числе излучением или поглощением квантов света (т.е. переход безызлучательный), взаимодействием с колебательными модами, плазмонами и т.д. В дальнейшем сольватная оболочка перестраивается. Для осуществления этого требуется как раз энергия  $\lambda_{\rm R}$ , пропорциональная величине  $a^{-1}$  ( $\epsilon_{\rm OHT}^{-1} - \epsilon_{\rm CT}^{-1}$ ), где a — радиус иона,  $\epsilon_{\rm OHT}$  — оптическая, а  $\epsilon_{\rm CT}$  — статическая диэлектрическая проницаемость электролита.

Значение  $\lambda_{\rm R}$  составляет доли или даже единицы эВ, поэтому в ряде случаев энергетические уровни редокс-пары могут «входить» не только в область энергий, соответствующих запрещенной зоне полупроводника, но и находиться выше дна зоны проводимости или ниже потолка валентной зоны полупроводника (рис. 4). Гауссовское распределение энергетических уровней в электролите имеет полуширину, равную 2 ( $\lambda_{\rm R} k T$ )<sup>1/2</sup>. Отметим, что значения  $\lambda_{\rm R}$  различны в объеме электролита и у ГРПЭ. В последнем случае при межфазовом переносе заряда перестройка имеет место в полупространстве, занимаемом электролитом, а в растворе — во всем окружающем пространстве. В этом причина различной величины  $\lambda_{\rm R}$  при гетерогенных и гомогенных реакциях.

Уровень Ферми (электрохимический потенциал) редокс-пары  $F_{\mathbf{R}}$  согласно уравнению Нернста равен

$$F_{\rm R} = F_{\rm R}^0 + kT \ln \frac{c_{\rm ox}}{c_{\rm red}} , \qquad (3.1)$$

где  $c_{ox}$  и  $c_{red}$  — концентрация окисленной и восстановленной составляющих редокс-пары в электролите. В условиях  $c_{ox} = c_{red}$  уровень Ферми  $F_{\rm R} = F_{\rm R}^{0}$  располагается посредине между наиболее вероятными энергетическими уровнями для окислительного и восстановленного состояний иона. На рис. 4, б, в схематически показаны случаи расположения уровня Ферми редокс-пары  $F_{\rm R}$  при  $c_{\rm ox} \neq c_{\rm red}$ .

Заметим, что некоторые из принятых выше допущений могут в принципе и не выполняться. Требуется более общий, микроскопический подход к созданию теории электронных состояний и переходов в электролите. Очень интересным является альтернативный подход, развиваемый Д. Бокрисом и К. Кханом [16].

С изменением pH электролита энергетические положения зон полупроводника и редокс-пар сдвигаются со скоростью 59 мэВ/pH (сдвиг Нернста), что связано с увеличением адсорбции гидроксильных групп с увеличением pH. На рис. 2 в [5] показано расположение зон полупроводников, помещенных в водные электролиты. Очевидны самые различные варианты расположения краев зон полупроводников и энергии редокс-пар относительно друг друга, что предопределяет, в свою очередь, кинетические процессы на каждой конкретной ГРПЭ. Эти энергетические процессы — гетерогенные



Рис. 5. Вольт-амперная характеристика электродов из GaAs в 1-н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сплошная линия — характеристика в темноте, штрихпунктирная — при освещении [12]

химические реакции, сопровождающиеся переносом электрического заряда через ГРПЭ. Энергетические процессы, в частности, скорость переноса заряда из полупроводника в электролит и обратно, существенно зависят от разности электрических потенциалов между этими двумя фазами. Поэтому в отличие от обычной химической кинетики наряду с концентрацией, температурой и другими кинетическими переменными большую роль играет независимая переменная — потенциал на электроде.

Типичная вольт-амперная характеристика ГРПЭ показана на рис. 5 для случая GaAs n- и p-типа в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сплошные линии — темновая характеристика, пунктир — характеристика в условиях освещения ГРПЭ. Феноменологическому описанию электродных реакций, расчету токов электронного переноса через ГРПЭ и ее вольт-амперной характеристики посвящено много работ (см., например, [2, 4, 5]). Изучены не только случаи, когда имеют место прямые электронные переходы между уровнями в зоне проводимости или валентной зоне и флуктуирующими электронными уровнями в электролите, но и процессы, протекающие другими путями — квантовомеханического туннелирования носителей заряда через тонкую область пространственного заряда полупроводника, переноса через поверхностные состояния на ГРПЭ и др. Редкое многообразие возможных вариантов не позволяет считать, что все принципиальные вопросы электрохимической кинетики решены. Эта проблема значительно усложняется при необходимости учета участия обеих разрешенных зон полупроводника в электронной реакции, при проведении расчетов процессов, сопровождаемых фотовозбуждением полупроводника и реагентов в электролите и двойной инжекцией носителей заряда из сенсибилизаторов в полупроводник или эмиссией горячих электронов из полупроводника в электролит. Особое внимание уделяется кинетике реакций, приводящих к изменению состава поверхностного слоя полупроводника, его растворению, коррозии (в том числе фотокоррозии). Устойчивость различных полупроводников к коррозии и фотокоррозии изучена во многих работах. В

рамках настоящего обзора мы не будем останавливаться на этих вопросах (см., например, [1-5, 17]).

На рис. 5 приведена вольт-амперная характеристика при малых токах, протекающих через ГРПЭ. В условиях приложения сильных анодных смещений напряжение на слое Гельмгольца увеличивается, значительное напряжение падает также на слой пространственного заряда, что приводит к резкому увеличению вероятности осуществления в нем явления ударной ионизации [18—19]. Наблюдается участок быстрого роста фототока и последующий участок насыщения. Как на световой, так и на темновой вольт-амперной характеристиках наблюдаются гистерезисы. Отношение значений фототока на участке резкого роста к значению до наступления ударной ионизации приблизительно дает значение коэффициента умножения. При  $V \sim 2-3$  В в приповерхностных слоях ZnO и TiO<sub>2</sub> имеет место ударная ионизация. Еще более быстрый рост тока при  $V \ge 7$  В обусловлен, видимо, зинеровским пробоем. В итоге число ионизации достигает насыщения, сопротивление слоя объемного заряда резко падает [18, 19].

**4.** Влияние несовершенства на реакции на поверхности. На ГРПЭ из-за обрыва периодического потенциала кристалла на поверхности ненасыщенных электронных связей, структурных дефектов и т.п. возникают поверхностные состояния [20, 21], которые точнее называть межфазными электронными. Они оказывают существенное влияние на процессы, имеющие место на ГРПЭ.

Электроны и дырки захватываются на поверхностные состояния, образуя поверхностный электрический заряд, индуцирующий в объеме полупроводника противоположный по знаку заряд. Кроме того, они оказывают существенную роль на кинетику электронных процессов, протекающих на ГРПЭ, поскольку могут выступать в качестве дополнительных рекомбинационных центров, уровней прилипания, промежуточных центров в процессе переноса заряда через межфазную границу. Поэтому на протекании тока через ГРПЭ и различные неравновесные процессы (в том числе рассмотренные ниже фотопроцессы) часто сильно сказывается существование на ГРПЭ таких состояний. Реально на поверхности полупроводника их концентрация может достичь 10<sup>14</sup>—10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>. Они могут быть «быстрыми» и «медленными» с точки зрения релаксации заряда, причем процессы, определяющие характерные времена релаксации, являются самыми различными — начиная с взаимодействия с фононами и электронами твердого тела и кончая диффузией через окисные пленки на полупроводнике. Поэтому чаще всего наблюдается несколько времен релаксации. Статистика поверхностной рекомбинации хорошо разработана. Окисление электрода при его растворении в электролите, как известно, называют коррозией. Коррозия полупроводников, как правило, усиливается при освещении электрода из-за генерации большого количества неосновных носителей заряда. Реакции на поверхности полупроводника могут быть самыми различными, им уделено большое внимание в литературе (см., например, [1-5]). В рамках настоящего обзора на вопросах окисления и растворения электрода мы останавливаться не будем, тем более что для описания коррозийного процесса на ГРПЭ можно провести аналогию с процессом поверхностной рекомбинации и показать роль поверхностных состояний в предотвращении фотокоррозии полупроводников [1-5, 17]. Большую роль играют поверхностные состояния в гетерогенном катализе — подробно этот вопрос изучен в [21].

Наиболее распространенным методом определения концентрации поверхностных состояний на ГРПЭ является измерение ее дифференциальной емкости  $C_{SS}$  [2, 22]. Затем с учетом эквивалентной схемы, описывающей ГРПЭ, вычисляется концентрация поверхностных состояний  $N_{SS}$ . В определенных условиях  $C_{SS}$  может оказаться больше  $C_n$  или сравнимой с емкостью слоя Гельмгольца. Значительная концентрация  $N_{SS}$  может привести к перераспределению потенциала на различных слоях ГРПЭ. 5. Фотоэффекты на границе полупроводник—электролит. Вкратце рассмотрим явления, имеющие место при освещении ГРПЭ в условиях незначительного поглощения излучения в электролите. В условиях освещения квантами с энергиями, превышающими ширину запрещенной зоны полупроводника (область собственного фундаментального поглощения полупроводника), в нем генерируются электронно-дырочные пары. Глубина поглощения света в полупроводнике, по порядку величины равная  $1/\alpha$ , где  $\alpha(\omega)$  — коэффициент поглощения, варьируется, как обычно, в зависимости от длины волны излучения  $\lambda$ . Фотогенерация носителей заряда в приповерхностной области полупроводника радикально может изменить скорость и характер протекающих на ГРПЭ физических и химических процессов.

В области пространственного заряда электронно-дырочные пары разделяются — в полупроводнике п-типа дырки переносятся электрическим полем к поверхности электрода, электроны выталкиваются в глубь полупроводника. В предположенпи, что темновой ток равен нулю, Гэртнер [23] для абсолютной величины фототока  $I_{\phi}$  получил следующее выражение:

$$J_{\Phi} = e I_0 \left[ 1 - \frac{\exp\left(-\alpha W\right)}{1 + \alpha L_p} \right].$$
(5.1)

Скорость генерации электронно-дырочных пар g(x) равнялась  $I_0 \alpha \exp(-\alpha x)$ . В (5.1)  $L_p$  — диффузионная длина дырок,  $I_0$  — фотонный поток. Если  $(\alpha)^{-1} \gg W$ ,  $L_p$ , то согласно (5.1) фототок пропорционален  $\alpha (W + L_p)$ , если же  $(\alpha)^{-1} \ll W$ , он равен максимально возможному значению  $eI_0$ , т.е. все генерированные светом дырки дают вклад в фототок. Более строгий анализ проведен в ряде работ различными методами (см., например, [2]).

Потенциал электрода при освещении  $\phi$  изменяется от темнового значения  $\phi_{\tau}$  на величину  $\phi_c$ , равную при ряде упрощающих расчеты предположений

$$\varphi_{\rm c} = -\frac{kT}{e} \ln\left(1 + \xi I_0\right),\tag{5.2}$$

где

$$\xi = \frac{\alpha L_{\rm p}}{1 + \alpha L_{\rm p}} \left( \frac{D_{\rm \pi} N_{\rm D}}{\Lambda^0} + \frac{D_{\rm p} p_0}{L_{\rm p}} \right)^{-1},$$

$$\Lambda^0 = \sqrt{2} L_{\rm D} \int_{0}^{|Y_0^*|^{1/2}} \exp(z^2) \,\mathrm{d}z;$$
(5.3)

Y<sup>\*</sup><sub>0</sub> — значение Y<sup>\*</sup> при равновесном потенциале.

Из (5.2) следует, что в рассматриваемой упрощенной ситуации в слое объемного заряда в отсутствие поверхностной рекомбинации фотопотенциал имеет отрицательные значения. Это означает, что при освещении полупроводника n-типа величина скачка потенциала в слое уменьшается и зоны разгибаются. В случае полупроводника p-типа зоны также разгибаются при освещении и фотопотенциал положителен. Линейный рост абсолютной величины фотопотенциала с освещением, как это следует из формулы (5.2), имеет место при  $\xi \ll I_0^{-1}$ . С дальнейшим увеличением потока фотонов зависимость становится слабой (логарифмической).

Если  $\alpha L_p$  и  $\alpha W$  значительно меньше 1, то из (5.1), разлагая экспоненту в ряд, получим

$$\varphi - \varphi_{\pi 3} = \frac{N_{\rm D}}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{\pi} e} \left(\frac{J_{\phi}}{\alpha I_0}\right)^2. \tag{5.4}$$

Экстраполяция зависимости  $J_{\Phi}^2$  от  $\varphi$ , как и зависимости Мотта — Шоттки, до пересечения с осью потенциалов позволяет определить потенциал плоских

264

зон. Эта методика широко используется при анализе полученных для различных материалов экспериментальных данных. Значения  $\varphi_{n3}$ для ряда окисных полупроводников приведены, например, в [4,5]. Из (5.1) нетрудно также получить следующее выражение для квантового выхода:

$$\eta = A_{\rm n} \left(\hbar\omega - E_{\rm g}\right)^{n/2} \left[ L_{\rm p} + \left( \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{\rm \pi} |\varphi_{\rm \pi}|}{eN_{\rm D}} \right)^{1/2} \right], \qquad (5.5)$$

откуда можно установить характер межзонных фотопереходов в полупроводнике вблизи края полосы фундаментального поглощения — для прямых переходов n = 1, для непрямых — n = 4 [24, 25], причем величина  $A_n$  зависит от таких переходов.

