



СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

SOLAR ENERGY

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНО-ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

MATERIALS FOR SOLAR-HYDROGEN ENERGY

Статья поступила в редакцию 24.09.15. Ред. рег. № 2361

The article has entered in publishing office 24.09.15. Ed. reg. No. 2361

УДК 621.382.032.27

**РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА
ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Е.А. Гостева

НИТУ «МИСиС»
РФ 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4
тел.: 8(985)177-44-51; e-mail: Gos-3@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.001

Заключение совета рецензентов: 02.10.15 Заключение совета экспертов: 14.10.15 Принято к публикации: 23.10.15

Особый интерес в области альтернативной энергетики представляет прямое преобразование энергии солнечного света в водородное топливо. Настоящая работа посвящена поиску решения основных проблем развития водородной энергетики, к которым можно отнести низкую коррозионную устойчивость электродов на базе традиционных материалов для фотолизного элемента и низкий КПД преобразования энергии солнечного излучения в активной области полупроводникового анода. Кроме того, данная статья представляет широкий научный интерес в плане исследования свойств новых наноструктурированных материалов и их использования в водородной и солнечной энергетике.

Ключевые слова: солнечная энергетика, фотолиз, фотоэлектроды, наноструктурированные материалы, пористый кремний.

**WATER SPLITTING FROM SUNLIGHT BY MEANS
OF ELECTRODES BASED ON POROUS SILICON**

E.A. Gosteva

NUST «MISiS»
4 Leninskiy ave., Moscow, 119991 Russian Federation
ph.: 8(985)177-44-51, e-mail: Gos-3@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.001

Referred 2 October 2015 Received in revised form 14 October 2015 Accepted 23 October 2015

The particular interest in alternative energy is the research of direct conversion of solar energy into hydrogen fuel. The paper deals with the solution of the main problems of the development of hydrogen energy, include low corrosion



resistance of the electrodes on the basis of traditional materials for the photolysis cell, low conversion efficiency of solar energy in the active area of the semiconductor anode. Moreover, the paper presents a broad scientific interest in terms of studying the properties of new nanomaterials and their use in alternative energy (solar and hydrogen).

Keywords: solar energy, photolysis, photoelectrode, nanostructured materials, the porous silicon.



Гостева
Екатерина Александровна
Ekaterina A. Gosteva

Сведения об авторе: аспирант НИТУ «МИСиС», кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков.

Образование: НИТУ «МИСиС», инженер.
Область научных интересов: нанотехнологии, альтернативная энергетика, в частности водородная и солнечная; пористый кремний; фотоэлектролиз.

Публикации: 1.

Information about the author: post-graduate of NUST MISiS, Department of Material Science of Semiconductors and Dielectrics.

Education: NUST MISiS, engineer.

Research area: nanotechnology, alternative energy, such as hydrogen and solar; porous silicon; photoelectrolysis.

Publications: 1.

Введение

В настоящее время одной из самых серьёзных проблем в мировом научном сообществе является поиск эффективных альтернативных источников энергии. Наиболее перспективное и коммерциализируемое решение данной проблемы можно найти в области водородной энергетики. В частности, здесь доминируют подходы, связанные с разработкой топливных элементов, а также фотолизных систем, с помощью которых получают и используют высокоэффективное водородное топливо.

Реакция разложения воды на водород и кислород под действием солнечного света давно привлекает внимание исследователей, поскольку водород является высокоэнергетическим топливом, вода – доступным и недорогим реагентом, а Солнце – экологически чистым и бесплатным источником энергии. Первое устройство такого рода описали Фудзисима и Хонда (1972 г). Оно состояло из фотоанода из диоксида титана и платинового катода, помещенных в водный раствор электролита и разделенных пористой перегородкой. При освещении фотоанода на нем выделялся кислород, а на катоде водород [1].

Новые варианты воплощения фотолизных элементов удалось создать в связи с успехами нанозлектрохимии и появлением таких средств, как нанопористые подложки, нанотрубки, наномембраны и т.д. [2].

