НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ім. В.І.ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

ЧОРНОКОЖА Тарас Семенович

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМІ МОДИФІКОВАНИЙ CdSe-ПОЛІСУЛЬФІДНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ

Спеціальність 02.00.05 - електрохімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1994

АВ 31.447

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії Національної Академії наук України

Науковий керівник – доктор хімічних наук, професор О.Т.Васько

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Е.В.Панов
кандидат хімічних наук М.Ф.Губа

Провідна організація – Київський політехнічний інститут

Захист відбудеться "29" грудня 1994 р. о 10 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д01.6.16.01 при Інституті загальної та неорганічної хімії НАН України за адресою: 252680, Київ-142, проспект академіка Палладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України

Автореферат розіслано "21" листопада 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат хімічних наук Т.С.Глущак

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00755904 (U)

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

АВ-31.477

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність і ступінь дослідженості тематики. Зростаюче споживання енергії при одночасному виснаженні та подорожчанні викопних енергоресурсів настійливо вимагає пошуку нових нетрадиційних її джерел. Серед видів енергії, що відновлюються, найбільшу увагу привертає сонячна - екологічно чиста і практично невичерпна, використання якої вже в найближчому майбутньому здатне вирішити ряд проблем "малої" енергетики. На сьогодні найбільш поширеним є спосіб прямого перетворення сонячної енергії в електричну за допомогою твердофазних сонячних елементів. Проте висока вартість таких пристроїв, зумовлена застосуванням надчистих напівпровідникових матеріалів і складною технологією виготовлення, стоїть на заваді їх подальшому поширенню.

Електрохімічні напівпровідникові фотоперетворювачі здатні стати альтернативним твердофазним аналогам перш за все завдяки їх низькій собівартості. З цієї точки зору вельми перспективними є елементи регенеративного типу на основі полікристалічних напівпровідникових електродів з високим значенням коефіцієнта поглинання світла в видимій частині спектра. Зручним матеріалом для створення таких електродів є селенід кадмію, для якого існує ряд порівняно нескладних методів одержання тонких плівок з високою фоточутливістю. Водночас, незважаючи на значний об'єм досліджень системи CdSe-полісульфідний електроліт, ряд принципових питань залишається нез'ясованим. Так, в літературі існують протиріччя стосовно

механізму переносу заряду у вказаній системі та механізму модифікування поверхні фотоелектрода, відсутні дані щодо впливу інтенсивності світла і температури на протікання фотоелектрохімічного процесу, недостатньо розроблені наукові основи технології та конструкцій фотоелектрохімічних елементів і батарей.

Робота виконувалася у відповідності з темами: № 00994 "Підвищення ефективності та стабільності фотоелектрохімічних перетворювачів сонячної енергії", № 045397 "Розробка теоретичних основ поверхнево-об'ємних електрон-іонних процесів в напівпровідникових електрохімічних системах і технологій виготовлення фотоперетворювачів, первинних перетворювачів та індикаторів".

Мета роботи - встановлення основних закономірностей фотоелектрохімічних процесів, що протікають в перетворювачі сонячної енергії на основі модифікованого CdSe-електрода, а також пошук шляхів підвищення ефективності фотоперетворення.

Основні завдання наукового дослідження були конкретизовані наступним чином:

- вияснення механізму дії модифікування поверхні фотоелектрода на будову межі розділу CdSe/електроліт та на кінетику фотоелектрохімічного процесу;

- дослідження впливу умов синтезу електродів електрохімічного фотоперетворювача на ефективність перетворення сонячної енергії в електричну;

- вивчення характеристик фотоелектродів з модифікованого селеніду кадмію в залежності від інтенсивності освітлення та температури;

- розробка основ технології виготовлення електродів і

конструкцій фотоелектрохімічних елементів і батарей.

Теоретична цінність дослідження та його наукова новизна. Розроблено модель будови межі розділу полікристалічний CdSe/сульфід-полісульфідний електроліт з урахуванням наявності на цій межі акцепторних поверхневих електронних станів (ПЕС), що перезаряджаються при поляризації електрода, і, відповідно, наявності області потенціалів з частковим "відкріпленням меж зон на поверхні".

Встановлено механізм впливу модифікування поверхні фотоелектрода з CdSe на ефективність перетворення сонячної енергії в електричну. Показано, що іонна обробка поверхні фотоелектрода зменшує концентрацію ПЕС, що призводить до зростання напруги холостого ходу і к.к.д. перетворювача за рахунок зсуву потенціалу плоских зон і зменшення швидкості поверхневої рекомбінації.

Показано, що зростання інтенсивності освітлення (до 500 мВт/см^2) фотоелектрода з полікристалічного селеніду кадмію, одержаного методом пульверизації, підвищує ефективність фотоперетворення. Вперше продемонстрована можливість використання електрохімічних фотоелементів в умовах концентрованого випромінювання.