Значительный интерес вызывают исследования фотоэффектов на ГРПЭ при ее освещении квантами с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны полупроводника. Это — области примесного и экситонного поглощения.



Рис. 6. Спектральные характеристики фототока поликристаллического TiO<sub>2</sub> легированного: *a* – Al (1), Cr (2), Mn (3) и V (4), *δ* – Cr в концентрациях (ат. %) 0 (1), 0,1 (2), 1,0 (3) и 2,5 (4)

Ниже на примере исследований, проведенных в ЕГУ на TiO<sub>2</sub>и ZnO [26—32], показаны некоторые особенности спектров фототока ГРПЭ и явления фотопроводимости в таких объектах. Ссылки на более ранние работы, выполненные в ЕГУ, материалы из которых использованы ниже, приведены в [4, 5]. Некоторые из этих работ доложены на конференциях [9—11].

На рис. 6 приведены спектры фототока ТіО, в примесной части спектра. Формирование длинноволновой фоточувствительности вряд ли можно объяснить в рамках общепринятого механизма — туннелирования связанных дырок с акцепторных уровней к поверхности, поскольку  $\alpha < 10^4$  и пары генерируются сравнительно далеко от поверхности. Примесные акцепторные уровни создают определенную плотность поверхностных состояний. Поглощая квант света с энергией  $hv < E_{s}$ , электроны с поверхностных уровней переходят в зону проводимости, где в условиях сильного электрического поля, образующегося в области пространственного заряда, туннелируют в объем (в глубь) полупроводника. Такие же результаты получены нами методом фотоакустической спектроскопии [29]. Самая широкая область примесной фоточувствительности имеет место в случае  ${\rm TiO}_2$  (V). Атомам ванадия соответствуют уровни, лежащие ниже E<sub>c</sub> на 2,1 эВ. Проведенные в [30] исследования спектров катодолюминесценции этих образцов свидетельствуют о том, что образуются сложные комплексы ванадия с собственными дефектами решетки  $\text{TiO}_2$ , в частности  $V_0^{-2}$ . Из рис. 6,  $\delta$ , где приведены спектральные зависимости фототока нелегированного рутила и  $TiO_2$  (Cr ) в различных концентрациях (0,1–2,5 ат. %), следует, что значение фототока в примесной области линейно растет с увеличением концентрации хрома. Из экспраполяции длинноволнового края фототока можно оценить значения энергии активации акцепторных уровней. Такая зависимость от концентрации, а также ширина полосы фототока дают основание полагать, что оптические переходы имеют место не с отдельного уровня (или с нескольких). Скорее всего, мы имеем дело с образовавшейся на поверхности примесной подзоной.

Сравнение спектральных зависимостей фотопроводимости и фототока границы раздела TiO<sub>2</sub> — электролит показало, что первый спектр сдвинут





Рис. 7. Спектры фотопроводимости поликристаллического znO с  $N_D - N_A$  (см<sup>-3</sup>)  $\approx 10^{17}$  (1) и  $10^{18}$  (2). T (K) = 78 (1, 2), 170 (3) и 300 (4)



относительно второго в более коротковолновую сторону. Это следствие образования на ГРПЭ в приповерхностном слое области сильного электрического поля (  $\sim 10^5$  B/cm). Оно может резко ослабить роль поверхностной рекомбинации и одновременно увеличить долю участвующих в процессах носителей заряда, генерированных в глубине полупроводника. Изменением коротковолновой части можно управлять введением различных примесей.

Спектральные зависимости фотопроводимости были получены в температурном диапазоне 77 — 300 К (рис. 7). Наблюдался резкий провал фоточувствительности, положение минимума которой сдвинуто в длинноволновую сторону по отношению к линии объемного экситона — на 50 мэВ для образца 1 и 73 мэВ для образца 2. С ростом температуры (кривые 2—4) полоса основного минимума уширялась и сдвигалась с 375,9 нм до 383 нм аналогично температурному изменению линии объемного экситона в ZnO. Для выяснения роли поверхности была измерена фотопроводимость монокристалической ZnO. Кратковременное химическое травление образца в селективном травителе приводит не только к значительному сдвигу максимума в длинноволновую сторону, но и к изменению формы спектра.

Наблюдавшиеся на этих спектрах (рис. 7, кривые 2-4) с длинноволновой стороны к линии объемного экситона минимумы и высокая чувствительность к обработке поверхности указывает на то, что наблюдаемые экситоны имеют поверхностную природу. На спектрах фотопроводимости не очень сильно легированных образцов удалось наблюдать появление как объемных, так и поверхностных экситонов. Так, например, полученный на рис. 7 (кривая 1) максимум при  $\lambda = 367,8$  нм соответствует линии объемного экситона (линия не меняет своего спектрального положения для различных монокристаллических образцов), а минимум 364 нм синхронно меняется с основным минимумом. Разница между ними составляет 90 мэВ, что заметно превышает энергию LO-фонона в кристалле ZnO (71 мэВ), тогда как первое фононное повторение объемного экситона наблюдается в виде резкого спада с коротковолновой стороны спектра фотопроводимости. В пользу предположения о поверхностной природе наблюдаемых экситонных линий свидетельствует и то, что местоположение линий, приписываемых нами поверхностному экситону, меняется как от образца к образцу, так и в зависимости от обработки поверхности. Изменения формы спектральных зависимостей можно достичь также путем сканирования светового пучка по длине образца при наличии неоднородного распределения поля. Проведенные методом сканирования емкостным зондом измерения показали, что при больших х (вдали от области сильного изменения напряженности приповерхностного слоя) наблюдались два максимума при длинах волн ~ 380 и 393 нм. Последняя при освещении области, где значение поверхностного потенциала максимально, гасится. Здесь поверхностный экситон формируется из носителей заряда, которые находятся в соответствующих поверхностных зонах. При проведении аналогичных исследований при 80 К на спектрах фотопроводимости наблюдались уже объемные и квазидвумерные (I — носитель из поверхностной подзоны, II — объемной) экситоны и в области малых *х* гасилась полоса квазидвумерных экситонов.

Об экситонной природе полос фотопроводимости в области 370—375 нм свидетельствуют измерения фотопроводимости при различных поляризациях падающего света относительно оптической оси ZnO. Из-за малого значения спин-орбитального расщепления при высоких температурах наблюдались две экситонные линии при  $\mathbf{E} \perp c \mathbf{u} \in \| c$ . На спектрах максимумы сдвинуты на ~ 0,04 эВ, это находится в согласии с значением расщепления, обусловленного влиянием гексагонального кристаллического поля в ZnO. Максимумы при 300 К скорее всего связаны с диссоциацией объемных экситонов. Расположение максимумов при определенной поляризации света совпадает с энергиями A и C объемных экситонов, обнаруженных на спектрах отражения.

На рис. 8 приведены спектральные зависимости фототока через границу ZnO — 0,1 н. КС1 при различных анодных и катодных поляризациях. Минимум провала при смещении — 0,5 В соответствует энергии 3,28 эВ и на ~ 90 мэВ меньше E<sub>a</sub> для ZnO при 300 K (3,37 эВ). С увеличением смещения минимум исчезает. Дальнейшее увеличение изгиба зон приводит к перекрытию данной полосы с областью объемного экситонного поглощения, в результате чего образуется довольно широкая полоса со сдвинутым (по сравнению с областью межзонных переходов) в длинноволновую сторону максимумом (кривая 4). При использовании поляризационного света наблюдается сдвиг максимума фототока на ~0,04 эВ. Все это указывает на экситонную природу провала (это нельзя объяснить примесным поглощением на объемных или поверхностных центрах). Заметим вместе с тем, что энергетическое местоположение провала сдвинуто в сторону энергий, меньших относительно линии объемного экситона, что связывается нами с образованием поверхностных экситонов, имеющих большие энергии связи, чем объемные. Энергетическое положение первых меняется в пределах от 3,28 до 3,2 эВ в зависимости от состояния поверхности и степени легирования образцов. Оценивая крикритическое поле по формуле  $E_{\rm Rp} = \mathscr{E}_{\rm ex}/er_{\rm ex}$ , для объемного и поверхностного экситонов имеем, соответственно, 3 и 5.10<sup>5</sup> В/см. Коэффициент экситонного поглощения  $\alpha_{\rm ex} \sim 2.10^5$  см<sup>-1</sup> (300 К). Аналогичные зависимости наблюдались и на спектральных зависимостях ZnO [30] и CdTe [10, 11, 33].

6. Люминесценция на границе полупроводник — электролит. В последние годы резко возрос интерес к люминесцентным методам исследования, при которых изучение целого ряда материалов сдерживалось трудностями в создании хорошего р-п-перехода, необходимого для обеспечения достаточно высоких электрических полей и уровней инжекции, из-за явления самокомпенсации в этих материалах (например, в полупроводниках А, В,). В образующейся на ГРПЭ области сильного электрического поля реализуются условия для наблюдения электролюминесценции, фотолюминесценции и катодолюминесценции, нет необходимости в создании p—n-перехода. Изучение ГРПЭ и приповерхностных слоев полупроводников этими методами позволяет понять особенности поверхностной рекомбинации и рекомбинации в области пространственного заряда, проследить за структурными изменениями в приповерхностной области полупроводника, изменениями энергетического спектра фотонов и плазмонов в ней, детектировать экситонные образования, донорно-акцепторные пары, различные дефекты, изучить роль редокс-пар и различных радикалов в формировании излучения на ГРПЭ. Проведение этих исследований в значительной степени облегчается из-за простоты изменения в очень широких пределах поверхностного потенциала. При этом возможны гашение или сдвиг по длине волны тех или иных люминесцентных полос. Большую информацию можно получить из временных и температурных зависимостей люминесценции, при изучении поляризационных эффек-TOB

Заметим, что кроме механизмов электролюминесценции, вызванной инжекцией неосновных носителей заряда из электролита в полупроводник, реализующейся обычно при катодной поляризации, и электролюминесценцией, вызванной эффектами сильного поля при анодной поляризации, возможна также электролюминесценция при восстановлении на полупроводниковом фотоэлектроде органического вещества [42]. Электрон из зоны проводимости переходит на возбужденное состояние  $R^*$  органического вещества, которое затем переходит в основное состояние R с испусканием кванта света. Ниже внимание будет уделено только инжекционному типу люминесценции.

К настоящему времени наибольшее внимание при исследовании люминесценции на ГРПЭ уделялось системам на основе полупроводников А, В. (ZnS, CdS, CdSe, ZnSe, ZnO,  $CdS_xSe_{1-x}$ ),  $A_3B_5$  (GaP, GaAs), TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> (см. [2-5, 18, 19, 30, 31, 43-47] и цитированную в них литературу). В [42] продемонстрирована возможность создания достаточно эффективного электрохимического «светодиода» с КПД 0,2-0,35% и максимумом электролюминесценции на 460 нм при помещении монокристаллического сульфида цинка п-типа, легированного алюминием, в электролит, содержащий редокссистемы типа  $H_2O_2$  и  $S_2O_8^{2-}$ , восстановление которых приводит к инжекции дырок в валентную зону ZnS. Только в условиях инжекции дырок в валентную зону поликристаллической ZnO при восстановлении  $S_2O^{2-}$  в [44] наблюдалась электролюминесценция при катодной поляризации. Инжектированные дырки рекомбинируют в этих электродах с электронами, аккумулированными вблизи поверхности. Явление инжекции дырок из более простых одноэлектронных редокс-пар  $\mathrm{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\mathrm{Ce}^{3+/4+}$ и Fe (CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> в валентную зону арсенида галлия подтверждено в [37], причем здесь электролюминесценция имеет место в области от 0,8 до 1,25 мкм. В [42] установлено, что в довольно широкой области приложенных напряжений реализуется режим двойной инжекции [48], ток пропорционален квадрату  $\Delta V$  — разности между приложенным напряжением и ф<sub>па</sub>. В свою очередь, интенсивность электролюминесценции растет пропорционально квадрату тока. Эти закономерности имеют

место при напряжениях, более отрицательных, чем  $\varphi_{II3}$ . При более положительных, чем  $\varphi_{II3}$ , потенциалах ток *i* экспоненциально возрастает с потенциалом *V*. Заметная электролюминесценция наблюдалась только при *V*, близких или более отрицательных, чем  $\varphi_{II3}$ . В [34, 42, 44] явление инжекции дырок в валентную зону ZnS и ZnO и вышеуказанные закономерности электролюминесценции и на вольт-амперной характеристике ГРПЭ связываются только с участием активных радикалов SO<sub>1</sub>·или ·OH, образовавшихся в результате восстановления S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Полуширина спектра электролюминесценции в ZnS (A1) увеличивается пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры [34].

