

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МАСУТА Игорь Дмитриевич

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ (ВЫРОДЖЕННЫХ) ОКСИДОВ
МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

(специальность 02.00.04 - физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск - 1992

589
730.2

36.493

Работа выполнена в Белорусском государственном университете

Научный руководитель

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760731 (0)

Официальные оппоненты

А.А.Бечер

- доктор физико-математи-
ческих наук
А.А.Патрин

Ведущая организация

- Институт физики Санкт-
Петербургского государ-
ственного университета

Защита состоится " " _____ 1992 года в
часов на заседании специализированного совета Д 056.03.04 при
Белорусском государственном университете (220080, г.Минск-80,
проспект Ф.Скорины, 4, Белгосуниверситет), ауд. 206.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан " " _____ 1992 года.

Ученый секретарь
специализированного совета
докт.хим. наук

Л.П.КРУЛЬ

Актуальность темы. Значительный научный интерес к изучению фотоиндуцированных окислительно-восстановительных процессов на поверхности полупроводников, контактирующих с реакционной средой, обусловлен обозначившимися перспективами практического применения процессов и систем такого рода. Одним из основных направлений исследований в этой области является фотоэлектрохимическое (ФЭХ) преобразование солнечной энергии; ведутся также работы по созданию новых методов ФЭХ регистрации информации, контроля параметров и обработки поверхности полупроводников; показана возможность ФЭХ моделирования процессов, протекающих в негалогидсеребряных фотографических системах.

Поскольку создание эффективных ФЭХ систем предъявляет к полупроводниковым материалам ряд требований, одновременного сочетания которых при использовании индивидуальных полупроводников достигнуть пока не удалось, исследования в данной области ведутся по двум направлениям: изучение ФЭХ свойств сложных многокомпонентных гетероструктур (ГС) и расширение круга исследуемых объектов, в том числе за счет нетрадиционных для современной фотоэлектрохимии полупроводников. Следует отметить, что большинство проведенных исследований было направлено на установление связи между объемными электрофизическими параметрами и ФЭХ свойствами полупроводников и ГС на их основе; при этом, как правило, значительно меньше внимания уделялось изучению факторов, обусловленных взаимодействием поверхности полупроводника с реакционной средой — закрепления краев зон и фиксации уровня Ферми на межфазной границе раздела, электрокаталитических, редокс-каталитических, химических и других поверхностных процессов, определяющих механизм функционирования ФЭХ систем. В связи с вышеизложенным актуальным представляется не только развитие исследований, направленных на разработку и изучение ФЭХ параметров новых полупроводниковых материалов, но также и более глубокое изучение механизмов протекания темновых и фотоиндуцированных процессов на границе раздела "полупроводник/реакционная среда", что позволило бы составить целостную картину ФЭХ поведения изучаемых систем.

Использование комплексного подхода представляется особенно необходимым при изучении свойств ФЭХ систем на основе полупроводников, нетрадиционных для современной фотоэлектрохимии (выращенных, с ярко выраженной структурной и энергетической неоднородностью, с особыми электрокаталитическими свойствами) — функциони-

ЛНБ им. В. Стефанька
АН УССР
18 APR 95



дукших по механизму редокс-катализа). Значительный интерес в качестве объекта подобного исследования представляет вырожденный оксид кадмия, характеризующийся сочетанием ряда свойств, обуславливающих принципиальную возможность его применения в качестве фотоанодного материала в ФЭХ преобразователях. Изучение механизма фотогенерации и переноса носителей заряда в системе "вырожденный полупроводник/электролит" представляет также и самостоятельную научную ценность, поскольку наличие активности в фотоиндуцированных процессах у вырожденных полупроводников трудно объяснить в рамках традиционных представлений фотоэлектрохимии и вопрос о природе такой активности остается до настоящего времени нерешенным.

В развитие работ, направленных на поиск и изучение новых многокомпонентных ФЭХ систем, представляется целесообразным использовать в качестве объекта исследования $n-p$ гетеропереходы (ГП) с внутренним узкозонным компонентом n -типа и внешним слоем широкозонного полупроводника с дырочной проводимостью. Важным достоинством ГП данного типа, обусловленным особенностями его энергетического строения, является, в частности, отсутствие потенциального барьера для неосновных носителей, генерируемых светом во внутреннем компоненте ГП. К числу наиболее предпочтительных материалов, пригодных для создания такого рода ГП, может быть отнесен монокристаллический кремний, характеризующийся оптимальным для ФЭХ преобразователей значением ширины запрещенной зоны и высокой ФЭХ активностью, а также покрытия (в том числе комбинированные и композитные) на основе широкозонных оксидов хрома (III) и никеля (II), обладающие p -типом проводимости и кроме того - ярко выраженной редокс-каталитической активностью в процессах окислительного электроорганического синтеза. Последнее обстоятельство предполагает возможность совмещения защитных и электрокаталитических функций во внешнем широкозонном компоненте ГП, что является одним из наиболее перспективных направлений в создании эффективных многокомпонентных ФЭХ систем, ориентированных на гетерогенно-каталитический синтез целевых продуктов.

Цель работы, в соответствии с изложенной выше актуальностью проблемы, состояла в изучении механизма фотогенерации и переноса носителей заряда в вырожденных полупроводниках (на примере $n-SrO$) и многокомпонентных системах, включающих сильно легированные и вырожденные оксиды металлов (в том числе с высокой

электрокаталитической активностью), а также в установлении особенностей влияния реакционной среды на эффективность и природу фотоиндуцированных процессов, протекающих на границе раздела "полупроводник (ГС)/электролит".

Научная новизна работы. Проведено изучение фотоэлектрохимических, электрофизических и электрокаталитических свойств оксида, гидроксида и гидроксигалогенидов кадмия, оксидов хрома (III) и никеля (II), композитных и комбинированных покрытий, а также ГС на их основе; определены значения квантовой эффективности (η) ФЭХ процессов, ширины запрещенной зоны (E_g) и тип оптических переходов, связанных с межзонным переносом фотогенерированных носителей заряда.

В результате изучения электрофизических и ФЭХ параметров ГП с внутренним узкозонным компонентом n-типа (монокристаллический кремний) и внешним широкозонным электрокаталитическим слоем p-типа (оксиды хрома, никеля, композитные и комбинированные покрытия на их основе) установлено, что механизм фотогенерации и переноса носителей заряда в данных ГП может быть описан в рамках модели резкого анизотипного ГП. На примере окисления алифатических спиртов до кетонов или карбоновых кислот (в зависимости от состава электрокаталитического слоя) показано, что фотоаноды на основе данных ГП обладают высокой квантовой эффективностью в процессах селективного фотостимулированного электросинтеза целевых органических продуктов, связанного с инжекцией фотодырок из внутреннего компонента ГП во внешний с последующим протеканием поверхностных реакций по механизму редокс-катализа.