Встановлено, що суттєвий внесок в температурну залежність вихідних характеристик фотоелемента належить провідності електроліту.

Практична цінність роботи. Одержані в роботі нові дані про будову межі CdSe/електроліт, про механізм модифікування поверхні фотоелектрода і особливості протікання електродних процесів використані при створенні ефективного фотоелектрохімічного перетворювача (ФЕХП) сонячної енергії регенератив-

ного типу.

Для цього:

- розроблені основи технології виготовлення фотоелектрода з площею робочої поверхні 10-20 $см^2$ і к.к.д. 4-6 %, а також протиелектрода з високою електрокаталітичною активністю;

- запропоновано новий робочий електроліт для ФЕХП з покращеними експлуатаційними характеристиками;

- розроблено оригінальні конструкції фотоелектрохімічних перетворювачів, що дозволило виготовити ряд лабораторних макетів рідинних сонячних батарей.

Рівень реалізації наукових розробок. Створено дослідно-промисловий зразок електрохімічної сонячної батареї з акумулятором для автономного живлення переносної радіоапаратури та засобів зв'язку.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на наукових конференціях ІЗНХ НАН України, VIII Всесоюзній нараді з фізики поверхневих явищ в напівпровідниках (Київ, 1984), IV Українській республіканській конференції з електрохімії (Харків, 1984), 37 з'їзді Міжнародного електрохімічного товариства (Вільнюс, 1986), XI Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1986), Всесоюзній науково-практичній конференції "Основні напрями і досвід використання нетрадиційних джерел енергії в народному господарстві" (Душанбе, 1988), VII Всесоюзній конференції з електрохімії (Чернівці, 1988).

Публікації. Основні результати досліджень по темі дисертації опубліковані в 14 друкованих працях, в тім числі в 6 статтях і 5 авторських свідоцтвах на винаходи.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, аналітичного огляду літератури, експериментально-методичної частини, викладення та обговорення результатів, висновків і переліку цитованої літератури (140 назв). Дисертація викладена на 135 сторінках друкарського тексту, вміщує 33 малюнки та 6 таблиць.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист. Всі експериментальні дані, що використані в дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Інтерпретація результатів досліджень та їх узагальнення здійснені дисертантом спільно з проф. О.Т.Васько.

Методологія, методи дослідження. Дисертаційна робота виконана із застосуванням комплексу експериментальних методів досліджень, до складу якого входили як традиційні методи вивчення твердих електродів, так і оригінальні фотоелектрохімічні методики. Використаний спосіб аналізу залежностей фотопотенціалу і квантового виходу фотоструму від потенціалу електрода дозволив визначити цілий ряд параметрів, що характеризують об'ємні та поверхневі властивості фоточутливих полікристалічних плівок селеніду кадмію.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В першому розділі дисертаційної роботи проаналізовано і узагальнено літературні дані стосовно особливостей фотоелектрохімічного перетворення сонячної енергії в електричну за допомогою елементів регенеративного типу. Відмічено пере-

ваги системи полікристалічний CdSe - полісульфідний електроліт для створення ефективних і водночас дешевих фотоелектрохімічних перетворювачів. Зроблено критичний аналіз існуючих методів одержання тонких плівок селеніду кадмію. Детально проаналізовано основні фактори, що лімітують швидкість електродного процесу на фотоаноді. Розглянуто вимоги, що висуваються до протиелектродів, електролітів та конструкцій ФЕХП. На завершення розділу обґрунтовано вибір об'єкта досліджень та конкретизовано завдання роботи.

Другий розділ присвячено експериментальним методам досліджень, використаним в дисертаційній роботі.

Фотоелектрохімічні вимірювання здійснювали за допомогою установки, що дозволяє реєструвати вольт-амперні характеристики як при монохроматичному освітленні електрода, так і при освітленні, що імітує сонячне, а також записувати залежність фотоструму (фотопотенціалу) від довжини хвилі світла при постійному потенціалі (струмі) електрода.

Для вимірювання навантажувальних характеристик ФЕХП розроблено установку, що забезпечує автоматичну реєстрацію параметрів і дозволяє проводити тривалі лабораторні випробовування як окремих фотоелектрохімічних елементів, так і малогабаритних сонячних батарей.

Склад і структуру фоточутливих плівок селеніду кадмію визначали методами мікрорентгеноспектрального, рентгенофазового та термогравіметричного аналізів. Світловідбивну здатність поверхонь фотоелектродів та конструкційних матеріалів вимірювали за допомогою спектрофотометрії.