Временные характеристики электролюминесценции системы  $ZnS \langle Al \rangle$  – электролит характеризуются быстрым (3,7 нс) экспоненциальным спадом

Рис. 9. Спектры электролюминесценции границы поликрнсталлнческий ZnO — 1-н. NaOH при V = 10 В. 1 соответствует случаю специально нелегированного ZnO, 2-4 — легированного Y соответственно 0,25, 0,5 и 0,1 ат.% 0; 5 восстановленный при 1500 °C; 7, 8 — In — 0,5 и 1,0 ат. % соответственно; 6 — расчетная кривая по формуле распределения Пуассона для интенсивностей переходов с участием LO-фотонов



интенсивности электролюминесценции  $I_L$  со временем, сменяющимся медленной составляющей  $I_L \sim t^{-1}$  (~1 мкс). Наклон последней уменьшается с увеличением интенсивности возбуждающего света. Зависимости интенсивности электролюминесценции и тока от времени в случае поликристаллических образцов ZnO изучены в [44]. Электролюминесценция в ZnO и TiO<sub>2</sub> наблюдалась в водных растворах NaOH, KCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и др. Электродный потенциал, соответствующий ее порогу, соответствовал началу быстрого роста тока на темновых вольт-амперных характеристиках [18, 44]. Изменения яркости электролюминесценции *B* на границе раздела ZnO, TiO<sub>2</sub> – 1 M NaOH от внешнего смещения, полученные в [47], а также из других экспериментов [44], соответствуют известной зависимости (см., например, [24, 25, 48])

$$B \sim \exp\left(-\frac{b}{V^{1/2}}\right),\tag{6.1}$$

где *b* — некоторая постоянная.

Спектральные зависимости интенсивности электролюминесценции исследованных нами электродов из ZnO изучены в [18, 19, 30]. На спектрах монокристаллической ZnO имелись три полосы с максимумами при ~ 380 нм, 505 нм и 770 нм. Из спектральных зависимостей электролюминесценции поликристаллической ZnO (рис. 9) установлено, что легирование иттрием приводит к появлению полосы с  $\lambda_{max} \approx 400$  нм, индием — 2 полос при  $\lambda_{max} \sim 550$ и 670 нм. Полоса с максимумом на 530 нм наблюдалась в [44] на ZnO (Co). Отжиг поликристаллических образцов в вакууме при высоких температурах до 1500 °C также дает  $\lambda_{max} \approx 400$  нм. Широкий пик при 550 нм характерен для ZnO и обычно объясняется эмиссией из донорно-акцепторных пар (см., например, [44]).

На спектрах электролюминесценции в случае TiO<sub>2</sub> наблюдались полосы с  $\lambda_{\max} = 450$ , 530 нм при частичном восстановлении, а при легировании Re и Nb наблюдалась полоса с  $\lambda_{\max} = 400$  нм.

В условиях зинеровского пробоя при анодной поляризации, который вполне вероятен в случае наших образцов с разностью концентраций  $N_{\rm D} - N_{\rm A} \approx 10^{20}~{
m cm^{-3}}$ , излучательная рекомбинация не может быть обусловлена рекомбинацией возникших в результате туннелирования электрона и дырки из-за их пространственного разделения. Дырки, скапливающиеся у поверхности, практически не могут прямо прорекомбинировать с электронами, находящимися на восстановленных состояниях в электролите, так как последние в нашем случае расположены значительно выше потолка валентной зоны. Но если имеются поверхностные состояния, они могут захватить электроны с флуктуирующих по энергии восстановленных уровней в электролите. Часть из электронов может протуннелировать в зону проводимости и участвовать в прохождении тока, а другая часть может излучательно прорекомбинировать с дырками. Поэтому в нашем случае, видимо, электролюминесценция реализуется именно через поверхность. Только этим, видимо, можно объяснить общую для всех образцов ZnO (легированных и восстановленных, моно- и поликристаллических) полосу с  $\lambda_{\max} = 505$  нм, которая, связывается с собственными поверхностными дефектами ZnO. Та же картина имеет место при фотолюминесценции, к этому мы еще вернемся. Энергия такого поверхностного LO-фонона в ZnO близка к 65 мэВ, что мало отличается от энергии объемного LO-фонона (71 мэВ). Глубина залегания таких уровней  $\approx E_{\rm c} - 0.6$  эВ.

Уровень, ответственный за пик при 400 нм, лежит ниже дна зоны проводимости на ~0,1 эВ. С другой стороны, в ZnO  $\langle In \rangle$  новая полоса на более длинных волнах, видимо, связана с образованием ассоциата типа  $In_{Zn}V_{Zn}$ с энергией  $E_v$  + 2,8 эВ. Полоса с  $\lambda_{max} \approx 700$  нм связана с уровнем железа  $E_c$  — 1,6 эВ. Интенсивная полоса при 380 нм в ZnO, как мы полагаем, связана с образованием поверхностного экситона.

С образованием ассоциата вакансии цинка  $V_{\rm Zn}$  с Al в [36] связывается образование максимума излучения при  $\lambda \approx 630$  нм (оранжевая полоса) на ГРПЭ с n-ZnSe (Al).

На рис. 10 приведены спектры фотолюминесценции кристаллов ZnO (78 К) при различных уровнях возбуждения, начиная с  $L_{\rm max}$  (1) и до 0,003  $L_{\rm max}$ , где  $L_{\rm max} \approx 10^7 {\rm \ Br/cm^2}$  [30, 45, 46]. Как видно, ширина линии столь велика (полуширина ~ 14 kT), чтобы ее можно было рассматривать как огибающую многофононных переходов (при 78 К должны хорошо разрешаться линии отдельных фононных повторений). Помимо хорошо известной полосы Q разрешаются линии излучения  $Q_2$  и  $Q_3$ , интенсивность которых сильно зависит от состояния поверхности. Полосу  $Q_1$  обычно связывают с образованием электронно-дырочной жидкости, излучательным распадом биэкситонов или взаимодействием связанных экситонов с электронами. В ZnO константа электрон-фононного взаимодействия  $\alpha^*$  равна 0,96, поэтому время жизни экситонов мало ( $\tau \sim 10^{-9}$  с). На рис. 11 представлены зависимости полосы фотолюминесценции (1) и амплитуды фотоотклика (2) от уровня оптического возбуждения L. Установлено, что  $I \sim L^n$ , n = 1.6. Причиной насыщения поглощения может быть полное опустошение состояний валентной зоны вблизи ее потолка при некоторой пороговой интенсивности возбуждения. Возможно также образование энергетической щели вблизи резонансного квазиимпульса. Интенсивности возбуждения в принципе достаточно для этого. Поэтому полагаем, что полоса Q<sub>1</sub> (~371 нм) связана с неупругим рассеянием экситонов, в частности, на фононную ветвь поляризационной полосы, а полосы Q, и Q, (~376,5 и 385 нм), видимо, обусловлены квазидвумерными и связанными двумерными поверхностными экситонами.

Исследования влияния поверхности на интенсивность излучения полос  $Q_2$  и  $Q_3$  показали, что с увеличением потенциала при анодных смещениях полоса  $Q_3$  гасится, а  $Q_2$  — сдвигается в длинноволновую сторону. Приложение малых катодных смещений (уменьшение поверхностного потенциала) сопровождается возгоранием полосы  $Q_3$ . При увеличении внешнего смещения от

270

0,5 до 5 В обе полосы гасятся. Аналогичные изменения их интенсивностей наблюдаются при варьировании концентрацией и типом донорных центров. Заметим, что  $Q_2$  сравнительно слабее, чем  $Q_3$  зависит от поверхностного потенциала [30].

Изучение диаграммы направленности интенсивностей излучения полос  $Q_2$  и  $Q_3$  (рис. 12) показало, что имеет место почти сферическое распределение





Рис. 10. Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnO при различных уровнях возбуждения:  $I - L_{max}$ , 2 - 0,24  $L_{max}$ , 3 - 0,009  $L_{max}$ , 4 - 0,003  $L_{max}$  ( $T \approx 78$  K)

Рис. 11. Зависимости интенсивности полосы фотолюминесценции  $Q_3$  (*1*) и амплитуды фотоотклика (*2*) от уровня возбуждения *L* 

излучения полосы  $Q_2$ , доминирующей при анодном смещении на электроде. При катодных смещениях проявление полосы  $Q_3$  в спектре люминесценции максимально, это излучение строго направлено. Повышение температуры до 300 К приводит к полному гашению линии  $Q_1$  (рис. 13). Можно предположить, что полоса  $Q_3$  обусловлена излучательным распадом экситонов, локализованных непосредственно у поверхности кристалла в слое с толщиной, меньшей боровского радиуса экситона.  $Q_2$ -экситон, образованный электроном из зоны проводимости и дыркой из двумерной поверхностной подзоны, излучение такого экситона уже не имеет четкой направленности.

Влияние поляризации излучения из электродов из селенида кадмия (структура вюрцита) изучалось в [35]. Спектр фотолюминесценции состоит из двух полос, энергетически близких к  $E_g$ , но отличающихся друг от друга на ~0,022 эВ. Более низкоэнергетическая полоса проявляется при  $\mathbf{E} \perp \text{ось } c$ , другая присутствует вне зависимости от поляризации излучения. Эти полосы связаны с расщеплением полос  $\Gamma_g$  и  $\Gamma_7$  в валентной зоне CdSe.

Явление гашения фотолюминесценции в слое объемного заряда наблюдалось не только на многих ГРПЭ [36, 40, 42], но и в целиком твердотельных системах [36, 49, 50]. Обычно это явление связано с тем, что при увеличении больших обедняющих изгибов зон время пролета неравновесными носителями заряда слоя пространственного заряда все в большей степени оказывается меньше излучательного времени жизни. При этом интенсивность излучательной рекомбинации в слое значительно уменьшается, причем  $I \sim$ 

 $\sim \exp(-\alpha' d^*)$ , а в свою очередь  $d^*$  пропорциональна  $(V - \varphi_{\pi 3})^{1/2}$ . Здесь  $d^* -$ толщина так называемого «мертвого» слоя. Выполнение зависимости  $\ln I$  от  $(V - \varphi_{\pi 3})^{1/2}$ доказано на эксперименте.

Другим возможным механизмом, ответственным за гашение фотолюминесценции, может быть изменение с изгибом зон скорости поверхностной рекомбинации. В настоящее время наблюдается тенденция совместного анализа спектров фотолюминесценции с римановскими спектрами и результатами анализа результатов сканирующей оже-электронной





Рис. 12. Диаграммы направленности излучения для полос Q<sub>2</sub> и Q<sub>3</sub>

Рис. 13. Спектры фотолюминесценции поликристаллической ZnO при температурах *T*(K) (*1*), 95 (*2*), 200 (*3*) и 300 (*4*)

спектроскопии [38, 41], изучения размерных эффектов фотолюминесценции на границе варизонных полупроводников с электролитом и деформации спектров примесных полос фотолюминесценции в поле области пространственного заряда [34, 43].

7. Отражение и электроотражение света на границе полупроводник — электролит. Использование ГРПЭ дает возможность плавно управлять поверхностным потенциалом в широком диапазоне, а из полученных на опыте зависимостей коэффициента отражения и электроотражения от потенциала электрода определить напряженность поля у поверхности потенциала плоских зон, распределение по энергии, заселенность и концентрацию поверхностных состояний, закрепление (пиннинг) уровня Ферми и т. п. наряду с такими фундаментальными характеристиками полупроводников, как ширина запрещенной зоны  $E_s$ , энергия экситона, величина спин-орбитального расщепления и т.п. [38, 51, 58]. Например, при потенциалах, близких к потенциалу плоских зон, имеет место смена знака и резкое падение сигнала электроотражения. Это подтверждено также независимыми измерениями  $C^{-2} - V$ -характеристик [55, 58].

Основные принципы исследования полупроводников электрооптическими методами обобщены, например, в [51, 52], и их изложение выходит за рамки настоящей статьи. Очень часто расшифровка сложных спектров электроотражения в неоднородных полях (в особенности в области энергий, меньших  $E_g$ ) вызывает затруднения, поэтому наиболее информативным и эффективным подходом является сочетание в едином комплексе измерений различных оптических (в том числе модуляционно-спектроскопических) методов с емкостными, фотоемкостными, импедансными и др. методами.

