

- toluminescence W center and the centers's origin in ion-implanted silicon crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 11, (1998), 1347-1349
- [6] Coomer B. J., Goss J. P., Jones R., Ösberg S., Briddon P. R.: *Physica B*, 273-274, (1999), 505-508
- [7] Pierreux D., Stesmans A.: *Phys. Rev. B*, 71, 5, (2005), 115204-115208
- [8] Schultz P. J., Thompson T. D., Elliman R. G.: Activation energy for the photoluminescence W center in silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1, (1992), 59-61
- [9] Davies G.: *Phys. Rep.*, 176, 3, (1989), 83-188
- [10] Hourahine B., Jones R., Ösberg S., Briddon P. R., Streicher S. K.: *Phys. Rev. B*, 61, 19, (2000), 12594-12597
- [11] Gao M., Duan X. F., Peng L. M., Li J.: Void-like defects in annealed Czochralski silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 16, (1998), 2311-2312
- [12] Coomer B. J., Goss J. P., Jones R., Osberg S., Briddon P. R.: Identification of the tetra-interstitial in silicon, *J. Phys. Condens. Matter*, 13, 1, (2001), L1-L7
- [13] Iron E., Burger N. N., Thonke K., Sauer R.: The defect luminescence spectrum at 0.9351 eV in carbon -doped heat-treated or irradiated silicon, *Phys. C: Solid State Physics*, 1, 26, 5069-5082, 1985
- [14] Safonov A. N., Lightowlers E. C.: Photoluminescence characterisation of hydrogen-related centres in silicon, *Mat. Sci. Engineering B*, 58, 1-2, (1999), 39-47
- [15] Rodriguez F., Davies G., Lightowlers E. C.: Study of the 1096.9 meV photoluminescent oxygen-related centre in neutron-irradiated CZ-Si: Formation and structure, *Radiat. Eff. Defect Solids*, 149, (1999), 141.

KRÓTKIE WPROWADZENIE DO TEMATYKI OGNIW FOTOELEKTROCHEMICZNYCH

Krzysztof Bieńkowski, Marta Gduła

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: krzysztof.bienkowski@itme.edu.pl

Jednym z wyzwań stojących obecnie przed ludzkością jest produkcja czystej energii ze źródeł odnawialnych. Jedną z alternatyw jest wodór produkowany z rozkładu wody za pomocą energii słonecznej w ogniwach fotoelektrochemicznych (PEC). W artykule autorzy wprowadzają czytelnika pokrótce w tematykę PEC. Przedstawiony zostaje obecny stan wiedzy i stosowane rozwiązania. Obecnie wymagania wobec PEC są łatwe do sformułowania, ale spełnienie ich wszystkich jest jednym z wyzwań które stoją przed badaczami. W artykule zostały przedstawione również dziedziny w których poszukiwania wydają się niezbędne aby osiągnąć sukces w rozkładzie wody.

Słowa kluczowe: ogniwo fotoelektrochemiczne, fotoanoda, półprzewodnik, elektrochemia

Short introduction to photo-electrolysis cells

A significant issue currently faced by humanity is the production of clean renewable energy. The decomposition of hydrogen produced from water using solar energy in photo electrolysis cells (PEC) is one of the possible methods of tackling the problem. In this article, the authors briefly introduce the reader to the theme of the PEC, at the same time presenting the contemporary state of knowledge and providing exemplary solutions. At present, the requirements of photo electrolysis cells are easy to formulate, but their fulfillment is still a substantial challenge awaiting researchers. The article discusses the areas in which the search enquiry appears to be indispensable for achieving success in the distribution of water.

Keywords: photo electrolysis cells, photoanodes, semiconductor, electrochemistry

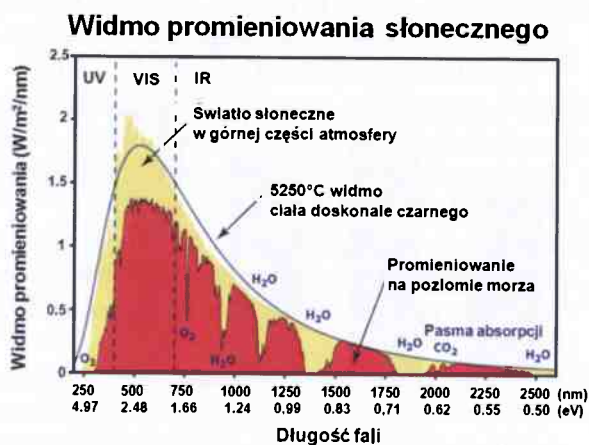
1. WSTĘP

Do Ziemi dociera promieniowanie słoneczne (Rys. 1) [1] zbliżone widmowo do promieniowania ciała doskonale czarnego o temperaturze $\sim 5700\text{K}$.