В третьому розділі наведені результати експериментальних досліджень процесів синтезу та модифікування фоточутливих плівок селеніду кадмію. Полікристалічні плівки отримували методом пульверизації суспензії, що містила дрібнодисперсний порошок CdSe, на титанову основу з наступною термообробкою. Вивченням впливу атмосфери та температури відпалу на характеристики фотоелектродів знайдено, що максимальна фоточутливість полікристалічних плівок CdSe досягається відпалом в атмосфері повітря при температурі 470±10°С. За даними мікрорентгеноспектрального та рентгенофазового аналізів відпалені плівки після хімічного травлення не містять оксидних фаз і складаються з селеніду кадмію вюрцитної структури. Внаслідок відпалу відбувається збільшення розміру зерен кристалітів.

Нами знайдено, що ефективним засобом підвищення фоточутливості CdSe-електрода є модифікування його поверхні шляхом хімічного травлення в суміші азотної та соляної кислот з наступною іонною обробкою в розчині $ZnCl_2$. Іонна обробка (ІО) у порівнянні з хімічним травленням (ХТ) призводить до зростання всіх трьох вихідних характеристик фотоелектрода: струму короткого замикання $I_{кз}$, напруги холостого ходу $V_{хх}$ та коефіцієнта корисної дії (табл.1).

Таблиця 1

Характеристики модифікованих CdSe-фотоелектродів

Вид обробки	$I_{кз}$, мА/см^2	$V_{хх}$, В	к.к.д., %	E_{fb}, В (н.в.е.)
ХТ	13,4	0,60	4,0	-1,22
ІО	14,4	0,75	5,2	-1,29

Для з'ясування механізму впливу модифікування поверхні фотоелектрода на будову межі розділу напівпровідник/електроліт нами використано метод стаціонарного фотопотенціалу. При поляризації напівпровідникового електрода відносно потенціалу плоских зон на величину $\Delta E = E - E_{fb}$ падіння потенціалу розподіляється між областю просторового заряду (ОПЗ) напівпровідника (ΔE_{sc}) і шаром Гельмгольця (ΔE_H):

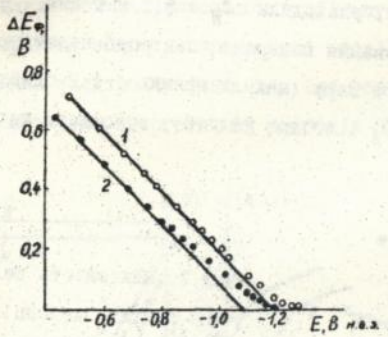
$$\Delta E = \Delta E_{sc} + \Delta E_H \ . \qquad (1)$$

Значення ΔE_{sc} визначали вимірюванням величини стаціонарного фотопотенціалу ΔE_Φ CdSe-фотоелектрода при високому рівні освітлення, коли ΔE_Φ співпадає з ΔE_{sc}. При цьому в області потенціалів, де величиною ΔE_H можна знехтувати, справедливе співвідношення

$$\frac{d(\Delta E_{sc})}{d(\Delta E)} = \frac{d(\Delta E_\Phi)}{d(\Delta E)} = 1 \ . \qquad (2)$$

Отже, критерієм досягнення високого рівня освітленості може слугувати спостереження прямолінійної залежності фотопотенціалу від потенціалу електрода з нахилом, що дорівнює одиниці. Отримані нами експериментальні залежності фотопотенціалу від електродного потенціалу для зразків модифікованого CdSe представлені на мал. 1. В широкому інтервалі значень E нахил залежності ΔE_Φ дорівнює одиниці як для електродів після ХТ, так і після ІО, тобто в цьому діапазоні все падіння потенціалу локалізоване в ОПЗ напівпровідника. Потенціал плоских зон E_{fb} визначали як потенціал, при якому експериментальне значення фотопотенціалу дорівнює нулю. Визначена таким чином величина E_{fb} відрізняється від значення, отриманого екстраполяцією прямолінійної ділянки ΔE_Φ - залежності, що

є свідченням суттєвої зміни потенціалу в шарі Гельмгольця.



Мал.1. Залежність фотопотенціалу $\Delta E_ф$ від потенціалу E модифікованого CdSe-електрода: *1* - електрод після іонної обробки; *2* - електрод після хімічного травлення.

За наявності поверхневих електронних станів (ПЕС) на межі розділу напівпровідник/електроліт величина скачка потенціалу в шарі Гельмгольця обчислюється за формулами:

$$\Delta E_H = (2\varepsilon\varepsilon_0 q N_D)^{1/2} f(\Delta E_{sc})/C_H + Q_t/C_H \; ; \qquad (3)$$

$$f(\Delta E_{sc}) = [(kT/q)\exp(-q\Delta E_{sc}/kT) + \Delta E_{sc} - kT/q]^{1/2} \; ; \qquad (4)$$