Ниже в качестве примера приведены результаты обсуждения измерений спектров системы ZnO — электролит [30, 31, 45—47, 59—62]. Характерные спектры отражения от грани (1010) монокристаллического ZnO при различных потенциалах показаны на рис. 14. Острые пики соответствуют экситонным оптическим переходам — при  $\mathbf{E} \perp c$  пик при 3,306 эВ соответствует бесфононному переходу A экситона, а при  $\mathbf{E} \parallel c$  пик при 3,345 эВ — бесфононному переходу C экситона. Разница между энергиями этих пиков ( ~40 мэВ)



Рис. 14. Спектры отражения от границы монокристаллический ZnO - 0,1-н.NaOH ( $N_{\rm D} - N_{\rm A} \approx 10^{16} - 10^{17}$ см<sup>-3</sup>) для  $\mathbf{E} \perp c$  (a) и  $\mathbf{E} \parallel c$  (б) при постоянных смещениях (B): -1 (I), 0 (2), 4 (3), 8 (4), 16 (5), 32 (6) и 40 (7)

обусловлена расщеплением валентной зоны гексагональным полем кристаллической решетки ZnO. При потенциалах, близких к потенциалу плоских зон, в области больших энергий на спектрах отражения наблюдается особенность в виде излома, отстоящего от энергетического местоположения бесфононных переходов, соответствующих энергии LO-фонона в ZnO. Можно предположить, что полосы при 3,38 эВ ( $\mathbf{E} \perp c$ ) и 3,42 эВ ( $\mathbf{E} \parallel c$ ) являются проявлением экситонных переходов с испусканием одного LO-фонона.

При увеличении концентрации электроактивных центров N увеличивается возможность ионизации объемных экситонов под влиянием случайного поля вокруг дефекта. Критическое поле, необходимое для разрушения экситонов, выражается следующим образом [63]:

$$E = A \frac{Ze}{\varepsilon} \left(\frac{N}{r}\right)^{1/2} , \qquad (7.1)$$

где є — диэлектрическая проницаемость, Ze — заряд одного иона, A — постоянный множитель (~2), r — боровский радиус экситона. С другой стороны, критическое поле  $E_{\rm Kp} \approx E_{\rm ex}/er$ , где  $E_{\rm ex}$  — энергия связи экситона. Отсюда концентрация N, при которой происходит ионизация экситона в ZnO, порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. При таких N спектры отражения претерпевают зна-

чительные изменения. Наиболее четко закономерности видны при использовании образцов со свежесколотой поверхностью.

С увеличением потенциала на поверхности ZnO на спектре появляются полосы  $K_{\perp}$  и  $K_{\parallel}$ , которые сдвигаются в сторону меньших энергий и в конце концов сливаются с фоном спектра (рис. 15). Дальнейшее увеличение поверхностного потенциала приводит к возникновению новых полос  $L_{\perp}$ ,  $L_{\parallel}$  при



Рис. 15. Спектры отражения границы монокристаллического ZnO — 0,1-н.NaOH ( $N_{\rm D}$  —  $N_{\rm A} \approx 10^{10}$  см<sup>-3</sup>) при смещениях (B) = -1 (1), -0.5 (2), 0 (3), 1 (4), 2 (5), 3 (6), 6 (7), 8 (8), 12 (9) и 16 (10). Штриховой линией показаны сдвиги К-, L- и М-полос

энергиях  $\langle E_g (ZnO)$  и к сдвигу параллельно  $K_{\perp}$  и  $K_{\parallel}$  в длинноволновую сторону. Затем появляются полосы  $M_{\perp}$  и  $M_{\parallel}$ ,  $N_{\parallel}$  и т.д. Видно, что  $\parallel$ - и  $\perp$ -полосы отдедены на 40 мэВ, параллельность полос сохраняется при обеих поляризациях падающего света во всем диапазоне смещений. Вышеуказанные особенности в значительной степени сохраняются и при более сильном легировании ZnO.

Совокупность полученных результатов объясняется предположением о существовании механизма образования поверхностных экситонов, связанных с двумерными поверхностными подзонами, причем мы предполагаем, что только дырки принадлежат поверхностной двумерной подзоне, а электроны — объемной зоне проводимости. Их связь с поверхностью — кулоновская. Для ZnO экспериментально доказано существование поверхностной подзоны с большой плотностью состояний.

С плавным изменением поверхностного потенциала меняются как энергетические положения таких подзон, так и их число в запрещенной зоне. Отсюда возможность появления полос K, L, M и т.д. Когда подзона пересекает край объемной валентной зоны и поднимается в глубь запрещенной зоны, уменьшается плотность поверхностных состояний. Поэтому максимум интенсивностей линии K и L образуется тогда, когда край двумерной подзоны



Рис. 16. Спектры электроотражения от границы монокристаллический ZnO — 0,1-н. NaOH (N<sub>D</sub> — N<sub>A</sub> ≈ 10<sup>18</sup> см<sup>3</sup>) для Е⊥с (а) и Е || с (б) при переменном смещении V ~ 0,25 В и постоянных смещениях (В): -0,5 (1), 0(2), 0,25 (3),0,5 (4), 0,8 (5), 1,6 (6), 2,4(7) и 4 (8)

при движении пересечет край объемной зоны. Энергетическое расстояние от нее до этого максимума превосходит энергию связи поверхностного экситона (для К  $\sim 100$  мэВ, для L - 60 мэВ).

Появление поверхностных экситонов приводит к значительной деформации спектров электроотражения ZnO — длинноволновая структура с увеличением смещения сдвигается в сторону меньших энергий, а в коротковолновой области появляются осцилляции. На рис. 16 показаны характерные зависимости амплитуды сигнала электроотражения от приложенного смещения для монокристаллической ZnO( $E \perp c$ ) для двух разных концентраций (*a* и б) и различных длин волн падающего света. Чем ближе энергия фотона с  $E_g$ , тем четче выражается осцилляция. Для поликристаллических образцов характерны более расплывчатые формы спектров, но закономерности в основном сохраняются. Здесь кроме связанных двумерных поверхностных экситонов образуются также поверхностные экситоны сильной связи, обусловленные силами изображения, возникающими из-за образовавшихся на поверхности ZnO различных фаз: полупроводник, полуметалл, металл. На спектрах электроотражения поверхностные экситоны выражаются в виде новых осцилляции.

Для области энергий существенно ниже  $E_{\rm g}$  путем развитой в [38, 57, 58] комплексной методики измерений электроотражения и частотной зависимости импеданса фотоэлектрода можно определить распределение по энергии поверхностных состояний. Это продемонстрировано для фотоэлектродов из CuInSe<sub>2</sub>, CuIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> [58, 57], CdSe [53, 54], TiO<sub>2</sub> [56], полиацетилена [64]. Представляет интерес также возможность определения условия закрепления уровня Ферми на поверхностных состояниях.

В [38, 57, 58] спектр электроотражения в режиме слабых полей выражен в виде функции

$$\frac{\Delta R}{R} = E_{\text{on3}}\left(\Omega_{\text{m}}\right) L\left(\hbar\omega\right). \tag{7.2}$$

$$L(\hbar\omega) = \operatorname{Re}\left[C^* e^{i\theta} \left(\hbar\omega - E_g + i\Gamma\right)^{-n}\right]; \tag{7.3}$$

здесь  $E_{0\Pi3}$  ( $\Omega_{\rm m}$ ) — электрическое поле в слое объемного заряда, модулированного с частотой  $\Omega_{\rm m}$ ,  $C^*$  и  $\theta$  — значения множителей для амплитуды и фазы сигнала.  $n \ge 2$  характеризует критические точки для простых параболических моделей, n = 3 — для двумерной модели, n = 5/2 для трехмерной модели, n = 2 — для экситона. Подбором n,  $E_{\rm g}$ ,  $\theta$  и коэффициента  $\Gamma$ , представляющего собой некий параметр, можно описать спектр электролит спектр электроотражения. Например, в [57] при анализе системы CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> — электролит спектр электроотражения описан с помощью следующих параметров: n = 2,5;  $E_{\rm g} = 1,825$  эВ,  $\theta = 315,5^{\circ}$  и  $\Gamma = 0,316$ . В [38, 57, 58] показано, что для полностью обедненного слоя уравнение (7.2) может быть записано в виде

$$\frac{\Delta R \left(\Omega_{\rm m}\right)}{R} = -\frac{2eN_{\rm D}}{\varepsilon} L \left(\hbar\omega\right) \left(1 - \frac{e}{C_{\rm H}} \frac{{\rm d}N_{\rm SS}^+}{{\rm d}U}\right) {\rm d}U, \tag{7.4}$$

где  $C_{\rm H}$  — емкость слоя Гельмгольца,  $N_{\rm SS}$  — концентрация ионизированных поверхностных состояний, dU — амплитуда модуляции потенциала на электроде.

Из (7.4) следует условие для

$$e \,\mathrm{d}N_{\mathrm{SS}}^* = C_\mathrm{H} \,\mathrm{d}U,\tag{7.5}$$

при выполнении которого уровень Ферми полностью закреплен на поверхностных состояниях. Поскольку изменения в падении напряжения на слое Гельмгольца влекут за собой изменения в потенциале плоских зон  $\varphi_{\pi 3}$ , то, как показано в [57], последний определяется из выражения

$$\varphi_{\Pi 3} = \varphi_{\Pi 3}^{0} + \int_{U_{\text{max}}}^{U} \frac{e}{C_{\text{H}}} \frac{\mathrm{d}N_{\text{SS}}^{+}}{\mathrm{d}U} \,\mathrm{d}U;$$
(7.6)

вдесь  $U_{\max}$  — потенциал, где  $\Delta R/R$  проходит через максимум.

Измерения спектральной зависимости фотоемкости электрода из ZnO также свидетельствуют, что максимум фотоемкости соответствует энергиям  $< E_g$  и обусловлен экситонным поглощением и полевой диссоциацией экситонов. Длинноволновые «хвосты» фотоемкости обусловлены, видимо, оптическим поглощением, их перезарядкой.

В [65] на основе явления нелинейно-оптического электроотражения, заключающегося в изменении отраженной второй гармоники, развит нелинейно-оптический метод исследования поверхности полупроводников. Ин-

тенсивность отраженной второй гармоники определяется, в частности, эффектами снятия центросимметричного запрета на дипольную восприимчивость вблизи поверхности, наличия большого градиента нормальной компоненты вектора напряженности электрического поля излучения накачки в приповерхностном слое, формированием на ГРПЭ большого постоянного электрического поля. В частности, в [65] этим методом исследована адсорбция органических молекул на поверхности Ge и Si, причем чувствительность метода достаточна для исследования не только красителей, но и молекул, имеющих существенно меньшие нелинейные поляризуемости. По-видимому, нелинейно-оптический метод позволит контролировать потенциал плоских зон, величину встроенного в окисел заряда, степень шероховатости и др. параметры.

8. Незакрепленные зоны на границе полупроводник — электролит. В неводных электролитах были проведены эксперименты с использованием фотокатодов из p-Si [66—68], которые показали, что может быть осуществлено восстановление редокс-группы, потенциал которой находится в темновых условиях существенно выше дна зоны проводимости. Например, с помощью



фотокатода из p-Si были восстановлены редокс-группы диметоксинитробензола в метиловом спирте и антрахинона в ацетонитриле. Эти редокс-пары в темновых условиях были расположены выше дна зоны проводимости соответственно на 0,1 и 0,24 нэВ.

В рамках развитых выше представлений о распределении на ГРПЭ приложенного к ней напряжения считалось, что падение напряжения на слое Гельмгольца практически постоянно, а изменение приложенного напряжения в основном приходится на слой области пространственного заряда полупроводника, изменяя в нем изгиб зон. Генерируемые светом электроны, как правило, успевают термализоваться в зоне проводимости и инжектируются в электролит с энергией, соответствующей энергии дна зоны проводимости. Поэтому в рамках изложенных выше представлений, не привлекая явления разогрева электронов, трудно объяснить восстановление уровня редокс-группы, находящегося выше дна зоны проводимости. На возможности участия горячих электронов в таких фотоэлектрохимических процессах мы остановимся позже. Эксперименты, проведенные на Si, GaAs и халькогенидах молибдена [66-69], показали, что энергетические зоны полупроводника в ряде случаев при его освещении перестают быть «закрепленными» у каких-то определенных значений потенциалов. За изменениями напряжения теперь «следит» падение напряжения на слое Гельмгольца, а края зон полупроводника движутся вверх по шкале энергий, как на рис. 17, где показано движение зон относительно редокс-потенциала А/А\_в электролите в зависимости от интенсивности освещения. Правый рисунок соответствует сильному освещению, левый — темновым условиям, средний рисунок — умеренному освещению фотокатода. Становится возможным участие генерированных освещением носителей заряда в восстановлении редокс-потенциала  $A/A_{-}$ . Вольтемкостные характеристики такой системы, особенности их изменения с интенсивностью освещения и частотой были аналогичны характеристикам обычных МДП-структур [68, 70] для случая, когда образуется инверсионный слой. Отсюда сделан вывод, что необходимо, чтобы искривление зон в полупроводнике на ГРПЭ было бы столь большим, чтобы имела место инверсия типа проводимости и уровень Ферми на поверхности находился бы ближе к валентной зоне. Тогда в области пространственного заряда полупроводника скапливается большой заряд, емкость области становится сравнимой с ем-костью слоя Гельмгольца, имеют место указанные выше перераспределение падений напряжений на этих слоях и движение краев зон полупроводника по оси энергий.