Przed wejściem do atmosfery moc promieniowania mierzona na powierzchni prostopadłej do promieniowania słonecznego jest równa 1367 W/m^2 . Część tej energii jest odbijana i pochłaniana przez atmosferę, do powierzchni Ziemi w słoneczny dzień dociera $\sim 1000\text{ W/m}^2$.

W 1875 r. Juliusz Verne w książce „Tajemnicza Wyspa” ustami inżyniera Cyrusa Smitha stwierdza: „...Tak, moi przyjaciele, wierzę, że woda będzie kiedyś naszym paliwem, wodór i tlen, które ją tworzą, używane osobno lub razem, będą niewyczerpanym źródłem światła i ciepła [...]. Woda jest węglem przyszłości...” [2].

To wizjonerskie stwierdzenie jest obecnie potwierdzane. Wodór uważany jest za paliwo niemal



Rys. 1. Widmo promieniowania słonecznego (5% UV, 46% VIS, 49% IR).

Rys. 1. The spectrum of solar radiation (5% UV, 46% VIS, 49% IR).

idealne. W 1995 r. Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne poprosiło uznanych naukowców o określenie „Holy Grails” w chemii. Allan J. Bard, jeden z ojców nowoczesnej foto-elektrochemii, zdefiniował jeden Graal „Potrzebujemy wydajnego, długo żyjącego systemu do rozkładu wody do wodoru i tlenu za pomocą światła słonecznego [...]. Wydajność tego systemu musi wynosić co najmniej 10% [3].

2. GOSPODARKA WODOROWA

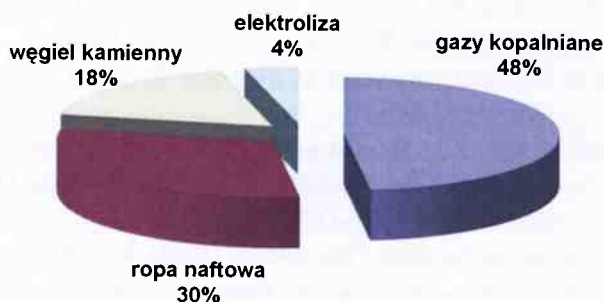
Wodór jest idealnym nośnikiem energii (w porównaniu z elektrycznością) ponieważ:

- może być produkowany z elektryczności i produkować elektryczność z relatywnie dużą wydajnością,
- głównym materiałem do produkcji wodoru jest woda,
- jest odnawialnym źródłem energii,
- może być przechowywany jako gazowy, wodny lub stały wodorek,
- może być transportowany na duże odległości przez gazociągi lub tankowce,
- może być konwertowany na inne formy energii na więcej sposobów i wydajniej niż inne paliwa,
- jest nieszkodliwy dla środowiska (nie produkuje zanieczyszczeń przy przechowywaniu, transportowaniu przeróbce).

Obecnie wodór wytwarzany jest w procesach przetwarzania paliw kopalnych (Rys. 2) [4].

Wodór otrzymany z paliw kopalnianych ma czystość ~ 98%, zaś wodór otrzymany w procesie elektrolizy ma czystość 99,99% [5].

Główne źródła wytwarzania wodoru.



Rys. 2. Główne źródła wytwarzania wodoru.

Fig. 2. Main sources of fabricating of hydrogen.

Rozkład wody można przeprowadzić wieloma metodami: zwykłą elektrolizą np. [6], fotoelektrolizą (*photo-electrolysis cell, PEC*) np. [7], metodą termolizy np. [8 - 9], biofotolizy np. [10]. Wszystkie te metody są rozwijane, ale autorzy skupiają się na najbardziej ich zdaniem obiecującej – fotoelektrolizie.