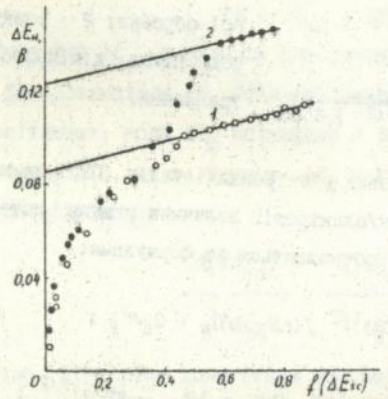
$$Q_t = - q \sum_t N_t f_t \; ; \qquad (5)$$

$$f_t = [1 + \exp((E_t^0 - E_F + q\Delta E_{sc})/kT)]^{-1} \; , \qquad (6)$$

де N_t - густина електронних станів; E_t^0 - енергія рівнів ПЕС; ε, ε_0 - діелектрична проникність напівпровідника і вакууму відповідно; q - заряд електрона; N_D - концентрація донорів; k - постійна Больцмана; T - абсолютна температура; C_H - ємність шару Гельмгольця; E_F - енергія рівня Фермі.

На мал. 2 наведено експериментальну залежність ΔE_H від

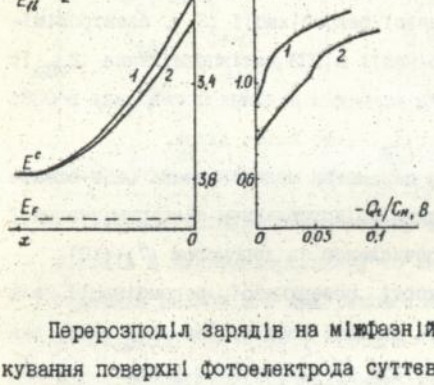
$f(\Delta E_{sc})$. Величину ΔE_H визначали як різницю ΔE і ΔE_Φ. З нахилу прямолінійної залежності, що спостерігається в області великих значень ΔE_{sc}, знаходили $C_H = 5{,}2$ мкФ/см^2. Як видно з малюнку, модифікування поверхні електрода не змінює ємності іонного подвійного шару (нахили прямих 1 і 2 однакові). Ступінчаста зміна ΔE_H, згідно (3)-(6), зумовлена перезарядженням ПЕС.



Мал.2. Залежність величини падіння потенціалу в шарі Гельмгольця ΔE_H від $f(\Delta E_{sc})$: 1 - електрод після іонної обробки; 2 - після хімічного травлення.

Порівнянням експериментальних залежностей ΔE_Φ від темнового потенціалу з теоретичними, обчисленими за допомогою виразів (3)-(6), встановлено наявність на поверхні CdSe-електрода щонайменше двох акцепторних поверхневих електронних станів. Визначені густини (N_t) та енергетичні рівні (E_t - в потенціальній шкалі відносно E_{fb}) ПЕС, значення яких наведено в таблиці 2. Видно, що внаслідок іонної обробки концентрація ПЕС зменшується, що призводить до зсуву E_{fb} у від'ємну область. Згідно з (3), результатом зменшення N_t має бути зниження падіння потенціалу в шарі Гельмгольця, що дійсно спостерігається для CdSe-електрода (див.мал. 2). Отже, іонне пере-

розподіляє заряди на межі розділу фаз, причому таким чином, що зменшується падіння потенціалу в іонному подвійному шарі, а вигин зон напівпровідника збільшується. Отримані дані віддзеркалює зонна діаграма межі розділу CdSe/сульфід-полісульфідний електроліт (мал. 3). Для порівняння на цьому ж малюнку наведено енергетичний розподіл ПЕС.



Мал.3. Схема енергетичних рівнів на межі CdSe / полісульфідний електроліт після IO(1) і ХТ(2) фотоелектрода; E_C, E_{fb} - зона провідності при стаціонарному потенціалі і при потенціалі плоских зон відповідно.

Перерозподіл зарядів на міжфазній межі внаслідок модифікування поверхні фотоелектрода суттєво впливає на швидкість електродного процесу, про що свідчать результати вимірювання спектральної залежності квантового виходу (η) фотоструму. Зростання величини η CdSe-електрода саме в короткохвильовій частині спектра, що спостерігається після іонної обробки, є свідченням зменшення швидкості поверхневої рекомбінації.

Для кількісного опису залежності квантового виходу фотоструму від потенціалу нами використано аналітичні вирази, що грунтуються на теорії Гертнера, однак на відміну від останньої, враховують кінцеву швидкість електрохімічної реакції, а також рекомбінації на поверхні і в ОПЗ напівпровідника:

$$\eta = \eta_\Gamma / K \ , \qquad (7)$$

$$\eta_\Gamma = 1 - (1 + \alpha L_p)^{-1} \exp(- \alpha \delta_0 \sqrt{\upsilon}) \ , \qquad (8)$$

$$K = 1 + S_п / B + S_{опз} / B \ , \qquad (9)$$

$$S_{опз} = L_p \tau_p^{-1} \exp(-\upsilon) + \delta_0 \upsilon^{-1/2} \tau_p^{-1} [1 - \exp(-\upsilon)] \ , \qquad (10)$$

де η_Γ - квантовий вихід фотоструму, обчислений за теорією Гертнера; K - дільник, що враховує втрати, зумовлені кінцевими швидкостями поверхневої рекомбінації ($S_п$), електрохімічної реакції (B), рекомбінації в ОПЗ напівпровідника ($S_{опз}$); $\upsilon = q\Delta E_{sc}/kT$- безрозмірна величина падіння потенціалу в ОПЗ; δ_0 - товщина ОПЗ при υ=1; τ_p - час життя дірок.