Исследование механизма фотогенерации и переноса носителей заряда в вырожденном оксиде кадмия n-типа, контактирующем с различными средами, показало, что в системе CdO/электролит возможно достижение высоких η в области собственного поглощения CdO при различной степени его объемного вырождения; наблюдаемый в спектрах η сдвиг Бурштейна-Мосса указывает на преимущественный вклад в фототок электронно-дырочных пар (ЭДП), фотогенерируемых в квазинейтральном объеме CdO. Изучение электрооптического эффекта, обнаруженного в данной системе и обусловленного модуляцией электрическим полем энергии Ферми в оксиде кадмия, а также импедансометрические данные свидетельствуют о снятии вырождения в приповерхностной области CdO электродов (при любой степени объемного вырождения) в условиях анодной поляризации и блокирования тока

основных носителей электролитическим контактом, что сопровождается образованием области пространственного заряда (ОПЗ) в SnO , обеспечивающей разделение ЭП и появление фоточувствительности SnO в ФЭХ процессах с их участием; в контактах с другими средами, не обладающими блокирующим действием, вырожденный $n\text{-SnO}$ не фоточувствителен. С использованием специально разработанной ФЭХ методики показано, что в вырожденном $n\text{-SnO}$ неосновные носители с различной эффективной массой, фотогенерируемые в соответствующих максимумах верхней валентной зоны за счет межзонных переходов с различными E_g , характеризуются также собственными значениями диффузионной длины (L_p) и параметров поверхностных электродных реакций; значения L_p являются аномально высокими для вырожденного полупроводника (до $5 \cdot 10^{-3}$ см), что может быть связано с существованием перколяционных каналов для неосновных носителей в вырожденном $n\text{-SnO}$.

Установлено, что активность SnO в фотохимических процессах обусловлена фотогенерацией ЭП в инородных кадмийсодержащих полупроводниковых соединениях, образующихся на его поверхности за счет химических реакций с участием SnO и компонентов электролита — как индуцируемых внешним облучением и поляризацией, так и обменных. Показано, что спектральное распределение фототока, генерируемого во внутреннем компоненте такого рода ГС, может быть использовано для изучения оптических параметров внешнего компонента, причем, в отличие от традиционного ФЭХ метода, возможно определение значений E_g и типа оптических переходов в условиях лимитирования фотоотклика поверхностной рекомбинацией и/или электродной кинетикой на границе раздела полупроводник/электролит.

Практическая ценность. Разработан и апробирован на примере ряда полупроводниковых соединений методологический аппарат определения на основе ФЭХ измерений диффузионной длины неосновных носителей, ширины запрещенной зоны, типа оптических переходов, параметров поверхностных электродных процессов для сильно легированных и вырожденных полупроводников, а также определения ширины запрещенной зоны, типа оптических переходов и оптической толщины полупроводниковых покрытий (тонких пленок и мелких частиц), входящих в состав гетероструктур (ГС) на основе ФЭХ активных полупроводниковых матриц.

Исследованы оптические и ФЭХ свойства ранее не изучавшихся

полупроводников - гидроксигалогенидных соединений кадмия. Установлено, что данные соединения, наряду с гидроксидом кадмия, определяют чувствительность фотослоев на основе оксидокадмиевых суспензий. Полученные результаты позволяют наметить пути целенаправленного создания новых регистрирующих систем на основе ГС "оксид кадмия/поверхностный слой кадмийсодержащего полупроводника (гидроксид, гидроксигалогениды, халькогениды кадмия и т.д.)", обладающих светочувствительностью в широком диапазоне оптического спектра (в зависимости от спектральной чувствительности внешнего компонента ГС).

Показана принципиальная возможность использования ГС на основе анизотипных гетеропереходов с внутренним узкозонным фоточувствительным компонентом n-типа (монокристаллический кремний) и внешним, функционирующим по механизму редокс-катализа, широкозонным защитно-каталитическим слоем р-типа (оксиды хрома (III) и никеля (II), композитные и комбинированные покрытия на их основе) в качестве фотоанодов в перспективных ФЭХ преобразователях солнечного излучения, ориентированных на фотоиндуцированный электрокаталитический синтез целевых органических продуктов.

Разработан способ модифицирования полупроводниковых фотоанодов для придания им каталитической активности в процессах электроокислительного синтеза ряда органических соединений и фотостимулированного электролиза воды, заключающийся в ФЭХ осаждении на их поверхность пленок оксида-гидроксида никеля (III) из раствора, содержащего ионы никеля (II) и аммиак.

На защиту выносятся:

- результаты исследования электрохимических и ФЭХ свойств вырожденного n-CdO и гетероструктур на его основе в различных электродных системах, позволяющие выяснить природу фотохимической и ФЭХ активности оксида кадмия в водных средах, а также влияние степени объемного вырождения n-CdO на эффективность протекания темновых и фотоиндуцированных процессов в системе "оксид кадмия/электролит";

- методика определения диффузионной длины неосновных носителей, параметров поверхностных электродных процессов, ширины запрещенной зоны и типа оптических переходов в сильно легированных и вырожденных полупроводниках, обладающих ФЭХ активностью, на основе фотоэлектрохимических и оптических данных;

- методика определения ширины запрещенной зоны и типа опти-

ческих переходов полупроводниковых покрытий (тонких пленок и мелких частиц), сформированных на поверхности ФЭХ активной подложки, на основе фотоэлектрохимических измерений;

- совокупность экспериментальных данных по исследованию электрофизических, электрокаталитических и ФЭХ свойств пленок оксидов хрома (III) и никеля (II), композитов и гетероструктур на основе Cr_2O_3 , позволяющая выяснить электрокаталитические и ФЭХ характеристики нестехиометрических оксидов $\text{Cr}_2\text{O}_3^{\text{TPP}}$ и NiO^{TPP} , а также механизм функционирования и роль компонентов оксиднохромовых композитов в процессах электрокаталитического синтеза органических соединений;

- совокупность экспериментальных данных по изучению темновых и фотоиндуцированных окислительно-восстановительных процессов в электродных системах на основе анизотипных гетеропереходов "кремний p-типа/оксид металла p-типа (пленки оксидов хрома (III) и никеля (II), композитные и комбинированные покрытия на их основе)", проливающая свет как на механизм переноса носителей заряда в гетеропереходах и природу электродных процессов на границе раздела электрод/электролит, так и на эволюцию данных гетероструктур в процессах фотоэлектрокаталитического синтеза органических соединений.