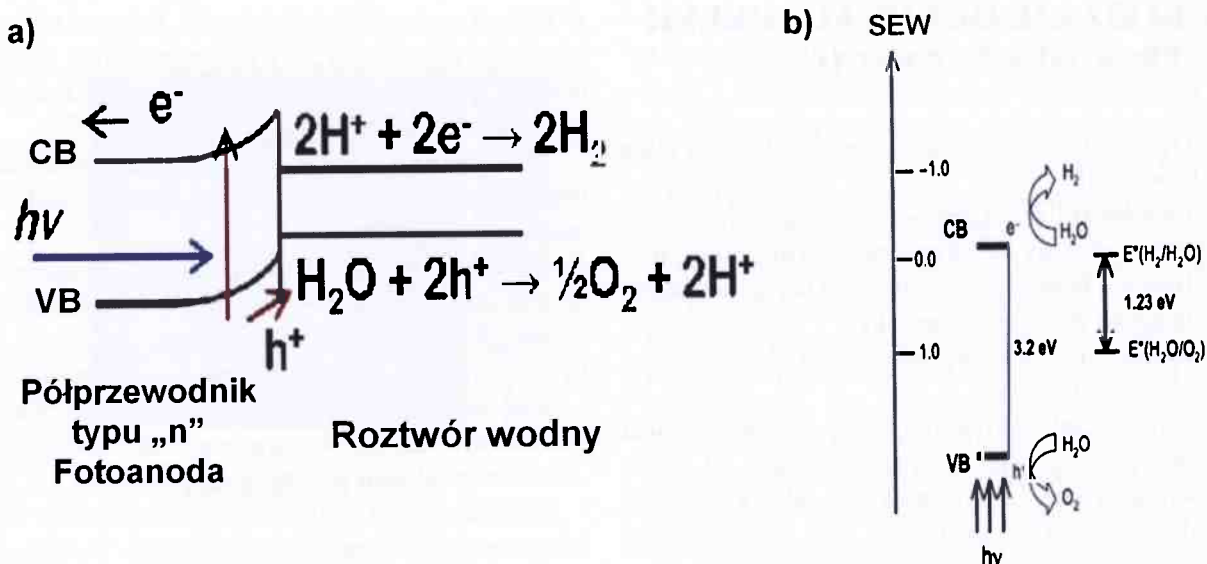
W artykule przedstawione są systemy stosowane do fotolizy wody i wykorzystujące promieniowanie słoneczne. Systemy te to ogniwa PEC.

Jedną z głównych motywacji pracy nad PEC są przewidywania dotyczące przyszłości gospodarki wodorowej [11 - 14]. Wodór jest idealnym nośnikiem do gromadzenia i dystrybucji energii z takich źródeł odnawialnych energii jak energia słoneczna, wiatru, geotermiczna, wodna oraz inne. Używając ogniw paliwowych albo zwykłych silników wodoru może być zamieniony na moc albo ciepło bez emisji tlenków węgla i głównym produktem będzie woda.

3. FOTOELEKTROLIZA WODY

Idea ogniw fotoelektrochemicznych jest bardzo zbliżona do idei fotowoltaicznych ogniw słonecznych – materiał półprzewodnikowy absorbuje światło słoneczne, tylko w PEC energia promieniowania przekształcana jest na energię chemiczną. Powstała para elektron-dziura reagują z elektrolitem i powodują powstanie wodoru i tlenu. Schemat ogniwa przedstawia Rys. 3a [4].

Foton zaabsorbowany w półprzewodniku typu n generuje elektron i dziurę. Dziura utlenia wodę i powstaje tlen - jest to proces przebiegający na fotoanodzie, zaś elektron na katodzie redukuje wodę i powstaje wodór. Minimalna energia potrzebna aby proces ten zaszedł wynosi 237 kJ/mol, taką minimalną energię powinien posiadać zaabsorbowany foton. Minimalne napięcie elektrolizy wody to 1,23 V i jest to napięcie teoretyczne dla układu idealnego



Rys. 3. Schemat pasma przewodnictwa i pasma zabronionego dla fotoanod w PEC: a) ogólny schemat b) schemat dla TiO_2 . Skala potencjałów jest podana w odniesieniu do standardowej elektrody wodorowej (SEW).

Fig. 3. Scheme of conducting band and valence band for photoanods in PEC a) general scheme; b) scheme for TiO_2 . The scale of the potentials is given in relation to the standard hydrogen electrode (SHE).

Scheme 1. Reakcje elektrodowe, oraz podstawowe dane termodynamiczne procesu fotolizy wody [17].

Schemat 1. Elektrode reactions, and the basic thermodynamic data.