В таблиці 2 зведено параметри модифікованих CdSe-електродів, визначені кількісним співставленням експериментальної η, ΔE_{sc} - залежності з обчисленою за допомогою (7)-(10).

Із залежності швидкості поверхневої рекомбінації від ΔE_{sc} виявлено присутність на межі розділу фаз двох типів акцепторних ПЕС. Ці результати узгоджуються з даними, отриманими з вимірювань стаціонарного фотопотенціалу (див.табл.2). Значення швидкостей поверхневої рекомбінації в точках максимуму (S_{max}) корелюють з концентрацією ПЕС.

Шляхом аналізу залежності дільника K, а також доданків, з яких він, згідно з (9), (10), складається, від потенціалу визначено лімітуючі стадії на різних ділянках вольт-амперної характеристики CdSe-електрода. Значення K прямує до одиниці при $\Delta E_{sc} > 0{,}5$ В, тобто при цих потенціалах як після ХТ, так і після ІО лімітуючими є процеси доставки нерівноважних но-

Таблиця 2

Параметри модифікованих CdSe-фотоелектродів

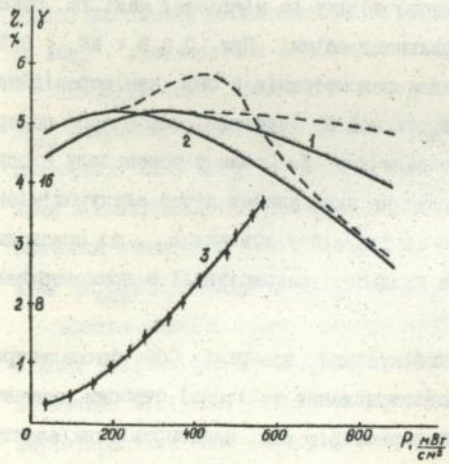
Параметри	ХТ	ІО
N_t^I, см$^{-2}$	$1{,}5\cdot10^{12}$	$3{,}0\cdot10^{11}$
E_t^I, В	0,23	0,23
N_t^{II}, см$^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{12}$	$4{,}0\cdot10^{12}$
E_t^{II}, В	0,0	0,0
B_0, см$\cdot$с$^{-1}$	1,2	0,8
S_{max}^I, см$\cdot$с$^{-1}$	0,75	0,6
S_{max}^{II}, см$\cdot$с$^{-1}$	7,5	1,4
N_D, см$^{-3}$	$5{,}5\cdot10^{16}$	$5{,}5\cdot10^{16}$
L_p, см	$2{,}7\cdot10^{-5}$	$2{,}6\cdot10^{-5}$

сіІв з квазінейтрального об'єму до міжфазної межі та рекомбінація в квазінейтральному об'ємі. При 0,3 В < ΔE_{sc} < 0,5 В основний внесок в K дає рекомбінація в ОПЗ напівпровідника. В інтервалі 0,1 < ΔE_{sc} < 0,3 В істотним стає внесок поверхневої рекомбінації в величину K. Поблизу потенціалу плоских зон (ΔE_{sc} < 0,1 В) глибина витягування дірок електрохімічною реакцією стає меншою за дифузійну довжину L_p, що призводить до різкого зростання швидкості рекомбінації в приповерхневій області.

Таким чином, модифікування поверхні CdSe-фотоелектрода за допомогою хімічного травлення та іонної обробки одночасно впливає на цілий ряд параметрів межі напівпровідник/електроліт. При поляризації електрода відбувається зміна лімітуючих стадій фотоелектрохімічного процесу.

В четвертому розділі подані результати вивчення фотоелектрохімічних властивостей тонкоплівкових електродів в залежності від інтенсивності освітлення. Окрім полікристалічних плівок селеніду кадмію, отриманих методом пульверизації, об'єктами досліджень слугували хімічно осаджені шари CdSe і CdSe-ZnS. Вибір останніх зумовлений можливістю порівняти характеристики фоточутливих плівок селеніду кадмію різної морфології, а також відсутністю відомостей про механізм проходження струму в гетероструктурі CdSe-ZnS.