Апробация работы. По теме диссертационной работы опубликовано 10 научных статей и 11 тезисов докладов конференций. Материалы диссертации докладывались на Всесоюзной конференции "Синтез и исследование халькогенидных пленок" (Свердловск, 1986); IV и V Всесоюзных совещаниях "Воздействие ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы" (Кемерово, 1986, 1990 гг.); II Всесоюзной конференции по фотокаталитическому преобразованию солнечной энергии (Ленинград, 1987 г.); VI Всесоюзном совещании по фотохимии (Новосибирск, 1989 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа содержит 282 страницы машинописного текста, в том числе 78 рисунков, 16 таблиц и список цитированной литературы из 223 наименований. Текст диссертации состоит из введения, трех глав, в которых представлены используемые методики, экспериментальные результаты и их обсуждение, а также заключения и выводы. Краткие обзоры литературных данных, касающихся предмета диссертации, приведены в начале соответствующих глав; кроме того, необходимые сведения из литературы рассмотрены непосредственно при обсуждении

результатов.

Методика эксперимента. Основной объект исследования в данной работе — полупроводниковые гетероструктуры (ГС) — получали осаждением на полупроводниковую матрицу ($n\text{-Si}$, $n\text{-CdO}$) слоя другого полупроводника; в ряде случаев ГС на основе $n\text{-CdO}$ формировались самопроизвольно — в результате химических либо фотохимических превращений на оксиднокадмиевой поверхности в ходе изучаемых процессов на границе раздела "полупроводник/реакционная среда". Керамические образцы CdO получали в виде таблеток из порошкообразного оксида кадмия марки "ос.ч." холодным прессованием с последующим их спеканием на воздухе при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$; поверхностный слой стравливался в 10 M HNO_3 . Для получения ГС на основе $n\text{-Si}$ использовались пластины монокристаллического кремния (в основном 8 ЭКЭ 4,5 КЭС 0,01), из которых вырезались подложки необходимого размера, подвергавшиеся затем стандартной химической очистке. При изучении электрофизических и ФЭХ свойств тонкопленочных элементов ГС кроме полупроводниковых использовались и металлические подложки — титан или платина, в зависимости от характера исследуемых процессов, состава реакционной среды, морфологии полупроводниковых слоев и т.д.

Нанесение на подложки тонкопленочных оксидных элементов ГС проводилось несколькими методами: термолизом растворов, содержащих соли соответствующих металлов и/или металлоорганические соединения; пиролитическим осаждением из паровой фазы (далее по тексту индекс "ПФ"); ФЭХ осаждением из растворов, содержащих ионы соответствующих металлов. Так, пленки TiO_2 были получены гидролизом на воздухе (с последующим их прогревом при 500°C) раствора полибутилтитаната (ПБТ) в трет-бутаноле. Подобным же образом — гидролизом изопропанольного раствора ПБТ, CrCl_3 , SbCl_3 с последующей термообработкой (500°C) на воздухе — получали композитные покрытия на основе оксидов хрома, титана и сурьмы. Пленки $\text{Cr}_2\text{O}_3^{\text{ПФ}}$ и $\text{NiO}^{\text{ПФ}}$ осаждались на нагретые (500°C) подложки пиролизом паров ацетилацетонатов хрома (III) и никеля (II) в кислородно-аргоновой атмосфере. Пленки NiOON наносились на ГС " $n\text{-Si/оксид металла}$ " путем фотоанодного осаждения из водного раствора, содержащего сульфат никеля (II) и аммиак.

Экспериментальная техника исследований в данной работе базировалась на использовании методов электрохимии (поляризационные изменения темнового и фотоиндуцированного тока, спектроскопия фо-

тока, электролитическая модификация методов электроотражения и импедансометрии, и др.), а также ряда других физических и физико-химических методов (рентгенография, спектроскопия обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ , спектрофотометрия, электронная и оптическая микроскопия, и др.).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование механизма фотоиндуцированных процессов в системе "вырожденный $n\text{-CdO}$ /электролит" и влияния степени объемного вырождения полупроводника на эффективность их протекания предполагало возможность получения образцов CdO с варьируемой в широком диапазоне энергией Ферми основных носителей заряда ($\Delta E_F = F - E_C$, где F - уровень Ферми, E_C - уровень дна зоны проводимости), характеризующей степень их вырождения; это в свою очередь обусловило необходимость экспериментального контроля концентрации (n_0) и подвижности (μ_0) основных носителей заряда, определяющих величину ΔE_F . На основании результатов электронномикроскопического (ЭМ) и рентгенографического (РГ) исследования, измерений электропроводности и эффекта Холла, анализа литературных данных показано, что применявшаяся методика позволяет получить поликристаллические образцы CdO (решетка типа NaCl) с плотно прилегающими друг к другу зернами, электронным типом проводимости, а также значениями n_0 и μ_0 , соответствующими различной степени вырождения основных носителей: от слабого ($\Delta E_F = 2,0$ кТ при $T_a = 700^\circ\text{C}$) до сильного ($\Delta E_F = 11,7$ кТ при $T_a = 1000^\circ\text{C}$) вырождения.

Электрохимические и фотовольтагические (ФВХ) свойства CdO с различными значениями ΔE_F исследовались в водных растворах ряда электролитов (Na_2SO_4 , NaOH , NaSCN , Na_2S , Na_2Se , KCl , KI , KBr и др.). На основании изучения зависимости величины фототока (i^{ph}) от электродного потенциала (φ) и энергии облучения ($h\nu$), а также ЭМ и РГ данных установлено, что при погружении CdO электродов в эти растворы и/или при протекании в их среде анодных процессов (как темновых, так и фотоиндуцированных) на поверхности CdO образуются инородные кадмийсодержащие соединения, обладающие собственной фоточувствительностью (во всех исследованных в данной работе случаях - n -типа), и в результате происходит формирование ГС с "поверхностным" соединением в качестве внешнего компонента (индекс "ext") и внутренним (индекс "int") оксиднокадмиевым компонентом. Специфика функционирования такого рода ГС будет рассмотрена ниже; для исследования же процессов, связанных

с генерацией i^{ph} собственно в CdO , наиболее подходящим (т.е. "индифферентным") из опробованных в данной работе оказался $0,2 M$ раствор $NaSCN$ ($pH 6$), поскольку в этом растворе процессы формирования "поверхностных" соединений, оказывающие в ряде случаев существенное влияние на ФЭХ свойства CdO , наименее выражены, а также достигается наибольшая квантовая эффективность (η) и стабильность во времени генерируемого в CdO фототока. Следует отметить, что характер спектров i^{ph} и общий вид i^{ph}, ψ -зависимостей одинаковы для всех указанных электролитов и не зависят от величины $\Delta E_p CdO$: при $\psi < \psi_{on}^{int}$ регистрируется фототок, генерируемый в слое "поверхностных" соединений, а при $\psi > \psi_{on}^{int}$ ($\psi_{on} CdO \approx 0,4 V$ в $0,2 M NaSCN$) спектр анодного фототока, резко возрастающего с увеличением ψ , соответствует области собственного поглощения CdO . То обстоятельство, что фототок, обусловленный фотогенерацией электронно-дырочных пар (ЭДП) в CdO , протекает при $\psi > \psi_{on}^{int}$, подтверждается также катодным сдвигом ψ_{on}^{int} , наблюдаемым при увеличении $n_p CdO$ и совпадающим по величине с характерным для полупроводниковых электродов смещением потенциала плоских зон (ψ_{fb}) на $-0,06 V/pn_D$.