$2h\nu \rightarrow 2e + 2h^+$	Powstawanie par elektron-dziura elektronowa indukowanych przez foton
$\text{H}_2\text{O} + 2h^+ \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{gaz})$	Reakcja anodowa, utlenianie wody
$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2(\text{gaz})$	Reakcja katodowa, redukcja H^+
$\text{H}_2\text{O} + 2h\nu \rightarrow \text{H}_2(\text{gaz}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{gaz})$	Sumarycznie reakcja rozkładu wody
$\Delta G^\circ = +237,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Standardowa Entalpia swobodna Gibbssa
$V^\circ_{\text{odw}} = \frac{\Delta G^\circ}{nF} = 1,23 \text{ V}$	Standardowy potencjał odwracalny
$V_{\text{op}} = V^\circ_{\text{odw}} + \eta_a + \eta_k + \eta_\Omega + \eta_{\text{str}}$	Napięcie podczas pracy łącznie ze spadkami związanymi z nadpotencjałami

Gdzie

$h\nu$ - energia fotonu,

e - elektron,

h^+ - dziura elektronowa,

ΔG° - Standardowa Entalpia Gibbssa,

V°_{odw} - Standardowy potencjał odwracalny,

n (=2) - liczba elektronów biorących udział w reakcji,

F - stała Faraday'a,

V_{op} - napięcie podczas pracy,

η_a - nadpotencjał związany z anodą,

η_k - nadpotencjał związany z katodą,

η_Ω - nadpotencjał związany z przewodnictwem jonowym,

η_{str} - nadpotencjał związany ze stratami systemu,

(standardowy potencjał odwracalny). Aby proces ten zachodził musi nastąpić przepływ ładunku, czyli prądu elektrycznego. Napięcie jest sumą potencjału procesu odwracalnego i wszystkich nadnapięć

w układzie (nadm napięcie w elektrochemii to różnica między wartościami potencjału danego półogniwa gdy płynie przez nie prąd elektryczny i gdy pozostaje ono w równowadze).

4. RODZAJE OGNIW FOTOELEKTROCHEMICZNYCH

Ogniwa fotoelektrochemiczne dzieli się na kilka rodzajów [4]:

- fotoelektrolizery (*photoelectrolysis cell*): obie elektrody są zanurzone w tym samym roztworze i brak jest zewnętrznego napięcia oddzielającego powstające nośniki
- fotoelektrolizery wspomagane (*photo-assisted electrolysis cell*).

Najczęściej spotykanym wspomaganiami jest zewnętrzne napięcie odseparowujące od siebie powstającą parę dziura-elektron, aby zwiększyć wydajność reakcji elektrolizy oraz zwiększyć jej prędkość.

Inne rodzaje wspomaganych PEC to:

- elektrolizery wspomagane chemicznie: na przykład jedna elektroda TiO_2 jest zanurzona w KOH, druga elektroda Pt jest zanurzona w HCl; zmniejsza to napięcie fotoelektrolizy i zwiększa jej szybkość [15] (trzeba jednak zaznaczyć, że odbywa się to kosztem ciepła neutralizacji);
- PEC z fotouczulaczami: fotouczulacze absorbują światło i „wpychają” powstający ładunek do pasma przewodnictwa półprzewodnika, na którym są zaadsorbowane [16],
- układy tandemowe, ogniwo słoneczne - elektrolizer: fotowoltaiczne ogniwo słoneczne, w których powstający prąd jest przekazywany do standardowych elektrolizerów; modyfikacją tego układu jest „tandem” ogniwo foto-elektrochemiczne i ogniwo słoneczne, którego napięcie „odseparowuje” ładunki generowane w PEC.

5. BUDOWA OGNIWA PEC I PODSTAWOWE WYMAGANIA WOBEC STOSOWANYCH MATERIAŁÓW

Pierwszym półprzewodnikiem wykorzystanym jako fotoanoda był dwutlenek tytanu [44]. Położenie pasma przewodnictwa i pasma zabronionego przedstawia schemat na Rys. 3b [17]. Pasma przewodnictwa (CB) jest położone powyżej potencjału tworzenia wodoru, zaś pasmo walencyjne (VB) poniżej potencjału tworzenia tlenu. Przerwa energetyczna dla TiO_2 w formie anatazu wynosi 3.2 eV (3.0 eV dla rutyłu). Obok przerwy energetycznej dla dwutlenku tytanu umieszczona została skala „teoretycznego” ogniwa

w którym zachodzi fotoliza wody. Przerwa takiego idealnego układu to 1.23 eV. Umieszczone zostały również na rysunku potencjały przy których zachodzi redukcja i utlenianie wody.

Materiał półprzewodnikowy, z którego wykonane mają być elektrody PEC powinien spełniać następujące warunki [17]:

- a) wydajnie absorbować światło słoneczne i generować wystarczająco wysokie fotonapięcie (więcej niż 1.9 V), aby rozkładać wodę,
- b) powierzchnia półprzewodnika musi umożliwiać wydzielanie gazów - produktów rozkładu wody,
- c) musi być stabilny w roztworze, musi również być tani w produkcji przemysłowej.