Другой вариант интерпретации незакрепленных зон предложен в [70]. Это явление связывается с закреплением (пиннингом) уровня Ферми на поверхностных состояниях на ГРПЭ. Система становится эквивалентной барьеру Шоттки, последовательно включенному с электролитом, тогда края зон движутся с изменением приложенного к ГРПЭ потенциала, а искривление зон в полупроводнике неизменно. В такой модели процесс не должен зависеть от редокс-пар в электролите. Однако экспериментальные данные [69, 70] показали, что последнее имеет место только для определенных критических значений редокс-потенциалов, поэтому и в реальной ситуации уровень Ферми не всегда закреплен. Поэтому, скорее всего, процесс закрепления зон полупроводника на ГРПЭ связан с образованием в его приповерхностном слое инверсионного слоя.

9. Инжекция горячих носителей заряда в электролит. Созданные в приповерхностном слое полупроводника при его освещении неосновные носители



Рис. 18. Инжекция горячих электронов из полупроводника в электролит: 1 — без термализации, 2 — с частичной термализацией. Для сравнения показана инжекция в электролит находящихся в равновесии с кристаллической решеткой термализованных электронов (3)

заряда ускоряются в электрическом поле области пространственного заряда и инжектируются в электролит. При этом они в результате взаимодействия с фононами теряют энергию (термализуются) и поэтому в момент инжекции находятся в тепловом равновесии с кристаллической решеткой. Однако возможен случай, когда из-за квантования энергетического спектра в приповерхностном слое полупроводника (см. ниже) генерированные фотоносители заряда не успевают передать свою энергию решетке и инжектируются в электролит. Такие возможные процессы показаны на рис. 18. Здесь случаи 1 и 2 можно интерпретировать как инжекцию в электролит горячих, не находящихся в тепловом равновесии с решеткой электронов [67, 70-73].

Явление инжекции горячих фотоносителей в электролит, очевидно, имеет место, если время их термализации  $\tau_{tF}$ больше суммы времен прохождения ими расстояния от места их генерации в полупроводнике до ГРПЭ  $\tau_D$ , их туннелирования через ГРПЭ  $\tau_T$  и релаксации в электролите  $\tau_r$ . Как ранее отмечалось,  $\tau_{th}$ существенно увеличивается (на два порядка

в конкретном примере, обсужденном в п. 10) в случае квантования энергетического спектра в приповерхностном слое полупроводника с малой эффективной массой неосновных носителей заряда из-за существенно больших значений их энергии в сравнении с энергией фонона. Оценки времен  $\tau_D$ ,  $\tau_T \mu \tau_r$ , проведенные в [70, 72], показали, что инжекция горячих фотоносителей в эле-

278

ктролит возможна из сильно легированных фотоэлектродов с малыми размерами обедненного слоя. Необратимое изоэнергетическое туннелирование фотоносителей в электролит предполагает не только быстрое в сравнении с временем термализации просачивание через барьер ГРПЭ, но и столь же быструю релаксацию в электролите при переходе молекулы в новое сольватное состояние (сольватированный электрон можно сравнить в какой-то мере с поляроном с малой подвижностью).

Изучение на эксперименте явления инжекции горячих электронов в электролит надо тщательно отделить от явлений, имеющих место на ГРПЭ в случае движения по оси энергий незакрепленных зон (см. п. 8), путем измерения вольт-емкостных характеристик. Экспериментальные доказательства инжекции горячих фотоэлектронов в неводные электролиты из p-GaP и p-InP получены в работах [74, 75].

Изучение возможности разогрева фотоносителей на ГРПЭ и их инжекции в электролит имеет не только академический интерес. Ясно, что открываются возможности проведения с помощью горячих фотоносителей каталитических реакций с участием редокс-потенциалов, энергетически расположенных в темновых условиях вне запрещенной зоны полупроводника (например, реакции связывания азота в аммиак). В [76] теоретически показана возможность фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии с участием горячих носителей заряда с эффективностью 66 % (в условиях AM1, 5 при 300 K). Вероятно, в фотоэлектрохимических реакциях с участием горячих электронов будет существенно подавлена роль поверхностных состояний.

**10. Квантовые размерные эффекты в приповерхностном слое полупроводника.** Если толщина области пространственного заряда в полупроводнике

на ГРПЭ соизмерима с дебройлевской длиной волны, то в таком слое реализуются квантовые размерные эффекты. Главной особенностью является возникновение в разрешенных зонах полупроводника набора уровней (двухмерных подзон), разделенных запрещенными энергетическими интервалами (рис. 19). Как известно, дискретность энергетического спектра влечет за собой изменения статистики и механизмов рассеяния носителей заряда, меняется характер их взаимодействия с поверхностными состояниями и т.д. Если поверхность полупроводника параллельна кристаллографическим



Рис. 19. Модель перехода полупроводник — электролит

плоскостям с высокими индексами Миллера, возможно возникновение ориентированных поверхностных сверхрешеток, существование которых может привести к дополнительным изменениям в проквантованном энергетическом спектре — снятию вырождения, изменению закона дисперсии и т.д. Условиям реализации квантового размерного эффекта в приповерхностной области полупроводника и в тонких пленках посвящена обширная литература (см., например, [77—79]). Ион, на который переносится электрон из полупроводника, представим в виде прямоугольной потенциальной ямы (см. рис. 19) [67, 70, 72]. Толщина ямы — порядка молекулярных размеров, глубина — та же, что и в полупроводнике. Яма расположена на расстоянии *h* от поверхности. Полагаем, что со стороны полупроводника образуется асимметричная потенциальная яма, с одной стороны ограниченная параболическим потенциалом обедненного слоя с высотой, равной потенциалу искривления зон, а с другой — очень высокой вертикальной стенкой барьера между полупроводником и электролитом. Если ГРПЭ представить в виде гетероперехода, то высота последнего барьера есть разница между «дном зоны проводимости» для воды и краем зоны проводимости для полупроводника.

Совместное решение одномерного уравнения Шрёдингера с одномерным уравнением Пуассона для указанной выше асимметричной потенциальной ямы возможно только численными методами. Для получения аналитических выражений используется более простая модель — параболический потенциал обедненного слоя аппроксимируется линейной зависимостью изгиба зон от координаты. Такая форма ямы (треугольная) позволяет провести разделение переменных и получить точные решения уравнения Шрёдингера. Волновые функции носителей заряда в треугольной яме представляют собой функции Эйри Ф ( $\xi$ ), а для энергии *m*-го уровня можно получить выражение

$$E_m = \left[\frac{3\pi\hbar eF_s}{(8m^*)^{1/2}} \left(m + \frac{3}{4}\right)\right]^{2/3},$$
(10.1)

где  $F_{\rm s}$  — напряженность электрического поля у поверхности. Использовано также приближение эффективной массы.

Из (10.1) следует, что в условиях квантования первый дискретный уровень (m = 0) уже не совпадает с дном зоны проводимости и находится выше него на величину

$$E_0 = \left[\frac{9\pi e\hbar F_s}{8(2m^*)^{1/4}}\right]^{2/3}.$$
(10.2)

С ростом квантового числа *m* расстояние между дискретными уровнями уменьшается и постепенно спектр может стать квазинепрерывным. Из-за рассеяния носителей заряда и других причин уровни могут быть размыты, но даже при полном перекрытии всех верхних уровней спектр будет отделен от дна зоны проводимости на энергию  $E_0$ . Величина эффективной скорости поверхностной рекомбинации, расстояние между  $E_0$  и поверхностными состояниями в условиях квантования меняются [50].

При больших полях  $F_{\rm s}$  может оказаться, что в поверхностной яме при комнатной температуре будет заполнен только самый нижний уровень. Если  $E_1 - E_0 \gg kT$ , то этот случай, как известно, называется квантовым пределом. Такая ситуация реализуется при T = 300 К для ряда полупроводников.

Оценки для треугольной ямы высотой 1 эВ показали [70, 72], что при  $m_p^* = 0.01m_0$  в ней имеется только один энергетический уровень на расстоянии 0.56 эВ от дна ямы. Очевидно, что при такой картине энергетического спектра существенно увеличивается время термализации носителей заряда, поскольку она должна осуществляться путем их многофононного рассеяния, что является более медленным процессом, чем однофононный. Оценки согласно [70] показали, что время термализации  $\tau_{\rm th}$  даже при  $E_0 \approx 0.1$  эВ — порядка  $10^{-n}$  с в отличие от  $10^{-n}$  с при однофононной диссоциации энергии. Чем больше эффективная масса, тем меньше интервал между энергетическими уровнями и величина энергии  $E_0$  (см. формулы (10.1) и (10.2)), увеличивается вероятность однофононной диссоциации энергии, меньше время термализации носителей заряда.

11. Фотоэлектроды на основе сверхрешетки. Наибольший интерес в современной физике полупроводников проявляется к изучению явлений в совокупности квантовых ям, квантовомеханически связанных друг с другом. Такие структуры называются сверхрешетками (см., например, [80])\*).

<sup>\*)</sup> Если последние состоят из последовательности сменяющихся друг с другом тонких слоев n- и p-типа, такие сверхрешетки называются легированными. Возможности использования их в фотоэлектрохимии полупроводников ранее в литературе не обсуждались.

Первые сообщения об исследованиях фотоэлектродов на основе 40слойной сверхрешетки GaAs — GaAs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub> опубликованы А. Нозиком с сотрудниками [81, 82]. Квантовые размерные эффекты наблюдались в квантовых ямах GaAs ( $E_g = 1,42$  эВ), имеющих толщину 250 Å или 50 Å, толщина барьера GaAs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub> ( $E_g = 2,0$  эВ) составляла 250 Å. Энергетическая



Рис. 20. Схема переходов в сверхрешетке **GaAs/GaAs**<sub>b,s</sub>**P**<sub>0,s</sub> (a) ее спектральная зависимость квантового выхода ( $\delta$ )

диаграмма такой структуры с указанием энергии разрешенных ( $\Delta n = 0$ , № переходов 1—6) и неразрешенного ( $\Delta n = 1$ , № 7) переходов показана на рис. 20, *а*. В качестве подложки была выбрана пластина p<sup>+</sup>-GaAs, омический контакт к ней был из золота. Между сверхрешеткой и подложкой был выращен буферный слой на GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> с x = 0 - 0.25, изготовленный в виде пяти одинаковых по размерам (2 мкм) подслоев с различными увеличивающимися от подложки значениями *x*. Верхний слой фотоэлектрода представлял собой GaAs. Высота барьера для электронов в зоне проводимости составляла 0,28 эВ, дырок в валентной зоне — 0,30 эВ.

Фотоэлектрод помещался в растворы 0,2 М феррицианида в 1 М  $H_2SO_4$ или 0,1-М Eu<sup>3+</sup> в 1-М HClO<sub>4</sub>. Зависимости квантового выхода фотоэлектрода от длины волны приведены на рис. 20, *б*, из которого следует, что экспериментальные данные, полученные при комнатных температурах для фотоэлектрода с сверхрешеткой, отлично совпадают с суммарной огибающей для семи гауссовских кривых, построенных для первых шести разрешенных переходов ( $\Delta n = 0$ ). Седьмой, экспериментально наблюдаемый пик соответствует неразрешенному ( $\Delta n = 1$ ) переходу 6, показанному на рис. 20, *a*.

Привлекают внимание значительное расширение спектра фототока в сторону больших энергий и существенное увеличение (вдвое, до 32%) квантового выхода в сверхрешетке с толщиной барьера GaAsP 50 Å по сравнению с решеткой с барьерами толщиной 250 Å. Следует вместе с тем подчеркнуть, что существенный квантовый выход (более 4%) наблюдался в довольно узком диапазоне длин волн (~50—70 нм между 0,81 и 0,83 мкм), в то время как квантовый выход на пленке из p-GaAs был равен 70 % на 0,825 мкм. Были замечены также большие по сравнению с Eu<sup>3+</sup> квантовые эффективности при использовании акцепторов Fe (CN)<sup>3-</sup>, т.е. наблюдаемые фототоки зависят, как и ожидалось, не только от интенсивности освещения фотоэлектрода и закономерностей переноса носителей заряда в нем.

Характерной особенностью спектра фототока на основе сверхрешетки являлась смена знака фототока. Например, при нулевом смещении на фотоэлектроде знак менялся при 775 нм. При отрицательных смещениях (относительно насыщенного каломельного электрода) перенос электронов осуществляется из электронных состояний в квантовой яме в электролит, что приводит к катодному фототоку. Перенос электронов, скорее всего, имеет место из всех состояний, кроме нижнего ( $n_{c} = 1$ ). При положительных смещениях фототок носит анодный характер и является следствием переноса дырок из дырочных ям (см. рис. 20, а). Конкуренция между этими двумя типами носителей заряда приводит к смене знака фототока при определенных значениях потенциала на электроде. Авторы работы [82] считают, что получены убедительные экспериментальные доказательства неполной термализации электронов и активного участия в наблюдаемых процессах горячих электронов, инжектируемых в электролит из высокоэнергетических состояний в электронной квантовой яме в полупроводнике. Отсутствие ожидаемых из теории экситонных пиков на спектре фототока, форма его зависимости от энергии фотона и механизмы переноса носителей заряда внутри сверхрешеточного электрода требуют дальнейшего анализа.