Теоретическая часть

Нанопористый кремний обладает целым рядом уникальных характеристик и свойств: благодаря чрезвычайно развитой поверхности у него проявляется высокая абсорбционная способность, путем изменения размеров нанокристаллов появляется возможность управлять энергетическим состоянием поверхности, степенью пористости и составом межфазных границ. Фотоэлектрические явления в слоях

нанопористого кремния происходят в результате фотогенерации электронно-дырочных пар и процессов их последующего разделения и рекомбинации. Нанопористый кремний, в отличие от монокристаллического кремния, представляет собой сложную структуру, которая содержит расположенные определенным образом нанокристаллы кремния различных размеров в зависимости от технологии их выращивания, поры с развитой вглубь структурой и межфазные области сложных соединений кремния. При этом адсорбционные процессы на поверхности пористого кремния при взаимодействии молекул различных веществ могут приводить к новым фотоэлектрическим эффектам [3].

Большой интерес вызывает возможность эффективного использования высокоэнергетичных квантов, энергия которых значительно больше, чем ширина запрещенной зоны в объемном материале. Остановимся на этом явлении подробнее. В обычном случае (объемный материал) попадание кванта с энергией больше ширины запрещенной зоны приводит к генерации свободных носителей заряда в верхней половине зоны проводимости (электрон), после возбуждения эти носители быстро релаксируют, отдавая избыток энергии колебаниям решетки (фононам), и за короткий промежуток времени попадают в энергетический интервал вблизи края зоны, который по величине сопоставим с kT (k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура). Очевидно, что при этом значительная часть энергии кванта теряется на разогрев решетки (тепло). В случае когда носители, возбужденные светом, с энергией больше ширины запрещенной зоны попадают (захватываются) в квантовую точку, они фиксируются на дискретных уровнях, образуя экситон (практически вне зависимости от температуры), то есть вся энергия возбуждения (энергия квантов) трансформируется в формирование носителей заряда.



Энергия кванта может эффективно трансформироваться в поток носителей заряда (электрический ток) вплоть до энергии в два раза большей ширины запрещенной зоны в объемном материале без потери энергии на формирование фононов [4].

Наблюдение и использование описанных выше эффектов позволяет продвинуться на пути к решению таких проблем водородной энергетики, как увеличение КПД системы и предотвращение коррозии фотоэлектродов [5]. В настоящей работе описаны результаты и методика создания полупроводникового фотоанода на основе кремниевых структур.

Методика эксперимента

Для получения образцов пористого кремния использовался метод анодного травления кремниевых пластин КДБ-1 (111) и КДБ-20 (100). В качестве электролита применяли раствор 49 % $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при соотношении компонент 1:1 и 4:1. Время травления составляло 30 мин при плотности тока 10 mA/cm^2 . Данные режимы были выбраны в результате проведения серии экспериментов описанных в [5–9].

В результате для сравнительной оценки изменения свойств пористых структур в зависимости от первоначальных характеристик пластин и параметров процесса были выбраны образцы, представленные в таблице 1.

Параметры исследуемых образцов

The parameters of the samples

Таблица 1

Table 1

№ обр.	Марка кремния	Раствор $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
3	КДБ (111) – 1 Ом·см	1:1
4	КДБ (100) – 20 Ом·см	4:1
5	КДБ (111) – 1 Ом·см	4:1

Оценка пористости структуры и размеры пор были вычислены путем исследования образцов методами рентгеновской рефрактометрии (рис. 1) и рефлектометрии (рис. 2).