Для выяснения возможности формирования области пространственного заряда (ОПЗ) в CdO электродах (что является одним из наиболее принципиальных моментов при изучении механизма генерации фототока в вырожденных полупроводниках), а также для оценки влияния внешнего электрического поля на оптические свойства CdO в данной работе было проведено импедансометрическое и электромодуляционно-спектроскопическое исследование границы раздела "вырожденный $n-CdO$ /индифферентный электролит". Установлено, что при различных значениях $\Delta E_p CdO$ зависимость дифференциальной емкости (C) от величины ψ может быть описана в области анодных смещений уравнением Мотта-Шоттки для полупроводника n -типа с истощенным слоем; на это указывает совпадение полученных из C^{-2}, ψ -зависимостей значений концентрации ионизованных доноров (N_D) и $\psi_{fb} CdO$ с величинами n_p и $\psi_{on} CdO$ соответственно. Очевидно, что формирование в вырожденном $n-CdO$ истощенного слоя означает резкое снижение n_p на поверхности электрода, сопровождающееся снятием вырождения основных носителей в ОПЗ. Изучение поляризационных и спектральных зависимостей сигнала электроотражения (ЭО), обнаруженного в данной электродной системе, показало, что регистрируемый электрооптический эффект обусловлен модуляцией внешним

электрическим полем величины ΔE_p в приповерхностной области CdO электродов (т.е. электрическим аналогом сдвига Бурштейна-Мосса - эффектом заполнения зон); в связи с этим регистрируемый с ростом анодного потенциала длинноволновый сдвиг максимума спектра ЭО, а также уменьшение амплитуды сигнала ЭО при $\psi > \psi_{0n, \text{CdO}}$ можно рассматривать как независимое подтверждение снижения под действием анодной поляризации значений n_0 , приводящего при $\psi > \psi_{0n}$ к образованию ОПЗ, в которой отсутствует вырождение по основным носителям (независимо от степени их вырождения в квазинейтральном объеме CdO электродов).

Анализ поляризационных зависимостей темнового и фотоиндуцированного тока, полученных в ряде растворов (0,2 М NaSCN , 0,2 М KI , 0,2 М $\text{KI} + 10^{-3}$ М I_2 , 0,1 М NaOH и др.), показал, что блокирующие свойства контакта CdO / электролит определяются малыми токами обмена электрохимических реакций с участием основных носителей $n\text{-CdO}$; различие в токах обмена для разных электролитов обуславливает особенности в перераспределении скачка потенциала между слоем Гельмгольца и ОПЗ CdO и, как следствие - различный механизм протекания темновых и неодинаковую эффективность фотоиндуцированных электрохимических процессов. Важно подчеркнуть, что при условии подбора оптимального состава реакционной среды высокие величины η (десятки процентов) имеют место и при сильном объемном вырождении $n\text{-CdO}$ ($\Delta E_p = 11,7$ кТ); для слабо вырожденного $n\text{-CdO}$ ($\Delta E_p = 2,0$ кТ) возможно достижение стопроцентного квантового выхода фототока.

Столь высокая ФЭХ активность $n\text{-CdO}$, как это следует из обнаруженного в спектрах η сдвига Бурштейна-Мосса, обусловлена нетипичным для сильно легированных полупроводников превалированием диффузионного тока неосновных носителей над дрейфовым. Об этом же свидетельствует проведенная с учетом данных емкостных и электрооптических измерений оценка вклада дрейфовой составляющей в фототок, которая показывает, что доля носителей заряда, фотогенерируемых в ОПЗ CdO , не превышает 5-6% от общего их количества, принимающего участие в протекании фототока.

С целью получения информации о природе транспорта неосновных носителей в вырожденном $n\text{-CdO}$, обеспечивающего, очевидно, значительное преобладание их диффузионной длины (L) над шириной ОПЗ (w), было проведено изучение зонной структуры и ряда параметров неосновных носителей оксида кадмия (в том числе и L) в зависи-

мости от степени его объемного вырождения. Из данных по спектральному распределению η следует, что фотогенерация неосновных носителей в CdO осуществляется за счет трех межзонных переходов: одного прямого и двух не прямых; полученные результаты являются экспериментальным подтверждением теоретических расчетов зонной структуры CdO , указывающих на наличие одного минимума нижней зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна и трех максимумов верхней валентной зоны (ВВЗ), один из которых расположен также в центре зоны Бриллюэна. Использование традиционной ФЭХ методики определения L (из $\ln(1-\eta)$, $\varphi^{1/2}$ -зависимостей, где φ_{sc} - скачок потенциала в ОПЗ) привело к получению для $n\text{-CdO}$ лишней физической смысла отрицательной величины L , что свидетельствует о неприменимости уравнения Бутжера-Гартнера для описания ФЭХ свойств CdO , обусловленной пренебрежением в модели Гартнера ролью таких поляризационно-зависимых факторов, влияющих на величину фототока, как поверхностная рекомбинация и электродная кинетика.

В связи с этим в данной работе на основе уравнения Вильсона, учитывающего соотношение скоростей поверхностной рекомбинации ЭП (S_r) и электродной стадии ФЭХ процесса (S_t), была разработана оригинальная методика определения величин L , S_r и S_t . Это уравнение, практически не использовавшееся ранее для определения параметров полупроводников ввиду своей сложности, значительно упрощается для сильно легированных полупроводников с истощенным слоем и может быть представлено в виде

$$\eta^{-1} = K^{-1}(1+W/L)^{-1} + K^{-1}(1+W/L)^{-1} L^{-1} \alpha^{-1} \quad (I)$$

где $K = S_t/(S_t + S_r)$, α - коэффициент оптического поглощения полупроводника; уравнение (I), очевидно, может быть легко решено графически относительно L в области линеаризации η^{-1} , α^{-1} -зависимостей, полученных в любой точке i^{ph} , φ -кривых. Дополнительное использование емкостных данных (для расчета W и K) и полученного путем дифференцирования уравнения Вильсона выражения

$$\left(\frac{d\eta}{d\varphi_{sc}} - K \frac{\alpha}{2} W_0 \varphi_{sc}^{-1/2}\right)^{-1} \frac{e}{kT} \exp\left(-\frac{e\varphi_{sc}}{kT}\right) = K^{-1} D^{-1} (S_t + S_r) (L + \alpha^{-1})$$

позволяет путем его графического решения в виде $(d\eta/d\varphi_{sc} - K\alpha/2 \times W_0 \varphi_{sc}^{-1/2})^{-1} (e/kT) \exp(-e\varphi_{sc}/kT)$, α^{-1} -зависимостей определить также параметры $S_t(\varphi)/D$ и $S_r(\varphi)/D$ (где D - коэффициент диффузии неосновных носителей).