Опубликовано также сообщение об исследовании электродов на основе сверхрешетки GaAs — Al<sub>0.38</sub> Ga<sub>0.62</sub>As [83].

12. Квантовые размерные эффекты в полупроводвиковых коллоидах. Квантовые и размерные эффекты в трех измерениях имеют место и в полупроводниковых микрокристаллах (кристаллитах), помещенных в электролит. Исследованы на опыте коллоиды (см., например, [7]) на базе микрокристаллов CdS, PbS, ZnS, HgSe, PbSe, CdSe (с диаметрами кристаллитов от 20Å до 200Å) [84—86]. Расчеты проведены также для кристаллитов из InSb, GaAs, ZnO, находящихся в жидкой «матрице» [87]. Микрокристалл является, по существу, трехмерной потенциальной ямой, размеры которой ограничивают свободное движение квазичастиц, их энергетический спектр квантован.

Скорее всего, с уменьшением линейного размера кристаллитов в зоне проводимости и валентной зоне образуются дискретные электронные состояния (как показано на рис. 20, *a*), которые активно участвуют в фотоэлектрохимических процессах. «Фактическая» зона запрещенных энергий в микрокристаллах увеличивается, уменьшается работа выхода электронов из них. Квантовые размерные эффекты сильнее проявляются в полупроводниках с малой эффективной массой носителей заряда (в первую очередь электронов), поскольку в первом приближении энергия квантовых состояний обратно пропорциональна эффективной массе и квадрату линейного размера микрокристалла (при упрощенном варианте рассмотрения кристаллит имеет сферическую геометрию). Расчетные кривые для энергии самого нижнего электронного состояния в зоне проводимости от диаметра кристаллита приведены на рис. 21 [87]. Вопрос о проявлении квантовых размерных эффектов в спектрах экситонного и межзонного поглощения микрокристаллов сферической формы рассмотрен в [88]. Детально размерное квантование экситонов теоретически изучено в [89] применительно к случаю монокристаллов CuCl, выращенных в матрице из силикатного стекла. Проанализированы зависимости положения и формы линии экситонного поглощения и люминесценции от размера микрокристаллов. Показано совпадение расчетных зависимостей с наблюдаемыми на эксперименте [89—90]. Предложенные в этих работах подход и модель могут быть развиты с учетом специфики для случая коллоидов.

На эксперименте [85, 86] в CdS-, CdSe-, PbS-, PbSe- и HgSe-коллоидах с уменьшением размера кристаллитов наблюдалось значительное смещение



в сторону коротких волн (голубое смещение) края фундаментального поглощения, отражающее фактическое увеличение зоны запрещенных энергий. Так, для HgSe с  $E_g = 0.35$  эВ для кристаллов размером 20—30 Å край поглощения сдвигается на 2,8 эВ; CdS (<50 Å) — 0,9 эВ, PbS ( $E_g = 0.4$  эВ) ~2 эВ при размере кристаллитов ~20—30 Å и ~1 эВ при размере 50—200 Å. Любопытно, что и для случая микрокристаллов CdS в диэлектрической матрице наблюдалось смещение ~0,8 эВ [91]. Спектры фотолюминесценции полупроводниковых коллоидов имели «необычные» максимумы — для HgSe при 430 нм, CdS — 360 нм, PbS — 430—600 нм, что также связывается с увеличением энергетической щели.

Инжекция горячих электронов в электролит из микрокристаллов позволяет эффективно реализовать указанную в п. 9 возможность проведения фотоэлектрохимических реакций, которые невозможно осуществить на массивных фотоэлектродах. Так, в [86] продемонстрирована возможность получения водорода с помощью 50 Å PbSe и HgSe-коллоидов и восстановления  $CO_2 - 50$  Å - CdSe-коллоида, которые на «массивных» электродах из этих полупроводников осуществить не удается.

13. Классификация фотоэлектрохимических элементов. На двух фотоэлектродах, помещенных в электролит, при освещении могут протекать либо одна и та же реакция (в прямом и обратном направлениях), либо две различные реакции. В первом случае энергия Гиббса *G* в электролите неизменна такие элементы используются для преобразования энергии света в электрическую, их называют регенеративными или «жидкостными» солнечными элементами. Если  $\Delta G \neq 0$ , как в случае, когда в системе реакции на катоде и на аноде различны и не являются обратными друг другу, такие элементы служат для фотосинтеза, стимулирования с помощью энергии света фотоэлектрохимических реакций. При экзоэнергетических реакциях ( $\Delta G > 0$ ) имеет место аккумуляция химической энергии (например, при фоторазложении воды запасаются водород и кислород). При фотокатализе, когда активизируются эндоэнергетические реакции (например, из N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> синтезируется аммиак NH<sub>3</sub>), энергия света тратится на проведение реакций, которые требуют преодоления активационного барьера, что сделать в темновых условиях практически невозможно.

Ниже вкратце рассмотрим процессы в таких элементах; начнем с фоторазложения (фотолиза) воды. Оно может быть осуществлено в фотоэлектрохимической ячейке, состоящей из твердотельных анода и катода, помещенных в емкость, содержащую водный электролит [93]. На аноде выделяется в газообразном состоянии молекулярный кислород, а на катоде — молекулярный водород. У разнесенных в пространстве электродов осуществляется сбор продуктов фотолиза. При подключении во внешней цепи источника э. д. с. говорят о фотоэлектролизе воды.

Основными материалами для создания фотокатодов в фотоэлектрохимических ячейках в настоящее время являются полупроводниковые окислы  $TiO_2$ ,  $SrTiO_3$ , ZnO,  $Fe_2O_3$ , основным преимуществом которых является фотокоррозионная стойкость в условиях приложения к ним высоких анодных потенциалов.

Сводку об этих и других многочисленных материалах, исследованных в качестве фотоанодов, можно найти, например, в [2—6, 93—95] и в библиографии [8]. Реализованы КПД преобразования солнечной энергии в химическую (в условиях освещения AM1) до 1,8 % на фотоэлектроде из TiO<sub>2</sub> и 1,3 — ZnO. На керамических электродах из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не удалось получить КПД выше 1 %.

В литературе имеются разноречивые данные о значениях КПД фотоэлектролиза, полученных на монокристаллических электродах. Так, сообщалось о КПД ~20% для электрода из монокристаллического SrTiO<sub>3</sub>, но результат получен при освещении монохроматическим светом с энергией квантов 3,8 эВ. Сообщено о реализации КПД 5—8% на электроде из TiO<sub>2</sub>, в которую вжигалась паста LaCrO<sub>3</sub>, LaAuO<sub>3</sub>, LaRhO<sub>3</sub> или LaVO<sub>3</sub>, но и здесь при расчетах учтена величина энергии ксеноновой лампы в диапазоне длин волн от 300 до 600 нм. В [33] на фотоаноде из монокристаллического *n*-CdTe, легированного индием, реализован КПД фоторазложения водного электролита 7*N* SnCl<sub>2</sub>, равный 10 %. В [96] сообщено о высоком значении КПД фотоэлектролиза 1-М HClO<sub>4</sub> с помощью фотокатода из p-InP (с насыщенным водородом родием или рением).

Осуществлен фотоэлектролиз галлоидоводородных кислот HBr и HI [7, 96, 97].

Вольт-амперная характеристика «жидкостного» солнечного регенеративного элемента по форме идентична характеристике твердотельного. Наилучшие реализованные на различных электродах значения КПД фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии в электрическую приведены в таблице. Помимо указанных в таблице материалов имеются сообщения о создании менее эффективных регенеративных преобразователей на основе самых различных монокристаллических и поликристаллических полупроводниковых материалов и тонких полупроводниковых пленок (см., например, [2,4—11,98-108]).

Практически не исследованы аэробические (газонаполненные) регенеративные ячейки [109]. Такие ячейки работают в условиях присутствия в электролите кислорода или водорода; газы обычно подают извне. В атмосфере кислорода, например, значительно меняется стационарный потенциал электрода. Это изменение для ряда электродов весьма значительно. Так, например, для p-CdTe начало появления фототока в присутствии кислорода в электролите сдвигается примерно на 0,5 В в сторону отрицательных потенциалов.

### ФИЗИКА ГРАНИЦЫ ПОЛУПРОВОДНИК-ЭЛЕКТРОЛИТ

Электрод	кпд, %	Условия освещения
1. Водные электролиты:		
п-сабе монокристаллический (м/к)	12,4	AM2
тонкопленочный (т/п) n-Cd Sea о Телог	7	AM1
M/K	12,7	
т/п n-CdTe м/к	8 10.0	AM1
n-GaAs	40	4.554
м/к + Кu м/к + полимер	12 12	AM1 AM1
$T/\Pi$	7,3	AM1 266 mg
$n-MoSe_2 M/K$	9,4	AM1
$n-MoS_2 M/K$	9,8—13,4	633 нм АМ2
»	30	633 нм
-n-GaAs <sub>0,6</sub> P <sub>0,4</sub> на подложке из GaAs т/п	16	458 нм
p-InP м/к	11,5	633 HM
$p-WSe_2 M/K$	$14 \\ 10,2$	590 нм АМ1
CulnSe <sub>2</sub> поликристаллический (п/к)	12	10) мВт/см <sup>2</sup> (Хе-лампа)
" " " " " " Т/П	5,9	AM1 AM1
2. Гетероэлектроды и сложные элек-		
$Tl_3O_2 - n-Si$	11	75,3 Вт/см <sup>2</sup> (солнце)
Тоже	13,8	80 $MBT/CM^2$ (Xe-лампа) $45 MBT/CM^2$ (Xe-лампа)
$TI_2O_3 - n-Si$	22,3	15 MB1/cm <sup>2</sup> ( $\lambda = 800$ HM)
$\begin{array}{c} GdSe - p^+/n-Si \\ Pt - p^+/n-Si \end{array}$	9	AM2 AM1
$W = p^{+}/n$ -Si	7,0-8,1	AM1
$\frac{MO - p^{1}/n-SI}{Pt - MgO(Li) - n-Si}$	13	AM1 AM1
$Pd/Cr - SiO_x - p-Si$	6,1	AM1
3. Неводные электролиты:	0-0,0	AWI
n-GaAs	15 1	$5.2 \text{ wBr/av}^2$ (Vo row ro)
	4,8	- (AC-JIAMIIA)
$\begin{array}{c} n-GaAs_{0,72}P_{0,28} \\ CdS \end{array}$	13,2	
n-Si M/K	14	100 мВт/см <sup>2</sup> (галогеновая лампа)
	$12 \\ 10,5$	AM2
а-Si: Н т/п	4,2	8,3 mBt/cm <sup>2</sup>

Эффективности регенеративных фотоэлектрохимических преобразователей

Время работы (ресурс) регенеративных фотопреобразователей остается пока малым для широкого практического применения, хотя некоторые имеют ресурс до полутора лет.

14. Полупроводниковые гетероэлектроды. Выше при анализе возможностей использования различных полупроводников в фотопреобразователях обсуждались простые электроды, изготовленные из одного конкретного полупроводника. Между тем, возможно создание и использование сложных электродов, представляющих собой двух- или многослойные структуры, отличающиеся составляющими их материалами, типом и характером проводимости. Структуры могут быть созданы на основе различных полупроводников, полупроводниковых структур с р — n- или h — l-переходом, покрытых тонким слоем металла.

С целью получения устойчивых к фотокоррозии фотоанодов на основе сравнительно узкозонных полупроводников (Si, GaAs, InP, GaAlAs) еще в 1976—1977 гг. было предложено покрыть их пленкой стабильного широкозонного материала того же типа проводимости (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub>) [2, 4, 5, 110]. Были созданы также гетероэлектроды на основе п — nизотипных переходов типа GaAs — CdS, CdSe — Si, CdSe — CdS [111]. Были испытаны различные методы создания защитных покрытий. Оказалось, что даже практически беспористые тонкие пленки хотя в значительной мере снижают фотокоррозию узкозонной части гетероперехода, но не в состоянии препятствовать диффузии электролита через пленку в узкозонный полупроводник. В свою очередь толстые (≥500 Å) пленки широкозонного полупроводника препятствуют прохождению фотодырок, генерированных излучением в узкозонном полупроводнике, через широкозонный слой к ГРПЭ. Этому препятствует также значительный энергетический барьер для дырок  $\Delta E_{\mathbf{y}}$ , образующийся вследствие различия в энергетическом расположении потолка валентной зоны для широкозонной и узкозонной частей изотипного n — п-гетероперехода. Так, высота барьера для дырок в системе CdSe — CdS, образующейся при протекании фотоэлектрохимических реакций на CdSeэлектроде в полисульфидных растворах, равна примерно 0,5 эВ, не меньше этого  $\Delta E_{\mathbf{x}}$  в случае Fe,O, — Si. Такой барьер активационным путем не может быть преодолен подавляющим большинством генерированных светом дырок, для их туннелирования пленки слишком толстые. Более того, возможна ситуация, когда эффективность этих процессов снижается по сравнению со случаем, когда окисел выращен на металлической подложке. Это может реализоваться, если в гетероструктуре имеет место барьер для электронов  $\Delta E_c$ , что не может не сказаться на их переносе с ГРПЭ к омическому контакту. Такое явление было продемонстрировано, например, для случаев n — n-перехода TiO<sub>2</sub> — Si и пленки TiO<sub>2</sub>, выращенной на титановой подложке [110].