Obecnie rekord wydajności dzierżą ogniwa wielozłączowe (*multijunction*) wytworzone w National Renewable Energy Laboratory (NREL) których zmierzona wydajność wynosi 16% [18], niestety ogniwo to nie jest stabilne i ulega degradacji podczas pracy oraz cena jego wytworzenia jest bardzo wysoka [19]. Ogniwa PEC bazujące na cienkich warstwach są znacznie tańsze, ale ich wydajność jest znacznie mniejsza i wynosi ~ 3-5% [20 - 21].

6. PROCESY ELEKTRODOWE W PEC

Procesy elektrodowe zachodzące na obu elektrodach PEC [17, 22] składają się z kilku etapów, które można podzielić na procesy dyfuzji substratu do elektrody, reakcje fotolizy i usunięcia produktów reakcji.

Standardowa entalpia swobodna Gibbsa reakcji rozkładu wody jest dodatnia (273.18 kJ/mol), co oznacza, że proces rozkładu wody wymaga dostarczenia energii. Napięcie rozkładu w rzeczywistości jest wyższe i zależy od nadnapięć. Nادنapięcie elektrodowe zależy od energii aktywacji, kinetyki oraz transportu substancji elektrodowych. Reakcje na anodzie są bardziej złożone i skomplikowane, dlatego nadnapięcie na anodzie jest większe. Nادنapięcia związane z przewodnictwem roztworu zależą od właściwości elektrolitu, geometrii elektrod oraz odległości między nimi. Elektroliza czystej wody jest trudna ze względu na znikome przewodnictwo, natomiast elektroliza kwaśnych lub zasadowych roztworów może się wiązać z procesami rozkładu elektrod, ponieważ są to roztwory powodujące korozję. Podsumowując rzeczywiste napięcie potrzebne do rozkładu wody musi być większe niż 1,6 - 1,9 V [23 - 24].

W poniższym podziale procesów elektrodowych zostaną podkreślone limitujące cały etap właściwości materiału [17]:

- 1) absorpcja fotonu i wytworzenie ładunku (w półprzewodniku). Straty energetyczne związane z absorpcją fotonów zależne są od właściwości półprzewodnika.

W PEC złożonych z pojedynczego absorbera (tylko jedno złącze) fotony o energii mniejszej niż przerwa zabroniona nie są pochłaniane, fotony o energii większej są pochłanianie z szybkością odpowiadającą przejściom w półprzewodniku. Półprzewodniki z przerwą prostą (ang. *direct*) pochłaniają fotony wydajniej niż półprzewodniki z przerwą skośną (ang. *indirect*). Półprzewodniki z szeroką przerwą generują mały fotoprąd ze względu na małe pochłanianie światła widzialnego, natomiast półprzewodniki z małą przerwą pochłaniają dużo fotonów ale proces rekombinacji może być w nich większy niż w półprzewodnikach szerokopasmowych.

- 2) Separacja ładunku i transport ładunku (w półprzewodniku, granicy półprzewodnik-elektrolit). Proces separacji zależy od dystrybucji ładunków w półprzewodniku oraz na granicy półprzewodnika. Proces transportu zależy od defektów w półprzewodniku oraz innych zjawisk wpływających na ruchliwość nośników.

Czas życia wygenerowanej pary ładunków (dziura/elektron) zazwyczaj wynosi kilka mikrosekund (zanim zrekombinują). Przez ten czas muszą zostać odseparowane i przetransportowane do granicy półprzewodnika i tę granicę muszą przekroczyć. Proces ten jest wspomagany przez pole elektryczne w półprzewodniku i na granicy elektrolit/półprzewodnik. Defekty w półprzewodniku i na granicy faz wpływają na rozkład pola elektrycznego i małą ruchliwość ładunku. Jeśli droga, którą ma pokonać ładunek jest duża (albo absorpcja ładunku zachodzi głęboko w półprzewodniku jak w przypadku półprzewodników ze skośną przerwą) to straty związane z transportem ładunku są znaczne.

- 3) Przejście ładunku (*charge extraction*) i reakcja elektrochemiczna (tworzenie H_2 oraz O_2). Główne czynniki limitujące: niedopasowanie energetyczne, nadpotencjały reakcji wydzielania oraz wolne reakcje elektrodowe.