С учетом известного выражения для α вблизи края собственного поглощения полупроводника и уравнения (1) можно получить соотношение

$$\eta \hbar \omega / [K(1+W/L) - \eta] = A_n L (\hbar \omega - E_g)^{1/n},$$

позволяющее путем экстраполяции линейной части $\{\eta \hbar \omega / [K(1+W/L) - \eta]\}^n$, $\hbar \omega$ -зависимостей находить значения E_g ($n = 1/2$ и $n = 2$ для непрямых и прямых межзонных переходов соответственно).

Применение предлагаемого подхода для n -CdO с использованием спектральных и поляризационных зависимостей η , а также литературных данных по спектральному распределению α свидетельствует о том, что в вырожденном n -CdO неосновные носители с различной эффективной массой, фотогенерируемые в соответствующих максимумах ВЕЗ за счет межзонных переходов с различными E_g , характеризуются также собственными значениями параметров L , $S_t(\psi)$ и $S_r(\psi)$. Характерно, что увеличение ΔE_p CdO сопровождается неравномерным для различных долин валентной зоны снижением значений L , а рост анодного смещения - снижением не только S_r , но также и более медленным уменьшением S_t , обуславливающим некоторые особенности ФЭХ поведения n -CdO. Аномально высокие для вырожденного полупроводника значения L_p CdO (10^{-4} - 10^{-3} см), а также небольшое их снижение при переходе от слабой к сильной степени объемного вырождения позволяет предположить возможность существования в вырожденном n -CdO перколяционных каналов, обеспечивающих эффективный диффузионный транспорт неосновных носителей заряда и образующихся за счет крупномасштабных флуктуаций потенциального рельефа в тех областях долин валентной зоны, которые соответствуют пониженной концентрации донорных дефектов.

Исследование особенностей фотохимического поведения CdO электродов, связанных с формированием слоев "поверхностных" соединений, показало, что величина катодного фотопотенциала, обусловленного образованием барьера Мотта-Шоттки на границе раздела "внешний компонент/электролит", оказывается в ряде случаев достаточной для протекания процессов фотовосстановления CdO до кадмия или фотоосаждения металлов из раствора при действии облучения из области собственного поглощения "поверхностных" соединений. Эти данные, а также результаты исследования спектрального распределения фототока $i^{ph, ext}$, генерируемого при $\psi < \psi_{48}$ CdO, позволяет связать фоточувствительность слоев на основе оксиднокадмиевых сус-

пензий с формированием в них некоторых фоточувствительных кадмий-содержащих соединений (гидроксид или гидроксигалогениды кадмия - в зависимости от состава водного раствора на стадии диспергирования CdO).

На основании импедансометрического и ФЭХ исследования установлено, что в ГС такого рода внешний компонент является пористым и не препятствует доступу компонентов раствора к оксиднокадмиевой поверхности, а его влияние на ФЭХ активность CdO подложки обусловлено перераспределением скачка потенциала между компонентами ГС, в значительной мере определяемого наличием специфической адсорбции ионов из раствора на поверхности внешнего компонента. На примере ГС CdO/CdS показано, что спектральное распределение фототока, генерируемого во внутреннем компоненте ($i^{\text{ph, int}}$), может быть использовано для определения ряда параметров (ширины запрещенной зоны, типа оптических переходов, оптической толщины) внешнего компонента ГС, в том числе и в условиях лимитирования $i^{\text{ph, int}}$ скоростью поверхностных электродных процессов.

Возможность непосредственного доступа компонентов раствора к поверхности CdO является необходимым условием формирования ОПЗ в оксиде кадмия и, соответственно, наличия у него собственной ФЭХ активности; это подтверждается сохранением сдвига Бурштейна-Мосса в спектрах η^{int} и величины $\psi_{\text{от}} \text{CdO}$, а также отсутствием фототоклика от CdO в ГС с беспористым внешним компонентом ($n\text{-CdO}/p\text{-Cr}_2\text{O}_3^{\text{np}}$, $n\text{-CdO}/p\text{-NiO}^{\text{np}}$) и идентичностью вольт-фарадных и ФЭХ характеристик этих ГС таковыми для пленок $\text{Cr}_2\text{O}_3^{\text{np}}$ и NiO^{np} на металлических подложках.

Напротив, в ГС на основе $n\text{-Si}$, являющегося близким аналогом $n\text{-CdO}$ по ширине наименьшей запрещенной зоны, и пленок оксидов хрома и никеля ($n\text{-Si}/p\text{-Cr}_2\text{O}_3^{\text{np}}$, $n\text{-Si}/p\text{-NiO}^{\text{np}}$) образование барьера Шоттки на твердофазной гетерогранице (ГГ), обеспечивающего высокую ФЭХ активность внутреннего компонента, происходит уже на стадии формирования ГС. На основании данных спектроскопии обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ (ОРР) по строению ГГ, изучения поляризационных и спектральных зависимостей фототока и фотопотенциала, а также их сопоставления с таковыми для индивидуальных компонентов ГС установлено, что ФЭХ поведение ГС $n\text{-Si}/p\text{-Cr}_2\text{O}_3^{\text{np}}$ и $n\text{-Si}/p\text{-NiO}^{\text{np}}$ может быть описано в рамках модели резкого анизотропного гетероперехода; при

этом для электродных систем на основе данных ГС характерно наличие трех видов стационарного во времени фототока: 1) анодный фототок $i_a^{ph, int}$ (соответственно, катодный фотопотенциал), протекающий в области обратных смещений; 2) катодный фототок $i_c^{ph, ext}$ вызванный генерацией ЭПН во внешнем компоненте и разделением их в ОПЗ на границе раздела с раствором; 3) "аномальный" анодный фототок $i_{an}^{ph, int}$, протекающий при высоких уровнях прямого смещения в результате возбуждения ЭПН во внутреннем компоненте ГС.

Генерация $i_a^{ph, int}$ в ГС $n-Si / p-Cr_2O_3^{np}$ и $n-Si / p-NiO^{np}$ наблюдается при действии света с энергией $E_g^{int} < h\nu < E_g^{ext}$ начиная с потенциала φ_{on}^{int} достаточно высокого анодного, чтобы обеспечить эффективный транспорт фотогенерированных носителей заряда из внутреннего компонента через ГТ на границу раздела с раствором; отсутствие на ГТ потенциального барьера для выхода фотодырок из $n-Si$ во внешний компонент обуславливает возможность достижения величин η^{int} , близких в максимуме спектральной чувствительности к ста процентам. При обратных смещениях, недостаточных для протекания $i_a^{ph, int}$, генерируются лишь импульсы тока в момент включения и выключения облучения, что связано, вероятно, с характерными для ГС на основе кремния процессами заряжения-разряжения электронных состояний на ГТ (граничных состояний).