И все же в системе  $Fe_2O_3$  — Si наблюдался фототок, генерируемый излучением, поглощаемым в кремнии [112, 113]. Толщина слоя  $Fe_2O_3$  была порядка 2000 Å, сравнительно высокий для  $Fe_2O_3$  квантовый выход (от нескольких до 40 %) наблюдался при анодных потенциалах выше 0,6 В относительнонасыщенного каломельного электрода в области длин волн 550—1140 нм. При меньших потенциалах наблюдался только фотоотклик в области длин волн 250—550 нм. Спектральная зависимость фототока менялась в соответствии с изменением спектра при замене монокристаллического кремния на a = Si : H. B [114] доложено о долговременной стабильности (более чем 650 часов непрерывных испытаний) работы кремниевого электрода для фотоэлектролиза воды, покрытого тонкой пленкой  $Mn_2O_3$ — после восьми месяцев испытаний ток электродов не изменялся.

Дальнейшим шагом в создании электродов на базе n - n-изотипных переходов явились работы по исследованию переходов типа  $n^+ - n$ -Si – TiO<sub>2</sub> и  $n^+ - n$ -Si – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [110].  $n^+ - n$ -гомопереход использовался для улучшения омичности контакта и препятствовал обратному движению электронов из последнего.

Гетероэлектрод CdSe —  $p^+/n$ -Si, изготовленный путем осаждения пленки селенида кадмия на очищенную и затем пассивированную поверхность  $p^+$  — n-солнечного элемента, был использован в [111] в регенеративной жидкостной ячейке с полисульфидным электролитом, где был реализован КПД 9 %.

Последовательное соединение двух переходов (гетеро- и гомо- или двух гетеропереходов [115]) является не единственным перспективным решением. В [116—118] исследованы электроды на основе изотипного гетероперехода, внешний (контактирующий с электролитом) слой которого представляет собой вырожденный полупроводник, поглощение излучения в котором не может обеспечить сколь-нибудь значительный фототок. Поэтому играют роль

только носители заряда, генерированные длинноволновым излучением в защищаемом от фотокоррозии слое. Такие фотоаноды были изготовлены на основе кремния n-типа, на который осаждался слой вырожденных SnO<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или смеси оксидов индия и олова (ITO). Здесь фактически реализуется барьер Шоттки. Интересно, что SnO, и ITO при осаждении их на дырочный кремний уже выступают в качестве «источника» фотодырок. Фотоэлектроны движутся к границе раздела SnO<sub>2</sub> — Si и рекомбинируют в кремний с генерированными в нем длинноволновым излучением дырками. Фотоэлектроны в кремнии, протекая через короткозамкнутую внешнюю цепь, участвуют в восстановлении воды на контрэлектроде из платины. Здесь в фотоанодах на базе анизотипных гетеропереходов n-Si – SnO<sub>2</sub> или Si – ITO в преобразовании участвуют оба слоя, причем фототок определяется, как обычно, минимальной скоростью генерации излучением электронов и дырок в какомлибо из слоев. Потенциал фотоэлектродов из Si более отрицателен, чем у электродов из ITO или SnO<sub>2</sub>, поэтому процесс фотолиза воды не требует приложения внешнего напряжения или обеспечения соответствующей разности в pH между катодным и анодным отсеками фотолизной ячейки [119]. В регенеративном режиме на базе электрода из  $n - Si - SnO_2$  реализован КПД 4,8 % при наличии редокс-пары  $Fe(CN)_6^{4-13-}$ . В  $n-Si - Tl_2O_3 - жидкост$ ном регенеративном элементе реализован КПД 11 % (см. таблицу). Проведенное в [117] сравнение характеристик этого элемента с твердотельной ячейкой на той же основе свидетельствует о том, что, так как их характеристики очень близки, основную роль играет твердотельный гетеропереход между кремнием и  $Tl_2O_3$ .

В [120] изучены свойства электрода на основе n-CdS — RuO<sub>2</sub> и p-Si — RuO<sub>2</sub>. Диоксид рутения из-за незаполненной 4d-орбитали обладает высокой электронной проводимостью, по существу, это скорее металл, чем вырожденный полупроводник.

15. Сложные электроды с нанесенным на полупроводник тонким слоем металла. Нанесение слоя металла на полупроводник с целью повышения его электрокаталитической активности является известным и успешно используемым в электрохимии полупроводников приемом. Металл наносится либо в виде сплошной тонкой пленки, чтобы пропускать излучение к границе раздела металл — полупроводник, либо в виде островков (пятен) или крупнопористой пленки на поверхности полупроводника, допускающих его прямой контакт с электролитом. В ряде случаев на поверхности кремния реализуют пленки силицидов металла. Наилучшие результаты, полученные на фотоэлектродах с тонким слоем металла, представлены в таблице [5, 7, 97, 103 – 105, 117, 121-123].

16. Гетероэлектроды на основе неорганического и органического полупроводников. В последнее время изучение физических и химических процессов в органических полупроводниках находится в центре внимания последователей различных специальностей [124—128]. Среди наиболее интересных для различных применений полимеров с электронной проводимостью транс-(CH)<sub>x</sub> (полиацетилен), полипиррол, полианалин, полипарафенилен. Основные их особенности — существование в них системы сопряженных связей, солитонный механизм проводимости, возможность получения высокой электропроводности путем легирования (допирования) полимера донорами и акцепторами и, следовательно, возможности получения проводимости п- и р-типа в таких системах.

Сегодня фототоки в фотоэлектрохимических преобразователях с электродами на основе органических полупроводников очень малы, поэтому последние пока не представляют интереса как самостоятельные электродные материалы. Однако такие материалы можно использовать в качестве внешнего, контактирующего с электролитом слоя сложного гетероэлектрода.

В литературе имеются сведения об использовании этих материалов в качестве защитного покрытия для Si, GaAs, GaP, InP, халькогенидов и дихалькогенидов различных металлов, окислов TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ITO, в водных и неводных растворах [2, 4, 5, 7, 110, 126–133].

В частности, ряд полимерных полупроводников р-типа прозрачен в большей части спектра видимого излучения, легко допускает осаждение тонких пленок, устойчив к фотокоррозии, и поэтому при анализе процессов в двухслойных системах, состоящих из органического и неорганического полупроводников, можно провести аналогии с проанализированными выше гетерофотоэлектродами. Например, ширина запрещенной зоны Е, наиболее успешно применяемого из полимеров для фотопреобразователей — полипиррола совпадает с E, для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и равна 2,2 эВ. На границе раздела полипиррол — неорганический полупроводник формируется близкий к идеальному барьер Шоттки. В ячейке, содержащей покрытый полипирролом электрод и Рt-электрод, получены следующие значения КПД регенеративного преобразователя: n-GaAs в водном растворе [Fe(CN) $_6^{4-/3}$ -]с избытком ионов CN<sup>-</sup> — 10,6 %, n-Si с подслоем из Pt — 2,3—2,8 % [7, 125, 127, 129]. Эффективностью фотопреобразователя в принципе можно управлять путем осаждения на поверхность полимера благородных металлов [132, 133] или введения в его состав частиц электрокатализатора (например, Pd [132], других металлов платиновой группы и их окислов — RuO<sub>2</sub> [131, 133] и др.).

Помимо органических полупроводников в качестве защитного покрытия для неорганических используют диэлектрические ионообменные полимеры, в объеме которых имеются ионы и редокс-частицы. Среди таких полимеров упомянем полисилоксан, полииндол, полиортофениленциамин и нафион [110, 131, 134-136]. Фотоэлектрохимические процессы в таких системах имеют место не на ГРПЭ, а непосредственно у границы полупроводник полимер, на которой продиффундировавшие через полимер ионы (например, Н<sup>\*</sup>) реагируют с неорганическим полупроводником. Для защитных фотоэлектродов используются также пленки поливинилпиридина с Ru(bipy).Cl [137, 138], полимерные виологены [132, 139—141] и др., сами по себе являющиеся редокс-полимерами.

Общими недостатками сложных гетероэлектродов на основе неорганический полупроводник — полимер являются их низкие пока стабильность во времени, срок службы, КПД, неспособность многих из них работать при нормальных и больших интенсивностях солнечной энергии. Ожидаемые преимущества — возможности работы их в контакте с твердыми электролитами (полиэтиленоксид с редокс-парой KI/I, [130] и др.), создание полностью твердотельных фотоэлектрохимических преобразователей, электрохромного дисплея, электродов сравнения, сенсорных систем [110, 142, 143].

17. Заключение. Решение проблемы создания эффективных фотоэлектродов для преобразования лучистой энергии и фотокатализа будет получено в результате проведения междисциплинарных исследований на стыке физики полупроводников, химической физики, материаловедения, фотоэлектрохимии полупроводников, микроэлектроники, катализа, технологии полупроводников и др. Такие исследования интенсивно ведутся во многих странах, и можно надеяться на получение в ближайшие годы новых впечатляющих результатов.

Автор признателен Л. П. Питаевскому за интерес к работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
- 2. Гуревич Ю. В., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников.— М.: Наука, 1983. 3. Геришер Х. Преобразование солнечной энергии. – М.: Энергоиздат, 1982.

- Арутюнян В. М.//Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Наука, 1985.— С. 74.
- В. М.//Фотоприемники и фотопреобразователи.— Л.: Наука, 5. Арутюнян 1986.- C. 253.
- 6. Плесков Ю. В.//Физическая химия: Современные проблемы.-М.: Химия, 1985.-С. 64.
- 7. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. М.: Мир, 1986.
- Kalyanasundaram K.//Solar Cells. 1985. V. 15. P. 93. 9. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: Всесоюзная конферен-
- ция.— Новосибирск, 1983. 10. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: ІІ Всесоюзная конференция. — Л., 1987.
- ция. Л., 1987. [11] Возобновляемые источники энергии: II Всесоюзная конференция. Ереван, 1985. 12. Метта в R.//Comprehensive Treatise of Electrochemistry. New York: Plenum, 1983. V. 7. P. 529. (Progress in Surface Science). 13. Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М.: Мир, 1964. 14. Kingston R. H., Neustadler S. F.//J. App. Phys. 1955. V. 26. P. 718. 15. Frankl D. R.//Ibidem. 1960. V. 31. P. 1752. Young C. E.//Ibidem. 1961. V. 32. P. 329. 16. Khan S. U. M., Bockris J. O.'M.//Comprehensive Treatise of Electrochemist-ry. New York: Plenum Press, 1983. V. 7. P. 41. 17. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. Электрохимия полупроводников. М.: Hayka, 1965. [11]

- Наука, 1965.

- 18. Паносян Ж. Р., Арутюнян В. М. идр.//Поверхность. 1983. № 1. С. 147. 19. Паносян Ж. Р., Арутюнян В. М. идр.//Ibidem. 1986. № 4. С. 93. 20. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – М.: Наука, 1987.
- [21] Р жанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971.
- 22. а) Арутюнян В. М. и др.//Физика: Межвед. сб.-Ереван: ЕрГУ, 1987. № 8. С. 156.
- 6) Harutunian V. M. et al.//J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. P. 144C. 23. Gärtner W. W.//Phys. Rev. 1959. V. 116. P. 84.
- 24. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1979.
- 25. Мосс Т. и др. Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976.
- 26. Арутюнян В. М. и др.//Альтернативные источники энергии: Материалы советско-итальянского симпозиума. М.: ЭНИН, 1983. Ч. 2. С. 29.
  27. Саркисян А. Г., Арутюнян В. М. и др.//Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 261.

- С.201.
   Паносян Ж. Р., Арутюнян В. М., Борназян Г. С.//Ibidem. С. 846.
   Арутюнян В. М. и др.//Изв. АН АрмССР. Сер. «Физика». 1985. Т. 20. С. 96.
   Маргарян А. Л. Люминесцентные, фотоэлектрические и фотоэлектрохимические свойства кристаллов ТіО, и ZnO: Автореферат диссертации... канд. физ.-мат. има. 1086
- наук. Одесса, 1986. [31] Маргарян А. Л., Паносян Ж. Р., Арутюнян В. М., Меликсетян В. А.//[22a].— С. 118. Нагитиліал V. М. et al.//J. Phys. 1989. V. 1. P. 847. Саркисян А. Г. и др.//[226].— С. 150.
- 32
- Паносян Ж. Р., Арутюнян В. М., Меликсетян В. А.//ФТТ. 1985. 33. 33. II a H O C M H. R. 1., A P J L C L L L T. 19. C. 1633.
  34. F an F.-B. F., B a r d A. J.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1232.
  35. S t r e c k e r t H. H. et al.//Ibidem. 1984. V. 88. P. 1544.
  36. S m i l e y P. M. et al.//J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. P. 1068.
  37. D e c k e r F. et al.//Ibidem. P. 1073.
  39. The thick wind T. M. //Proc. SPIE. 1984. V. 452. P. 120.