З ростом інтенсивності освітлення к.к.д. (η) фотоелектродів зростає і досягає максимуму, який для CdSe знаходиться при більших значеннях P, ніж для CdSe-ZnS (мал.4). Вплив перемішування електроліту у випадку гетероструктури був значнішим у порівнянні з селенідом кадмію.



Мал. 4. Залежність коефіцієнта корисної дії η (*1*, *2*) та параметра γ (*3*) фотоелектродів з CdSe (*1*) і CdSe-ZnS (*2*) від інтенсивності світла. Штриховими лініями позначено вплив перемішування електроліту.

Тунельний механізм переносу заряду не в змозі пояснити високих значень фотоструму на електродах CdSe-ZnS. Так, при концентрації електронів в *C*-зоні CdSe $n_0=10^{16}$ см$^{-3}$, ширині

забороненої зони для полікристалічної плівки ZnS E_g=3,78 еВ і максимальному розміщенні рівня Фермі для n-ZnS посередині забороненої зони значення висоти енергетичного бар'єру для дірок дорівнює 0,30 еВ. За наявності такого бар'єру для неосновних носіїв величина фотоструму повинна значно зменшитися: $I_\Phi / I_\Phi^0 = \exp(-\Delta\varepsilon/kT) = 8{,}1\cdot10^{-6}$, що не відповідає експериментальним даним.

Задовільно пояснити ефекти, що спостерігаються, можна, припустивши, що фотогенерація дірок у шарі CdSe відбувається по всій його поверхні завдяки прозорості плівки ZnS при $h\nu < 3{,}8$ еВ, а обмін зарядами між селенідом кадмію та електролітом відбувається в порах ZnS. Для цього необхідно, щоб плівки мали розвинену поверхню і розмір мікрозерен ZnS не перевищував дифузійну довжину дірок вздовж поверхні CdSe (L_p= 0,1-1,0 мкм). За даними електронної мікроскопії величина зерен ZnS складала 0,02-0,2 мкм, тобто дана умова виконувалась.

Наявність пор у плівці сульфіду цинку дає змогу пояснити значну залежність фотоструму від перемішування електроліту, а також зниження к.к.д. при високій потужності світла. Так, для фотоелектрохімічної реакції, що протікає на CdSe в полісульфідному електроліті,

$$S_x^{2-} + 2p^+ \longrightarrow x\,S_{адс},$$

$$x\,S_{адс} + S^{2-} \longrightarrow S_{x+1}^{2-}$$

уповільненою є стадія десорбції з поверхні напівпровідника адсорбованої сірки. Із зростанням густини фотоструму повинно відбуватися накопичення сірки в порах ZnS, що відіб'ється на величині діючої поверхні S. Відомо, що флуктуації ді-

ючої поверхні можуть призводити до зростання флуктуацій фотоструму в системі:

$$\overline{\Delta I_\Phi^2(f)} = I_\Phi^2 \frac{\overline{\Delta S^2(f)}}{S^2},$$

де $\overline{\Delta I_\Phi^2(f)}$, $\overline{\Delta S^2(f)}$ - спектральні густини флуктуацій відповідно фотоструму та діючої поверхні. Результати проведених вимірювань шумів фотоструму для CdSe-ZnS-електродів свідчать (мал.4), що різке зростання параметру γ ($\gamma = \Delta I_\Phi^2(f)/2eI_\Phi$) відбувається саме в тому діапазоні інтенсивності освітлення, де спостерігається вплив перемішування електроліту.

Вимірюваннями кінетики спаду фотоструму встановлено відсутність впливу дифузійних обмежень з боку електроліту на величину фотоструму.

Таким чином, одержані результати свідчать, що для гетероструктури CdSe-ZnS найвірогіднішим є механізм проходження струму крізь пори в плівці широкозонного напівпровідника ZnS, коли істотним є процес дифузії фотогенерованих в CdSe дірок вздовж межі розділу CdSe/ZnS.

Досліджено вплив температури на енергетичні параметри фотоелектрохімічного елемента на основі CdSe. Показано, що в діапазоні температур від -10 до 75°С струм короткого замикання лінійно зростає з температурним коефіцієнтом 44 мкА / $см^{-2} \cdot град^{-1}$. Напруга холостого ходу від -10 до 30°С залишається постійною і при подальшому підвищенні температури дещо знижується. Коефіцієнт корисної дії фотоелемента в інтервалі температур від 15 до 70°С практично не змінюється.

На підставі аналізу темнових вольт-амперних характеристик вичначено ряд параметрів еквівалентної схеми - шунтуючий

($R_ш$) і послідовний ($R_п$) опори, струм насичення (I_0) і фактор неідеальності (A) шунтуючого діода. Встановлено, що зниження напруги холостого ходу елемента при високих температурах пов'язане із зменшенням величини шунтуючого опору, зумовленим зростанням темнових струмів фотоелектрода. Послідовний опір фотоелектрохімічного елемента визначається, головним чином, електропровідністю електроліту, про що свідчить узгодження експериментальної температурної залежності $R_п$ з обчисленою.