В области прямых смещений в зависимости от спектрального состава облучения генерируются возрастающие с увеличением катодного потенциала фототоки: $i_{an}^{ph, int}$ ($E_g^{int} < h\nu < E_g^{ext}$) либо $i_c^{ph, ext}$ ($h\nu > E_g^{ext}$). Характерно, что величина $i_c^{ph, ext}$ соответствует величине катодного фототока, который генерируется в пленках $Cr_2O_3^{np}$ и NiO^{np} , нанесенных на металлическую подложку; в то же время темновые токи в ГС значительно ниже (на 2-3 порядка и более в области анодных потенциалов). Подобное поведение свидетельствует о наличии на ГТ потенциального барьера для основных носителей (что также подтверждается результатами импедансометрического исследования системы ГС/электролит) и может быть связано с генерационно-рекомбинационным механизмом их переноса через ГТ, лимитирующего протекание темновых токов в области заповных смещений.

На справедливость такого предположения указывает генерация в данных ГС на фоне катодного темнового тока (i_c^d) анодного фототока $i_{an}^{ph, int}$ и наличие "эффекта длинноволновой подсветки", заключающегося в снижении величины $i_c^{ph, ext}$ при дополнительном (одновременном с коротковолновым) облучении ГС светом с энергией

$E_g^{int} < h\nu < E_g^{ext}$. Очевидно, что протекание i_c^d и $i_c^{ph,ext}$ связано с переносом дырок по v -зоне внешнего компонента к ИТ, где они рекомбинируют с электронами из s -зоны n -Si через граничные состояния. В этом случае фотогенерация ЭП в внутреннем компоненте ГС в условиях, исключающих выход фотодырок из n -Si к электродной поверхности (т.е. в области Φ , соответствующей протеканию $i_c^{ph,ext}$ и $i_{an}^{ph,int}$), должна приводить к уменьшению числа заполненных граничных состояний и, как следствие - к снижению темпа рекомбинации на ИТ и уменьшению величин i_c^d и $i_c^{ph,ext}$, что и наблюдается в действительности в виде $i_{an}^{ph,int}$ и "эффекта длинноволновой подсветки" соответственно.

Полученные с использованием методов фотоэлектрохимии, спектрофотометрии, ОРР и оптической микроскопии результаты указывают на то, что в системе " n -Si / p - Cr_2O_3 / индифферентный электролит" фототок $i_a^{ph,int}$ (а также темновой анодный ток) затрачивается в основном на окисление Cr_2O_3 до оксида хрома (VI) с последующим его химическим растворением; это приводит к растравливанию слоя $Cr_2O_3^{np}$, постепенной локализации ФЭХ процессов в образующихся в нем порах и, как следствие - к растворению оксида хрома (III) на ИТ, сопровождающемуся электрхимической инактивацией оставшейся части защитного покрытия и потере ФЭХ активности ГС в результате пассивации n -Si слоем образующегося оксида кремния.

Деградация ГС n -Si / p - NiO^{np} , также наблюдающаяся при генерации $i_a^{ph,int}$, обусловлена протеканием с участием высших оксидов никеля (нерастворимых в воде) основного ФЭХ процесса: редокс-каталитического разложения воды и последующего механического разрушения слоя NiO^{np} выделяющимся газообразным кислородом; различие в химической природе электродных процессов обуславливает значительно более высокую устойчивость к фотокоррозии ГС с оксидноникелевым покрытием: так, если в ГС n -Si / p - $Cr_2O_3^{np}$ ($d^{ext} = 0,4$ мкм) уменьшение $i_a^{ph,int}$ наполовину при его начальной величине 2 mA/cm^2 происходит за 2-2,5 мин, то в ГС n -Si / p - NiO^{np} ($d^{ext} = 0,3$ мкм) при исходном значении $i_a^{ph,int} = 12$ mA/cm^2 - за 12 часов.

Аналогичный механизм функционирования и деградации в темновых анодных процессах обнаружен для пленок $Cr_2O_3^{np}$ и NiO^{np} , нанесенных на металлические (титановые) подложки; это позволило предположить возможность осуществления в ФЭХ варианте реакций окис-

лительного электроорганического синтеза, протекающих на оксидно-хромовых и оксидноникелевых анодах по механизму редокс-катализа. На примере модельных реакций окисления бутанола до масляной кислоты ($n\text{-Si} / p\text{-NiO}^{\text{np}}$) и изопропанола до ацетона ($n\text{-Si} / p\text{-Cr}_2\text{O}_3^{\text{np}}$) установлено, что протекание на поверхности ГС фотоиндуцированных редокс-каталитических процессов, подавляющих конкурирующие фотокоррозионные процессы, приводит к значительному (в 3-4 раза) увеличению ФЭХ стабильности ГС; при этом селективность протекающих окислительных реакций (выход по фототоку масляной кислоты и ацетона составляет около 80%) соответствует таковой для анодов $\text{Ti}/\text{NiO}^{\text{np}}$ и $\text{Ti}/\text{Cr}_2\text{O}_3^{\text{np}}$.

Дополнительное увеличение фотокоррозионной стабильности ГС с оксиднохромовым внешним слоем может быть достигнуто при замене водных растворов на неводные (для ГС $n\text{-Si} / p\text{-Cr}_2\text{O}_3^{\text{np}}$ в метанольно-изопропанольном растворе перхлората натрия - более, чем на порядок). Другой подход заключается в использовании композитных защитно-каталитических покрытий на основе оксидов хрома, титана и сурьмы (с соотношением атомных плотностей $\text{Cr} : \text{Ti} : \text{Sb} = 1,8 : 1,0 : 0,17$ в композите с наибольшей электрокаталитической активностью); так в ГС $n\text{-Si} / \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{Sb}_2\text{O}_4$ после 50%-ного спада исходного $i_a^{\text{ph, int}} = 2 \text{ mA/cm}^2$ за первый час его протекания в последующие 10-20 ч фототок снижается незначительно. Исследование методом ОРР показало, что механизм фотодеградации (а также деградации в темновых анодных процессах) композитного покрытия в целом совпадает с таковым для пленок $\text{Cr}_2\text{O}_3^{\text{np}}$ - с тем лишь отличием, что электрохимическая коррозия композита сопровождается потерей атомов хрома и титана, пропорциональной стехиометрическому составу пленки, при практически неизменном содержании атомов сурьмы в защитном слое.