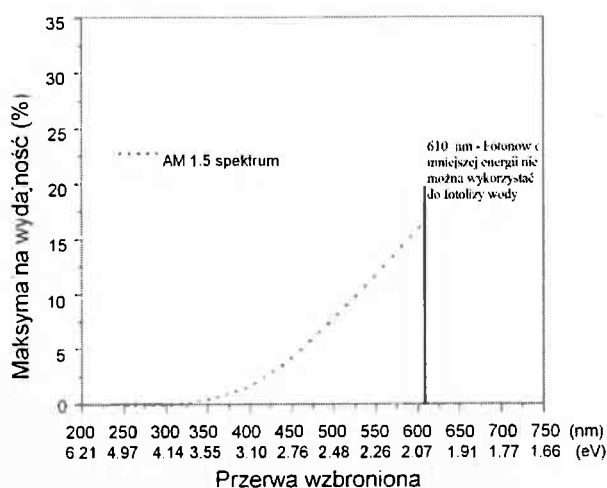
Proces przejścia ładunku przez granicę faz może być wolny albo całkowicie zahamowany w przypadku niedopasowania energetycznego pasm albo gdy kinetyka przeniesienia elektronu elektrolit – elektroda (tu należy pamiętać o obu elektrodach: katodzie i anodzie) jest zbyt wolna.

Również reakcje konkurencyjne oraz korozyjne powodują straty,

- 4) Transport substancji w elektrolicie. Obniżanie przewodnictwa, bąbelki gazu na elektrodzie i w elektrolicie (zaburzenia transportu i przysłanianie elektrody) są głównymi procesami limitującymi ten etap.

Dokładna dyskusja wszystkich procesów jest bardzo dobrze przedstawiona w wielu pracach m.in. Bak [25], Bard [26], Nozik [27], Pleskov [28], Rajeshwar. [29].

W standardowych jednozłączowych PEC, (złożonych z jednego materiału półprzewodnikowego), maksymalna możliwa wydajność fotokonwersji jest ograniczona wielkością przerwy zabronionej półprzewodników. Zależność ta została przedstawiona na Rys. 4 [30]. Dla półprzewodnika o przerwie zabronionej 500 nm maksymalna teoretyczna wydajność wynosi $\sim 8\%$, zaś dla materiału o przerwie 600 nm wydajność teoretyczna wynosi 18%.



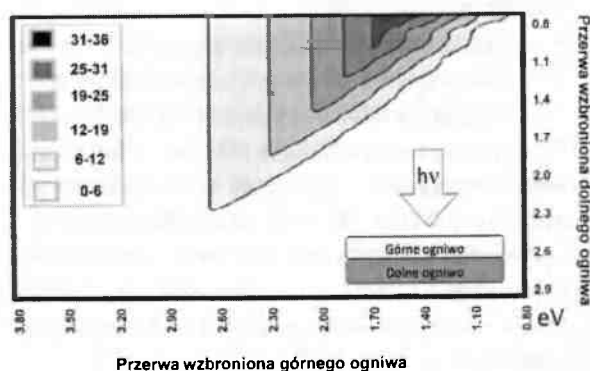
Rys. 4. Maksymalna wydajność dla jednozłączowego PEC.

Fig. 4. Maximum efficiency for single junction PEC.

Wyniki podawane są dla AM 1,5 (Air Mass 1,5 jest to standard który opisuje warunki nasłonecznienia panujące w bezchmurny dzień, gdy promienie słoneczne padają na powierzchnię ziemi pod kątem $41,81^\circ$, ogniwo nachylone jest do powierzchni ziemi pod kątem 37°). Na ogół zakłada się, że minimalna wielkość przerwy zabronionej odpowiada długości fali 610 nm, jest to związane z nadnapięciami procesu. Zatem materiały z mniejszą przerwą zabronioną nie powinny być stosowane do rozkładu wody.

Aby ominąć to ograniczenie trwają prace nad stworzeniem układów wielozłączowych. Jednym z rozwiązań mających umożliwić zwiększenie

wydajności PEC jest połączenie dwóch lub więcej półprzewodników. Przykład taki to np. TiO_2 (przerwa zabroniona 3 eV) z CdS (przerwa zabroniona 2.42 eV) [31]. Zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 5 [17] maksymalna możliwa wydajność takiego układu może wynosić 5%. Półprzewodnik o większej przerwie zabronionej na schemacie to ogniwo górne, zaś półprzewodnik o mniejszej przerwie to ogniwo dolne.



Rys. 5. Wykres maksymalnej teoretycznej wydajności PEC złożonego z dwóch materiałów półprzewodnikowych. Przerwy energetyczne są podane w elektronowoltach, a wydajności w procentach.

Fig. 5. Graph of the maximum theoretical efficiency of PEC consists of two semiconductor materials. Bandgaps are given in electron and efficiency in percentage.

Aby uzyskać większą wydajność oba półprzewodniki muszą mieć przerwę zabronioną poniżej 2,2 eV. Niestety układy tego rodzaju do tej pory badane są nietrwałe i rozkładają się podczas procesu elektrolizy.