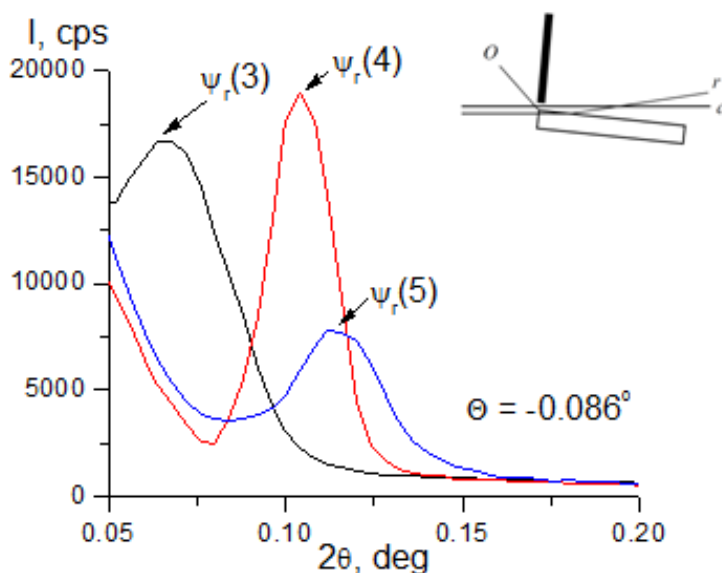


Рис. 1. Угловые диаграммы интенсивности преломленного излучения от образцов пористого кремния № 3–5 для спектральной линии CuK_α . На вставке: схема рефракции рентгеновского излучения

Fig. 1. Angular diagrams of the intensity of the refracted radiation from the samples of porous silicon Nos. 3–5 for spectral lines CuK_α . Inset: scheme of the refraction X-rays

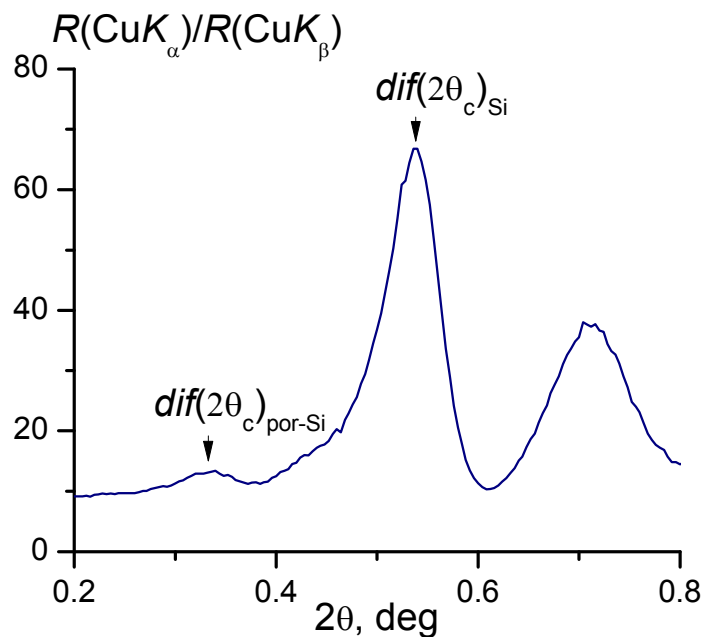


Рис. 2. Угловая зависимость отношения коэффициентов отражения $R(\text{CuK}_\alpha)/R(\text{CuK}_\beta)$ для образца пористого кремния № 3
Fig. 2. The angular dependence of the ratio of the reflection coefficients $R(\text{CuK}_\alpha)/R(\text{CuK}_\beta)$ for the sample of porous silicon No. 3

Рентгеновские методы широко применяются в исследовании характеристик материалов, так как обладают рядом следующих преимуществ. Во-первых, для них не требуется специальной пробоподготовки; во-вторых, поскольку методы являются экспрессными, результаты можно получить в сжатые сроки, – всё это позволяет экономить время и ис-

пользовать образцы в дальнейшем. Данные, полученные рентгеновскими методами, полностью согласуются с данными, полученными после проведения анализа сканирующей и электронной микроскопии. После анализа полученных результатов были получены следующие значения пористости образцов (таблица 2).

Расчет пористости образцов по данным рентгеновской рефрактометрии и рефлектометрии

Таблица 2

Calculation of the porosity of samples according to the X-ray refractometry and reflectometry

Table 2

№ обр.	Плотность ρ , г/см ³ (отн. рефлектометрия)	Плотность ρ , г/см ³ (рефрактометрия)	Пористость P , %
3	0,90	0,88	60,6±1,4
4	1,15	1,19	48,3±2,0
5	1,30	1,29	42,8±1,9

Кроме того, для данных образцов был измерен коэффициент диффузного отражения [10]. На основании таблицы 3 можно сделать вывод, что управле-

ние спектральными характеристиками возможно за счет изменения пористости образцов.