- 3/. Decker F. et al.//Ibidem. P. 1073.
  38. Tomkiewicz M.//Proc. SPIE. 1984. V. 452. P. 120.
  39. Garuthura R. et al.//J. App. Phys. 1983. V. 54. P. 6787.
  40. Hobson W. S., Ellis A. B.//Ibidem. P. 5956.
  [41] Silberstein R. P., Tomkiewicz M.//Ibidem. P. 5428.
  42. Fan F.-R. F. et al.//J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 1866.
  43. Streckert H. H., Ellis A. B.//J. Electrochem. Soc. 1982. V. 86. P. 4921.
  44. Fishou D., Kossanyi J.//J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 160, 1607.
  45. Маргарян А. Л., Арутюнян В. М., Паносян Ж. Р.//Учен. зап. ЕрГУ. 1985. № 2 (159). С. 148.
  46. Маргарян А. Л., Паносян Ж. Р. Арутюнян В. М. Маргимос.
- 46. Маргарян А. Л., Паносян Ж. Р., Арутюнян В. М., Меликсет я н В. А.//Х Всесоюзная конференция по физике полупроводников: Тезисы докла-дов.—Минск, 1985.—Т. 3. С. 91.
- 47. Маилян А. Р. Электрические и оптические свойства границы раздела ZnO, TiO<sub>2</sub> — электролит: Автореферат диссертации... канд. физ.-мат. наук. — Одесса, 1987.
- 48. Арутюнян В.М. Генерационно-рекомбинационные эффекты и двойная инжек-ция в полупроводниках.—Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1977.

#### В. М. АРУТЮНЯН

- 49. Пека Г. П. Физические явления на поверхности полупроводников. Киев: Вища школа, 1984.
- Саченко А. В., Снитко О. Ф. Фотоэффекты в приповерхностных слоях 50. полупроводников. – Киев: Наукова думка, 1984.
- [51] Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972
- 52. Тягай В.А., Снитко О.В. Электроотражение света в полупроводниках.-52. Гяга и В. А., Снитко О. В. Электроотражение света в полупроводниках.-Киев: Наукова думка, 1980.
  53. S i l b e r ste i n R. P. et al.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 24. P. 7397.
  54. S i l b e r ste i n R. P. et al.//J. Vac. Sci. and Technol. 1984. V. 19. P. 406.
  55. L e m asson P. et al.//J. App. Phys. 1981. V. 52. P. 6296.
  56. S i r i p a l a W., T o m k i e w i c z M.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 443.
  57. T o m k i e w i c z M.//J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. P. 736.
  58. T o m k i e w i c z M.//J. Photochem. 1985. V. 29. P. 165.
  59. A p v T b H g H B. M H J D.//DWWA H TEXHURCHOE Применение полупроволников

- 57. То шкте w те 2 и. ссан.//л. Ротосовет. 1985. V. 29. Р. 165.
  58. То ткіе w іс 2 М.//Л. Ротосовет. 1985. V. 29. Р. 165.
  59. Арутюнян В. М. идр.//ФИзика и техническое применение полупроводников А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>.- Вильнюс: ВТУ, 1983.-Т. 1. С. 140.
  60. Паносян Ж. Р. и др.//ФТГ. 1985. Т. 27. С. 1526, 1866; Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 41 С. 251.
  61. Паносян Ж. Р. Маргарян А. Л., Арутюнян В. М.//ФТТ. 1986.
- [61] Паносян Ж. Р., Маргарян А. Л., Арутюнян В. М.//ФТТ. 1986. Г. 28. С. 1518.

- 62. Погосян А. А., Арутюнян В. М. идр.//[22a].— С. 123.
  63. Экситоны/Пер. под ред. Э. И. Рашбы, М. Д. Стерджа.— М.: Мир, 1985.
  64. Регатипаде D. et al.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. Р. 479.
  65. Акципетров О. А., Мишина Е. Д.//ДАН СССР. 1984. Т. 274. С. 62. Акципетров О. А., Баранова И. М., Мишина Е. Д.//Ibidem. 1987. Т. 206. С. 1248. C. 296. C. 1348.
- 66. Turner J. et al.//Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37. P. 488.
  67. Nozik A. J.//Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion. New York: Plenum Press, 1981.–P. 263.
  68. Turner Let al. (Photoeffacts of Semiconductor Electrolytic Interfaces. Washing.)
- 68. Turner J.et al.//Photoeffects at Semiconductor Electrolyte Interfaces.— Washington: ACS, 1981.— P. 253.
  69. B ar d A. J. et al.//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3671.
- 69. В ard A. J. et al.//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. Р. 3671.
  70. Nozik A. J.//Interfacial Photoprocesses: Energy Conversion and Synthesis.— Washington: ACS, 1980.— Р. 155.
  [71] Williams F., Nozik A. J.//Nature. 1978. V. 271. Р. 137.
  72. Boudreaux D. S. et al.//J. Appl. Phys. 1980. V. 51. Р. 2158.
  73. Buhks E., Williams F.//Photoelectrochemistry: Fundamental Properties and Measurement Techniques.— Pennington: ACS, 1982.— Р. 1.
  74. Turner J. A., Nozik A. J.//App. Phys. Lett. 1982. V. 41. Р. 101.
  75. Cooper G. et al.//J. Appl. Phys. 1983. V. 54. Р. 6463.
  76. Ross R. T., Nozik A. J.//Ibidem. 1982. V. 53. Р. 3813.
  77. Рашба Э. И. идр.//УФН. 1976. Т. 119. С. 3.
  78. Волков В. А. идр.//Іbidem. 1980. Т. 131. С. 423.
  79. Андо и др. Электронные свойства двухмерных систем.— М.: Мир, 1985,
  80. Силин А. П.//УФН. 1985. Т. 147. С. 485.

- 78. ВОЛКОВ Б. А. и др.//Гонсп. 1900. 1. 100. 1. 20. 120.
  79. Андо и др. Электронные свойства двухмерных систем.— М.: Мир, 1985, 80. Силин А. П.//УФН. 1985. Т. 147. С. 485.
  [81] Nozik A. J. et al.//Nature. 1985. V. 316. Р. 51.
  82. Nozik A. J. et al.//J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. Р. 7805.
  83. Nozik A. J. et al.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. Р. 34.
  84. Rosetti R. et al.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4464.
  85. Nozik A. J. et al.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 397.
  86. Nedeljkovic J. M. et al.//Ibidem. 1986. V. 90. P. 12.
  87. Brus L. E.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4403.
  88. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л.//ФТП. 1982. T. 16. С. 1209.
  89. Екимов А. И. идр.//ЖЭТФ. 1985. T. 88. С. 1490; 1986. T. 90. С. 1795.
  90. Екимов А. И., Онущенко А. А.//Письма ЖЭТФ. 1981. T. 34. С. 363.
  [91] Екимов А. И., Онущенко А. А.//Івіdem. 1972. V. 238. P. 37.
  92. Fujishima A., Honda K.//Nature. 1972. V. 238. P. 37.
  93. Tomkiewicz M., Fay H.//Арр. Phys. 1979. V. 18. P. 1.
  94. Peraldo Bicelli L.//Surface Techn. 1983. V. 20. P. 357.
  95. Лисовски й И. П., Теребежник Л. П.//Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.— Киев. Наукова думка, 1986. № 9. С. 19.
- никовая техника. Киев. Наукова думка, 1986. № 9. С. 19. 96. Heller A.//Science. 1984. V. 223. P. 1141. 97. Johnson E. L.//IEEE Proc. of Intern. Electron Devices Meeting. New York. 1981 \_ p 2.
- Luttmer J. D., Trachtenberg I.//J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 1312.
- 98. Вардапетян Т. А., Арутюнян В. М. и др.//Электротех. пром. Сер. «Хим. и физ. источники тока». 1984. № 3 (96). С. 1. 99. Саркисян А. Г., Арутюнян В. М. и др.//Электрохимия. 1986. Т. 22.
- C. 511. 100. Арутюнян В. М. и др.//Изв. АН АрмССР. Сер. «Физика». 1983. Т. 18. С. 39.
- [101] Арутюнян В. М. идр.//Уч. зап. ЕрГУ. 1984. № 1 (153). С. 73.

290

- 102. Арутюнян В. М. идр.//Гелиотехника. 1985. № 5. С. 3. 103. Маtsumura M. et al.//Solar Energy Mater. 1986. V. 13. Р. 57.
- 104. Lokhande C. D., Pawar S. H.//Mater. Chem. and Phys. 1984. V. 11. P. 201. 105. Chandra S., Pandey R. K.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1982. V. 72. P. 415. 106. Вардапетян Т. А., Арутюнян В. М., Арутюнян Л. А.//Гелиотех-
- 100. Варданетян Т. А., Арутюнян В. М., Арутюнян Л. А.//телиотехника. 1983. № 1. С. 6.
  107. Арутюнян В. М. и др.//Солнечная фотоэлектрическая энергетика.—Ашхабад: Ылым, 1983.— С. 263.
  108. Ноп da K. et al.//Hydrogen Energy Progess: Proc. of the 3rd World Hydrogen Conformation of the 3rd World Hydrogen (1981).
- Сопference. Oxford, 1981. Р. 753. 109. Арутюнян В. М., Вардапетян Т. А.//Гелиотехника. 1983. № 2. С. 3. 110. Кулак А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск:
- (11) Wagner S., Shay J. L.//Арр. Phys. Lett. 1977. V. 31. P. 446. P i n s o n W. E. // Ibidem. 1982. V. 40. P. 970.
  112. Research on Solar Energy Conversion by Means of Physical. Chemical and Biological
- Processes: Report.- Tokyo: Ministry of education, science and culture of Japan. 1983.- Pt. 2. Spey 6.

- 113. Ono H. et al.//Japan J. App. Phys. 1982. V. 21. P. 1075. Morisaki H. et al.//Ibidem. 1980. V. 19. P. 148.
  114. Kainthla R. C. et al.//J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 248.
  115. Gobrecht J. et al.//Ibidem. 1983. V. 130. P. 2280.
  116. Belanger D. et al.//Ibidem. 1986. V. 133. P. 1113.
  117. Switzger L. A. (/Ibidem. P. 222)

- 115. Gobrecht J. et al.//Ibidem. 1983. V. 130. P. 2280.
  116. Belanger D. et al.//Ibidem. 1986. V. 133. P. 1113.
  117. Switzer J. A.//Ibidem. P. 722.
  118. Chyan O. M.-R.//Ibidem. P. 531.
  119. Noda M.//Hydrogen Energy. 1982. V. 7. P. 311.
  120. Gissler W. et al.//J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1733; Solar Energy Mater. 1984. V. 10. P. 309; J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 1251.
  [121] Nakato Y. et al.//J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 900.
  122. Howe A. T. et al.//Ibidem. P. 1369.
  123. Matsumura M. et al.//Solar Energy Mater. 1986. V. 14. P. 475.
  124. Горьков Л. П.//УФН. 1984. T. 144. C. 381.
  125. Chamberlain C. A.//Solar Cells. 1983. V. 8. P. 47.
  126. Hermann A. M.//App. Phys. Commun. 1983. V. 4. P. 59.
  127. Noufi R. N.//Ibidem. P. 33.
  128. Симон Ж., Андре Ж. Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.
  129. Skotheim T. et al.//J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1737.
  130. Skotheim T., Lundstrom I.//Ibidem. 1982. V. 129. P. 894.
  131] Noufi R.//Jbidem. 1983. V. 130. P. 2126.
  132. Daube K. A. et al.//J. Photochemistry. 1985. V. 29. P. 71.
  133. Frank A. J., Honda K.//Ibidem. P. 195.
  134. Hughes R. S. et al.//App. Phys. Lett. 1982. V. 40. P. 853.
  135. Henning T. P., Bard A. J.//J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 613.
  136. Schmidt S. K. et al.//J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1705.
  139. Fan F.-R. F. et al.//J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1705.
  139. Fan F.-R. F. et al.//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 103. P. 6178.
  130. Sagnuir M. K. et al.//J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1705.
  133. Fan F.-R. F. et al.//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 103. P. 6188.
  140. Bard A. J. et al.//Ibidem. 1982. V. 103. P. 6176.
  135. Henning T. P., Bard A. J.//J. Electrochem. Soc. 1982.
  136. Schmidt S. K. et al.//J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1705.
  - 143. Irganäs O., Lundström. I.//J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. P. 1129.