Дальнейший рост ФЭХ стабильности ГС $n\text{-Si} / p\text{-NiO}^{\text{np}}$ может быть достигнут за счет дополнительного фотоанодного осаждения на поверхность ГС пленки оксида-гидроксида никеля (III) из раствора, содержащего ионы никеля (II); при этом выход по фототоку целевого продукта (масляной кислоты) близок к 100%, а ФЭХ характеристики ГС остаются неизменными в течение десятков часов при $i_a^{\text{ph, int}} = 10 \text{ mA/cm}^2$.

Возможность эффективной генерации фототока в сочетании с высокой селективностью протекающих на поверхности ГС редокс-каталитических реакций, а также отсутствие зависимости механизма за-

рядового транспорта через ГГ в темновых и фотоиндуцированных процессах от природы электрохимических реакций на границе раздела с реакционной средой обуславливает перспективность использования такого рода ГС в ФЭХ системах, ориентированных на синтез целевых органических продуктов; ключевым фактором, определяющим ФЭХ стабильность данных ГС, является кинетика конкурирующих между собой гетерогенных редокс-каталитических и фотокоррозионных процессов на границе раздела электрод/электролит.

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность использования в качестве фотоанодов полупроводниковых гетероструктур с внутренним узкозонным компонентом *n*-типа (монокристаллический кремний) и внешним широкозонным защитно-каталитическим слоем (оксиды хрома, никеля, композиты и комбинированные покрытия на их основе), обладающих высокой эффективностью и селективностью (а также высокой стабильностью в случае ГС с оксидноникелевым покрытием) в процессах окислительного ФЭХ синтеза органических соединений. С использованием метода обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ установлен стехиометрический состав пиролитических оксиднохромовых (Cr_2O_3) и композитных ($\text{Cr}_2\text{O}_3: \text{TiO}_2: \text{Sb}_2\text{O}_4$) и редокс-каталитических слоев; показано, что механизм их электрохимической коррозии заключается в переходе ионов хрома (VI) в раствор, сопровождающемся растравливанием оксиднохромового слоя, а в случае композита - одновременным разрушением TiO_2 каркаса.

2. В результате изучения методами электрохимии, фотоэлектрохимии и импедансометрии закономерностей фотогенерации и переноса носителей заряда в электродных системах на основе анизотропных гетеропереходов *n*-Si / *p*- Cr_2O_3 и *n*-Si / *p*-NiO установлено, что:

- перенос основных носителей заряда через твердофазную гетерограницу протекает по генерационно-рекомбинационному механизму и является лимитирующей стадией темновых электрохимических процессов;

- в условиях облучения область пространственного заряда на твердофазной гетерогранице не препятствует выходу неосновных носителей, генерируемых светом во внутреннем компоненте, во внешний компонент ГС, что наряду с высоким качеством гетеропереходов обуславливает возможность достижения близких к единице значений квантового выхода фототока при облучении ГС светом из области собственного поглощения кремния.



3. Исследование методами фотоэлектрохимии, оптики и импедансометрии показало, что пиролитические пленки $p\text{-Sr}_2\text{O}_3$ характеризуются одним прямым и одним непрямым оптическим переходом в области фундаментального поглощения Sr_2O_3 ; установлено, что ФЭХ процессы индуцируются облучением не только из области фундаментального поглощения Sr_2O_3 , но и из области оптических $d-d$ переходов в ионе хрома (III), однако ФЭХ активность в области $d-d$ переходов на I-2 порядка ниже таковой в области фундаментального поглощения.

4. Проведено систематическое исследование ФЭХ свойств вырожденного оксида кадмия, контактирующего с водными растворами электролитов:

- на основании сопоставления результатов холловских, емкостных, электрохимических и ФЭХ измерений показано, что в условиях внешней анодной поляризации для $n\text{-CdO}$ с различной степенью объемного вырождения характерна фиксация краев зон компонентами водных растворов, приводящая к снятию вырождения и образованию обедненного слоя в приповерхностной области CdO , сопровождающемуся появлением у оксида кадмия ФЭХ активности;

- обнаружен и исследован электрооптический эффект в системе "вырожденный CdO / электролит"; показано, что он обусловлен эффектом заполнения зон, обусловленным модуляцией внешним электрическим полем энергии Ферми основных носителей; наблюдаемое с увеличением анодного потенциала длинноволновое смещение максимума спектра ЭО однозначно подтверждает факт обеднения приповерхностной области CdO электродов по основным носителям в условиях анодной поляризации независимо от степени объемного вырождения полупроводника;

- установлено, что достижение высокого квантового выхода фототока (десятки процентов) возможно для $n\text{-CdO}$ с различной степенью объемного вырождения, причем по мере ее увеличения наблюдается постепенное снижение эффективности ФЭХ процессов;

- на основании обнаруженного в спектрах фототока CdO сдвига Бурштейна-Мосса впервые показано, что в вырожденном полупроводнике в ФЭХ процессах возможно преимущественное протекание диффузионного тока неосновных носителей по сравнению с дрейфовым.

5. На основе модели Вильсона и использования спектральной (а не поляризационной, как в традиционном ФЭХ методе) зависимости фототока разработана оригинальная фотоэлектрохимическая мето-

дика определения в вырожденных и сильно легированных полупроводниках диффузионной длины неосновных носителей, ширины запрещенной зоны, а также параметров, характеризующих скорость поверхностной рекомбинации и электродной реакции на границе раздела полупроводник/электролит. Показано, что в вырожденном $n\text{-CdO}$ неосновные носители с различной эффективной массой характеризуются собственными значениями параметров поверхностных электродных процессов и диффузионной длины, величина которой является аномально высокой для вырожденного полупроводника (10^{-5} – 10^{-3} см) и сложным образом зависит от степени его объемного вырождения.

6. В результате систематического исследования фотоиндуцированных процессов на поверхности ГС с оксидом кадмия в качестве внутреннего компонента установлено, что:

- в условиях, исключающих образование обедненного слоя в CdO , фотохимическая и ФЭХ активность оксида кадмия, контактирующего с водными растворами электролитов, обусловлена генерацией ЭП в тонком слое кадмийсодержащих полупроводниковых соединений, которые образуются на оксиднокадмиевой поверхности за счет электрохимических (фотоэлектрохимических) и/или обменных химических реакций с участием CdO и компонентов электролита; обнаружен новый класс фоточувствительных соединений – гидроксигалогениды кадмия, определены такие их параметры как ширина запрещенной зоны и тип оптических переходов;

- образование пористых поверхностных соединений не препятствует протеканию ФЭХ процессов с участием оксида кадмия; показана возможность использования спектрального распределения фототока, генерируемого во внутреннем компоненте такого рода ГС, для определения E_g и типа оптических переходов внешнего компонента, в том числе и в условиях лимитирования фотоотклика скоростью поверхностных электродных процессов;