Таблица 3

Сравнение диффузного коэффициента отражения для разных спектральных диапазонов

Table 3

The equation of the diffusion coefficient of reflection for different spectral ranges

№ обр.	Коэффициент отражения для длины волны 680 нм, %	Коэффициент отражения для длины волны 1 300 нм, %	Пористость P , %
3	9,5	23,8	60,6±1,4
4	6,1	26,1	48,3±2,0
5	9,6	28,4	42,8±1,9

На рисунке 3 показана схема эксперимента, который подтвердил работу проектируемого электрода. Структура представляет собой систему $\text{Pt-H}_2\text{O-por-Si/p-Si}$. На рисунке контрэлектрод – платиновая проволочка – находится слева, а образец пористого кремния – справа. Контакт к нему осуществляется жидкостным методом с тыльной стороны. В центре колбы газоотводящее отверстие.

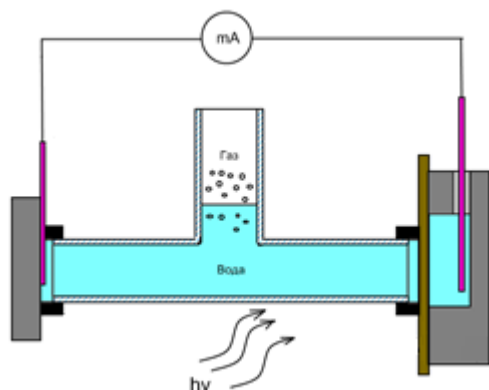


Рис. 3. Схема эксперимента для проверки работоспособности электрода
Fig. 3. The scheme of the experiment to verify electrode performance

Эксперимент проводился в разных условиях: при освещении светом и в темноте, так же проверялась реакция на свет. Напряжение при отсутствии света составляло порядка 40 мВ, при подаче света – 65 мВ. Сила тока при этом составляла 1,2 мкА и 1,8 мкА соответственно. Рабочая площадь в данном эксперименте составляет около 0,5 см². Наблюдается интересная особенность, что при полностью закрытом от света образце ток все равно продолжает течь порядка 0,8 мкА. Протекающий ток имеет достаточно низкие значения, следовательно, реакция разложения воды идет очень медленно, поэтому нужно уменьшать сопротивление образца, так как оно составляет около 30 кОм. Основной вклад в это значение вносит пористая пленка.

Заключение

В настоящей работе представлен краткий обзор результатов научных и прикладных исследований по рассмотренным направлениям. Определены основные закономерности влияния процесса формирования пористых наноструктур на характеристики получаемых пленок. Показана возможность управления оптическими свойствами пористого кремния за счет изменения размеров нанокристаллов и пористости, что позволяет находить новые применения для материалов на основе кремния, а также эффективно использовать его для реализации фотолиза воды.

Автор выражает благодарность за помощь при проведении исследовательской работы сотруднику ИПТМ РАН В.В. Старкову, а также сотрудникам НИУ «МИЭТ» Н.Н. Герасименко и Д.И. Смирнову.

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59414X0007) и по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (К1-2015-046).

Список литературы

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. 1972. Vol. 238. P. 37–38.
2. Васильченко Е.Ю., Гаврин С.С., Ревина А.А., Яштулов Н.А. Создание нанокompозитного электрода на основе пористого кремния // Сб. трудов Первого международного форума по нанотехнологиям «Функциональные материалы для энергетики», 2008. С. 129–131.
3. Билик Т.Ю., Лученко А.И., Мельниченко Н.Н., Шмырева А.Н. Фотоэлектрические свойства нанопористого кремния // Материалы VII Международной

научно-технической конференции «INTERMATIC-2010». 23–27 ноября 2010.

4. Smyderand J.A., Krauss T.D. Coming attractions for semiconductor quantumdots // *J. Materials today*. September 2011. P. 382–387.

5. Старков В.В. Получения, свойства и применение пористого кремния // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2009. № 4. С. 13–21.

6. Starkov V.V., Gavrilin E.Yu., Konle J., Presting H., Vyatkin A.F. and König U. SU8 photoresist as an etch mask for local deep anodic etching of silicon // *Phys. stat. sol. (a)*. 2003. Vol. 197, No. 1. P. 150–157.