7. MATERIAŁY, KTÓRE SĄ OBECNIE BADANE JAKO FOTOANODY W PEC

Tlenek wolframu (WO_3): obecnie najbardziej obiecujący, koń pociągowy w fotoelektrochemii [32 - 33]. Niestety przerwa energetyczna WO_3 (2,5 eV) jest stosunkowo duża i limituje maksymalną wydajność. Obecnie główne prace skoncentrowane są nad stworzeniem układów złożonych [34] oraz wykorzystaniem nanotechnologii i fotoniki [35].

Tlenek żelaza (Fe_2O_3): jest stabilny w warunkach fotolizy, tani i ma prawie idealną przerwę energetyczną (2,1 eV), niestety słabo absorbuje światło, czas życia nośników jest krótki i nie docierają one do granicy półprzewodnik-elektrolit. Obecnie trwają prace aby rozwiązać te problemy [36 - 37].

Amorficzne struktury krzemowe (węgliki krzemu, azotki krzemu): niedawno zaprezentowano wykorzystanie tych związków w PEC. Obecnie materiały te jeszcze nie są stabilne, ale cena i łatwość wytwarzania ukazują te materiały jako bardzo obiecujące [38 - 39].

Miedziowe związki złożone (np. CuFeS_2): są to najlepsze absorbery energii słonecznej szeroko stosowane w ogniwach słonecznych [40]. W związku CuGaSe_2 zmierzono fotoprąd 13 mA/cm² [41]. Niestety związki te są niestabilne podczas procesu rozkładu wody.

Nanostruktury z siarczków wolframu i molibdenu: materiały te mają przerwę zabronioną ~ 1,2 eV. Gdy tworzone są one z nich nanostruktury przerwa ta ulega zwiększeniu i możemy zastosować je do rozkładu wody. Obecnie trwają prace nad stabilizacją ich w warunkach reakcji rozkładu wody [42].

Półprzewodniki III-V: kryształy półprzewodnikowe złożone z galu, indu, fosforu oraz arsenu ($\text{GaInP}_3/\text{GaAs}$) są od dawna badane i wykazują dobre właściwości przy rozkładzie wody. Niestety cena wytworzenia i niekorzystne warunki pracy (m. in. słaba odporność na korozję) powodują, że materiały te są ciągle badane [43].

Tytaniumy: Materiały, od których się wszystko zaczęło [44]. Jedyne materiały, jak do tej pory, na których zaobserwowano równoczesne wydzielanie tlenu i wodoru [45 - 46]. Obecne badania zmierzające do tworzenia złożonych tlenków i domieszkowania tych szerokopasmowych półprzewodników wydają się najbardziej obiecujące [47 - 48].

Obecnie główne zadania, przed którymi stoją naukowcy to [17]:

- stworzenie standardowych testów i schematu badań materiałów będących kandydatami na PEC [49],
- opracowanie zaawansowanych metod charakteryzacji materiałów na PEC oraz granic międzyfazowych,
- opracowanie nowych teoretycznych modeli opisujących PEC, w szczególności umożliwiających identyfikację optymalnych materiałów i ich właściwości [50 - 51],
- stworzenie i rozwój technik umożliwiających syntezę i badanie nowych materiałów półprzewodnikowych o odpowiedniej przerwie energetycznej i właściwościach [52 - 53],
- stworzenie i przeanalizowanie możliwości wprowadzenia na rynek systemów PEC, stworzenie mechanizmów informacji zwrotnej oraz metod ewaluacji wprowadzanych systemów.

9. BADANIA NAD PEC PROWADZONE W INSTYTUCIE TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH (ITME)

W ITME rozwijana jest technologia wytwarzania fotoanod z wykorzystaniem eutektyków. Eutektyki umożliwiają wytwarzanie złożonych struktur z dwóch faz, które są monokryształami [54]. Zespół dr D. Pawlak jako jeden z nielicznych w Europie zajmuje się wytwarzaniem kryształów eutektycznych. Kryształy te wytwarza się z zastosowaniem metody mikrowyciągania [54]. Jedna faza eutektyku tworzy mikro-struktury których wielkość zależy od prędkości wyciągania kryształu. Wszystkie te struktury są monokryształami rosnącymi w tym samym kierunku krystalograficznym. Druga faza stanowi matrycę dla struktur z pierwszej fazy i również jest monokryształem.