В п'ятому розділі наведено результати досліджень з практичного використання системи CdSe-полісульфідний електроліт в електрохімічних фотоперетворювачах регенеративного типу.

Дані, отримані при вивченні умов синтезу та модифікування фоточутливих плівок селеніду кадмію, лягли в основу створення технології виготовлення тонкоплівкових полікристалічних фотоелектродів з к.к.д. 4-6%. Підвищити питомі характеристики і стабільність роботи фотоелемента дозволяє запропонований новий робочий електроліт. Розроблено новий високопродуктивний електроліт для одержання протиелектрода на основі сульфіду кобальту з високою електрокаталітичною активністю. Поляризаційні втрати на такому протиелектроді не перевищують 15 мВ при густині струму 10 мА/см^2.

Значну увагу приділено вивченню впливу конструкційних особливостей ФЕХП на ефективність процесу фотоперетворення. Розроблено ряд конструкцій елементів, зокрема з фронтальним та тильним розташуванням протиелектрода. Здійснено оптимізаційний розрахунок тонкошарового електрохімічного елемента, що дозволило вибрати оптимальні співвідношення розмірів його складових частин.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Результатом проведеного комплексу досліджень стала розробка дослідно-промислового зразка першої вітчизняної фотоелектрохімічної сонячної батареї з акумулятором для автономного живлення малогабаритної радіоапаратури. Характеристики елемента батареї при освітленні світловим потоком потужністю 75 мВт/см^2 : $I_{кз}$ = 15 мА/см^2, $V_{хх}$ = 0,55 В, к.к.д. = 5,2 %.

ВИСНОВКИ

1. Вивчено вплив хімічного травлення та іонної обробки поверхні напівпровідникового CdSe-електрода на будову міжфазної межі та кінетику фотоелектрохімічного процесу. Побудовано енергетичну діаграму межі розділу полікристалічний CdSe/полісульфідний електроліт з урахуванням існування області потенціалів, в якій відбувається часткове "відкріплення меж енергетичних зон".

2. Встановлено наявність двох типів поверхневих електронних станів (ПЕС) на межі розділу модифікований CdSe/полісульфідний електроліт. Енергетичний рівень ПЕС першого типу знаходиться на 0,43 еВ нижче дна зони провідності напівпровідника (E_c). Рівень ПЕС другого типу розміщений на 0,2 еВ нижче E_c і співпадає з рівнем Фермі при потенціалі плоских зон.

3. Встановлено механізм впливу модифікування поверхні фотоелектрода з селеніду кадмію на ефективність перетворення сонячної енергії в електричну. Показано, що іонна обробка поверхні напівпровідника зменшує концентрацію поверхневих електронних станів, що призводить до зростання фотопотенціалу і к.к.д. фотоелектрода за рахунок зсуву потенціа-

лу плоских зон і зменшення швидкості поверхневої рекомбінації носіїв заряду.

4. Запропоновано механізм переносу заряду в гетероструктурі CdSe-ZnS. Припускається, що при наявності на поверхні CdSe-електрода пористого шару сульфіду цинку фотогенерація носіїв заряду відбувається по всій поверхні фотоелектрода внаслідок незначного поглинання світла поверхневою плівкою, а електрохімічна реакція протікає головним чином в порах селеніду цинку за участю дифундуючих вздовж гетеромеж дірок. Значна релаксація фотоструму, що спостерігається при цьому, зумовлена збільшенням локальної густини струму і накопиченням аморфної сірки, десорбція якої є уповільненою стадією фотоелектрохімічної реакції.

5. Вивчено вплив інтенсивності освітлення і температури на енергетичні характеристики фотоелектрохімічного елемента регенеративного типу. Вперше продемонстровано можливість роботи фотоелектрохімічного перетворювача в умовах концентрованого випромінювання. Показано, що істотний внесок в температурну залежність к.к.д. елемента належить провідності електроліту.

6. На підставі встановлених закономірностей розроблено основи технології синтезу фотоелектродів з к.к.д. 4-6 %, а також протиелектродів з високою електрокаталітичною активністю. Розроблено новий високопродуктивний електроліт для одержання протиелектрода на основі сульфіду кобальту.

7. Створено ряд лабораторних макетів фотоелектрохімічних елементів і батарей. Розроблено і виготовлено дослідно-промисловий зразок рідинної сонячної батареї з акумулятором для живлення переносної радіоапаратури та засобів зв'язку.

Основний зміст дисертації викладено в працях:

I. Модификация фотоэлектрода из CdSe и строение границы полупроводник - электролит / С.К.Ковач, Т.С.Чорнокожа, А.В.Городыский, А.Т.Васько // Укр. хим. журн. - 1985. - 51, N10. - С.1037-1040.