7. Старков В.В., Старостина Е.А., Волков В.Т., Вяткин А.Ф. Формирование локальных диэлектрических областей методом неоднократного химического травления через маску // *Микроэлектроника*. 2001. Т. 30, № 2. С. 106–112.

8. Emel'yanov V.I., Eremin K.I., Starkov V.V. Defect-deformation mechanism of spontaneous nucleation of an ensemble of pores in solid sand its experimental verification // *Quantum Electronics*. 2002. Vol. 32, No. 6. P. 473.

9. Герасименко Н.Н., Тыныштыкбаев К.Б., Старков В.В., Медетов Н.А., Токмолдин С.Ж., Гостева Е.А. О природе трещин на примере монокристаллического кремния, подвергнутого анодному травлению // *Физика и техника полупроводников*. 2014. Т. 48, Вып. 8. С. 1117–1122.

10. Гостева Е.А., Герасименко Н.Н., Старков В.В., Пархоменко Ю.Н. Исследование наноструктурированных тонких пористых пленок на основе кремния для использования в солнечных элементах в качестве антибликового покрытия // *X конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2014»*, Иркутск. 7–12 Июля 2014.

References

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode *Nature*. 1972. vol. 238, pp. 37–38 (in Eng.).

2. Vasil'chenko E.Y., Gavrin S.S., Revina A.A., Yashutulov H.A. Sozdanie nanokompozitnogo elektroda na osnove poristogo kremniâ. *Sb. trudov Pervogo Meždunarodnogo Forumâ po nanotehnologiâm «Funkcional'nye materialy dlâ ènergetiki»*, 2008, pp. 129–131 (in Russ.).

3. Bilik T.Yu., Luchenko A.I., Mel'nichenko N.N., Shmyreva A.N. Fotoelektričeskie svojstva nanoporistogo kremniâ. *Materialy VII Meždunarodnoj naučno-tehničeskoj konferencii «INTERMATIC-2010»*, 23–27 November 2010 (in Russ.).

4. Smyderand J.A., Krauss T.D. Coming attractions for semiconductor quantumdots. *J. Materials today*, September 2011, pp. 382–387 (in Eng.).

5. Starkov V.V. Polučeniâ, svojstva i primenenie poristogo kremniâ. *Vse materialy. Ènciklopedičeskij spravočnik*, 2009, no. 4, pp. 13–21 (in Russ.).

6. Starkov V.V., Gavrilin E.Yu., Konle J., Presting H., Vyatkin A.F. and König U. SU8 photo-resist as an etch mask for local deep anodic etching of silicon. *Phys. stat. sol. (a)*, 2003, vol. 197, no. 1, pp. 150–157 (in Eng.).

7. Starkov V.V., Starostina E.A., Volkov V.T., Vyatkin A.F. Formirovanie lokal'nyh diëlektričeskikh oblastej metodom neodnokratnogo himičeskogo travleniâ čerez masku. *Mikroelektronika*, 2001, vol. 30, no. 2, pp. 106–112 (in Eng.).

8. Emel'yanov V.I., Eremin K.I., Starkov V.V. Defect-deformation mechanism of spontaneous nucleation of an ensemble of pores in solid sand its experimental verification. *Quantum Electronics*, 2002, vol. 32, no. 6, pp. 473 (in Eng.).

9. Gerasimenko N.N., Tynyshtybaev K.B., Starkov V.V., Medetov N.A., Tokmoldin S.Zh., Gosteva E.A. O prirode trešin na primere monokristalličeskogo kremniâ, podvergnutogo anodnomu travleniû. *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2014, vol. 48, iss. 8, pp. 1117–1122 (in Russ.).

10. Gosteva E.A., Gerasimenko N.N., Starkov V.V., Parhomenko Yu.N. Issledovanie nanostrukturirovannyh tonkih poristyh plenok na osnove kremniâ dlâ ispol'zovaniâ v solnečnyh èlementah v kačestve antiblikovogo pokrytiâ. *X konferenciâ po aktual'nyh problemam fiziki, materialovedeniâ, tehnologii i diagnostiki kremniâ nanometrovyyh struktur i priborov na ego osnove «Kremnij-2014»*, Irkutsk. 7–12 Jule 2014 (in Russ.).

Транслитерация по ISO 9:1995