- в отсутствие поляризации облучение контакта ГС/электролит светом из области собственного поглощения внешнего компонента возможно протекание гетерофазно-сенситивизированных процессов фотовосстановления CdO до кадмия и фотоосаждения металла из раствора;

- нанесение на поверхность CdO беспористых пленок $p\text{-NiO}$ и $p\text{-Cr}_2\text{O}_3$ приводит к полной ФЭХ инактивации CdO , что с учетом результатов изучения ГС $n\text{-CdO}$ /пористый внешний компонент, $n\text{-Si}/p\text{-NiO}$ и $n\text{-Si}/p\text{-Cr}_2\text{O}_3$ позволяет сделать вывод о необ-

ходимости непосредственного контакта компонентов раствора с поверхностью CdO для появления у вырожденного оксида кадмия ФЭХ активности.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кулак А.И., Свиридов В.В., Позняк С.К., Макута И.Д., Стрельцов Е.А. Катодный фототок в фотоэлектрохимических системах на основе диоксида титана // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. - 1987. - № 4. - С. 24-30.
2. Макута И.Д., Позняк С.К., Кулак А.И., Стрельцов Е.А. Фотоэлектрохимические свойства вырожденного поликристаллического оксида кадмия // Электрохимия. - 1988. - Т. 24, № 10. - С. 1409-1411.
3. Макута И.Д., Позняк С.К., Кулак А.И., Стрельцов Е.А. Образование гидроксидных и гидроксигалогенидных слоев на поверхности оксида кадмия и их фотоэлектрохимические свойства // Электрохимия. - 1989. - Т. 25, № 2. - С. 271-275.
4. Стрельцов Е.А., Кулак А.И., Макута И.Д. Фотоэлектрохимические процессы на анодах из вырожденного оксида кадмия в сульфидном электролите // Электрохимия. - 1989. - Т. 25, № 9. - С. 1274-1276.
5. Макута И.Д., Свиридов В.В., Позняк С.К., Кулак А.И. Фотоэлектрохимические свойства оксида хрома // Докл. АН БССР. - 1989. - Т. 33, № 6. - С. 538-541.
6. Makuta I.D., Poznyak S.K., Kulak A.I., Streltsov E.A. Photo-current generation and optical transitions on degenerate cadmium oxide photoanodes // Phys. Stat. Sol. (a). - 1989. - V. 111, № 1. - P. 193-199.
7. Poznyak S.K., Makuta I.D., Kulak A.I. Photoelectrochemical behaviour of n-silicon photoanodes coated with chromium (III) oxide films and Cr_2O_3 containing composite layers // Solar Energy Mater. - 1989. - V. 18, № 6. - P. 357-364.
8. Makuta I.D., Poznyak S.K., Kulak A.I. Hole diffusion transport and photocurrent generation in the degenerate n-CdO/electrolyte junction // Solid State Commun. - 1990. - V. 76, № 1. - P. 65-68.
9. Позняк С.К., Кулак А.И., Макута И.Д. Определение оптических параметров инородных поверхностных слоев на полупроводниковых электродах // Докл. АН БССР. - 1991. - Т. 35, № 9. - С. 810-

10. Макута И.Д., Кулак А.И. Определение параметров неосновных носителей заряда в сильнодопированных полупроводниках методами фотоэлектрохимии // Докл. АН БССР. - 1991. - Т. 35, № II. - С. 1000-1003.
11. Кулак А.И., Макута И.Д., Позняк С.К. и др. Фотоиндуцированные процессы на поверхности полупроводниковых гетероструктур // Всесоюз. конф. по воздействию ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы: Тез. докл. - Кемерово, 1986. - С. 180.
12. Макута И.Д., Свиридов В.В., Стрельцов Е.А., Кулак А.И. Гетероструктуры на основе оксидов металлов: изучение структуры, энергетического (зонного) строения и свойств в фотоиндуцированных процессах // Всесоюз. конф. по синтезу и исследованию халькогенидных пленок: Тез. докл. - Свердловск, 1986. - С. 52.
13. Kulak A.I., Sviridov V.V., Makuta I.D. et al. Photoinduced oxidation and reduction of the semiconductor oxides surface and photomemory effects // XIII Int. Conf. on Photochemistry. Budapest. - 1987. - P. 561-562.
14. Кулак А.И., Макута И.Д., Позняк С.К. и др. Фотоэлектрохимические процессы в электродных системах на основе полупроводниковых гетеропереходов // II Всесоюз. конф. по фотокаталитическому преобразованию солнечной энергии: Тез. докл. - Ленинград, 1987. - С. 209-210.
15. Kulak A.I., Poznyak S.K., Makuta I.D., Streltsov E.A. Photoinduced processes on semiconductor oxide heterostructures // XII IUPAC Symp. Bologna. - 1988. - P. 201-202.
16. Kulak A.I., Poznyak S.K., Makuta I.D., Sviridov D.V. Photoelectrocatalytic synthesis of organic compounds on n-silicon oxide-film-coated photoanodes // The 40th ISE Meeting. Kyoto. - 1989. - P. 62-63.
17. Макута И.Д., Позняк С.К. Фотоиндуцированные окислительно-восстановительные процессы на полупроводниковых гетероструктурах // VI Всесоюз. совещ. по фотохимии: Тез. докл. - Новосибирск, 1989. - С. 290.
18. Стрельцов Е.А., Макута И.Д. Фотоиндуцированные процессы в системе "вырожденный полупроводник/электролит" // VI Всесоюз. совещ. по фотохимии: Тез. докл. - Новосибирск, 1989. -

С. 289.

19. Свиридов Д.В., Кулак А.И., Позняк С.К., Макута И.Д. Моделирование процессов в полупроводниковых гетероструктурах и связанные с ними эффекты памяти // У Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы: Тез. докл. - Кемерово, 1990. - С. 131.
20. Кулак А.И.; Макута И.Д., Позняк С.К., Свиридов Д.В. Фотоэлектрохимический синтез на полупроводниковых гетероструктурах // Всесоюз. конф. по фотоэлектрохимии и фотокатализу: Тез. докл. - Минск, 1991. - С. 88-90.
21. Макута И.Д., Кулак А.И. Новый фотоэлектрохимический метод определения диффузионной длины неосновных носителей, параметров поверхностных электродных процессов и ширины запрещенной зоны в сильно легированных и вырожденных полупроводниках // Всесоюз. конф. по фотоэлектрохимии и фотокатализу: Тез. докл. - Минск, 1991. - С. 79.

Подписано к печати 14.06.91. Заказ 475.
 Тираж 100 экз. Формат 60 x 84/16. Объем печ. л. 12.
 Бумага № 1.
 Отпечатано на ротанприте БГУ.
 Минск, 220050, ул. Бобруйская, 7.