2. Васько А.Т., Ковач С.К., Чорнокожа Т.С. Температурная зависимость энергетических параметров фотоэлектрохимической ячейки // Гелиотехника. - 1985. - N1. - С.9-13.

3. Эффективность преобразователя с фотоэлектродом из модифицированного CdSe / С.К.Ковач, А.Т.Васько, А.В.Городыский, Т.С.Чорнокожа // Электрохимия. - 1986. - 22, N 6. - С.808-813.

4. Электрокаталитические процессы в фотоэлектрохимических преобразователях / А.Т.Васько, С.К.Ковач, Т.С.Чорнокожа, В.С.Воробец // В кн.: Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. - Киев: Наук. думка, 1986. - С.76-88.

5. Фотоэлектрохимические процессы при высокой интенсивности освещения на электродах CdSe-ZnSe (ZnS) / Г.Я.Колбасов, Т.С.Чорнокожа, С.К.Ковач и др. // Электрохимия. - 1989. - 25, N1. - С.124-126.

6. Характеристики поликристаллических фотоэлектродов на основе CdSe и $CdSe_xTe_{1-x}$ при высоких интенсивностях освещения / Г.Я.Колбасов, Т.С.Чорнокожа, С.К.Ковач и др. // Гелиотехника. - 1990. - N1. - С.9-12.

7. А.с. 1238665 (СССР). Фотоэлектрохимический элемент / А.Т.Васько, Т.С.Чорнокожа, С.К.Ковач.- Зарегистр. 15.02.86.

8. А.с. 1256623 (СССР). Электролит для фотоэлектрохимического преобразователя регенеративного типа / А.Т.Васько, С.К.Ковач, В.С.Воробец, Т.С.Чорнокожа.- Зарегистр. 08.05.86.

9. А.с. 1421204 (СССР). Фотоэлектрохимический элемент / А.Т.Васько, Я.К.Лицитис, Чорнокожа Т.С. и др. - Зарегистр. 01.05.88.

10. А.с. 1405639 (СССР). Фотоэлектрохимическая ячейка для измерения параметров полупроводников / А.Т.Васько, В.И.Осинский, С.К.Ковач, Т.С.Чорнокожа и др. - Зарегистр. 22.02.88.

11. А.с. 1426366 (СССР). Электролит для изготовления противоэлектрода фотоэлемента / А.Т.Васько, С.К.Ковач, Н.В.Ткаченко, Т.С.Чорнокожа и др. - Зарегистр. 22.05.88.

12. Structure of the cadmium chalcogenide / electrolyte interface and photoelectrochemical kinetics / A.T.Vas'ko, S.K.Kovach, I.I.Karpov, G.Y.Kolbasov, T.S.Chornokozha at al. // International Society of Electrochemistry. 37th Meeting. - Vilnius, 1986. - Extended Abstracts. Vol.3.- P.350-352.

13. Разработка электрохимических солнечных батарей / А.Т.Васько, С.К.Ковач, Т.С.Чорнокожа и др. // В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по использованию нетрадиционных источников энергии. - Душанбе, 1988. - С.90.

14. Электрохимический преобразователь солнечной энергии регенеративного типа / А.Т.Васько, Г.Я.Колбасов, С.К.Ковач, Т.С.Чорнокожа и др. // В кн.: Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии. - Черновцы, 1988. т.I. - С.25-26.

А Н О Т А Ц І І

Чорнокожа Т.С. Фотоэлектрохимические процессы в системе модифицированный CdSe-полисульфидный электролит.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия, Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, 1994.
Защищается 9 научных работ и 5 авторских свидетельств, которые содержат результаты экспериментальных исследований фотоэлектрохимических свойств поликристаллических пленок селенида кадмия в полисульфидном электролите. Установлено, что модифицирование поверхности CdSe повышает эффективность преобразования световой энергии в электрическую за счет снижения концентрации поверхностных электронных состояний. Создана электрохимическая солнечная батарея.

T.S.Chornokozha. Photoelectrochemical processes in modified CdSe-polysulfide system.

The dissertation on submit of Candidate of Chemical Science in 02.00.05 field - Electrochemistry, V.I.Vernadskii Institut of General & Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kiev, 1994.
The contents of the manuscript is stated in 9 papers and 5 author's certificates, which contain the results of experimental investigation of the photoelectrochemical properties of polycrystalline cadmium selenide films in a polysulfide electrolyte. It was found that CdSe surface modification increases the efficiency of solar energy conversion through a decrease in concentration of electronic surface states. An electrochemical solar cell battery has been developed.

Ключові слова:
фотоелектрод, селенід кадмію, електрохімічний фотоперетворювач.

одписано к печати 14.11.94 Зак.2739 тир.100
размножено ГВЦ Минстата Украины ООП

Ав 31.447