Tytaniany niklu i strontu (NiTiO_3 , SrTiO_3) tworzą eutektyki z tlenkiem tytanu. Kryształy z tych eutektyków zostały wytworzone z zastosowaniem specjalnego tygla o prostokątnej kształtce, który umożliwia wytwarzanie materiału półprzewodnikowego o dużej powierzchni. Jest to bardzo ważne, ponieważ możliwość wytwarzania taśm z tych półprzewodników gwarantuje niskie koszty wytwarzania. Jest to jedno z ważniejszych kryteriów przemysłowych.

Wstępne badania fotoprądu w badanych ogniwach wskazują, że oba materiały są bardzo obiecujące i możliwe będzie ich zastosowanie w PEC. Kryształ $\text{SrTiO}_3 - \text{TiO}_2$ wykazuje fotoprąd rzędu 8 mA/cm^2 zaś kryształ $\text{NiTiO}_3 - \text{TiO}_2$ fotoprąd rzędu 3 mA/cm^2 (lampa Xe-Hg 150 W). Jednym z problemów nad którymi zespół dr D. Pawlak się koncentruje jest wytworzenie cienkich elektrod, tak aby zmniejszyć rekombinację. Dużym wyzwaniem w wytwarzaniu elektrod z zastosowaniem tych kryształów jest wytworzenie kontaktu omowego oraz zapewnienie stabilności tego kontaktu podczas pracy elektrody.

Badania przeprowadzone przez autorów pokazują szerokie możliwości zastosowania eutektyków w dziedzinie konwersji energii słonecznej. Dalsze prace przewidują wytworzenie kryształów z eutektyków o mniejszej przerwie zabronionej aby zwiększyć wydajność konwersji energii.

PODSUMOWANIE

Przyszłość naszej gospodarki zależy od energii. Czy będziemy w stanie wytworzyć odpowiednią

ilość energii w sposób stabilny i nieszkodliwy dla naszego środowiska? Wodór jest rozwiązaniem dla nas i naszego przemysłu. Ogniwa fotoelektrochemiczne stają się alternatywą dla obecnych źródeł energii. Obecnie wszyscy liczący się producenci samochodów pracują nad samochodami napędzanymi paliwem wodorowym. Możliwość produkcji paliwa w trakcie jazdy staje się dzięki ogniwom fotoelektrochemicznym realną perspektywą, która przybliży zastosowanie opracowywanych przez nas materiałów eutektycznych.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Fundacji na rzecz Nauki Polskiej za dofinansowanie badań w ramach Działania 1.2 „Wzmocnienie potencjału kadrowego nauki” Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

LITERATURA

- [1] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/aml.5/>
- [2] Verne J. *Tajemnicza Wyspa* (tłumaczenie własne)
- [3] Bard A. J., Fox M.A.: Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen, *Acc. Chem. Res.*, 28, (1995), 141-145
- [4] Grimes C. A., Varghese O. K., Ranjan S.: Light, water, hydrogen: The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis. *Springer*, (2008), 546
- [5] Yurum Y.: Hydrogen energy system: Production and utilization of hydrogen and future aspects. *Springer*, (1995)
- [6] Wendt H.: Electrochemical hydrogen technologies: Electrochemical production and combustion of hydrogen. *Elsevier*, (1990)
- [7] Huynh W. U., Dittmer J. J., Alivisatos A. P.: Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 295, (2002), 2425-2427
- [8] Schultz K., Herring S., Lewis M., Summers W.A.: The hydrogen reaction. *Nucl Eng Int.*, 50, (2005), 10-19
- [9] Abanades S., Charvin P., Flamant G., Neveu P.: Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy*, 31, (2006), 2805-2822
- [10] Volkov A.G., Volkova-Gugeshashvili M.I., Brown-McGauley C.L., Osei A.J.: Nanodevices in nature: electrochemical aspects. *Electrochim. Acta*, 52, (2007), 2905-2912
- [11] Ball M., Wietschel M.: The hydrogen economy: Opportunities and challenges, Cambridge Press, (2009)
- [12] Rifkin J.: The hydrogen economy, *Tarcher*, (2003)

- [13] Ekins P.: Hydrogen energy: Economics and social challenges, *Earthscan*, 2010
- [14] Turner J. A.: Science: A realizable renewable energy future, 285, (1999), 687-689
- [15] Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C.: Photoelectrochemical properties of the {TiO₂-Pt} system in aqueous solutions, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 2002, 19-26
- [16] El Zayat M.Y., Saed M.O., El Dessouki M.S.: Photoelectrochemical properties of dye sensitized Zr-doped SrTiO₃ electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, (1998), 59-266
- [17] Vayssieres L.: On Solar Hydrogen & Nanotechnology, Singapore, 2009
- [18] Khaselev O., Bansal A., Turner J. A.: High-efficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production, *J. of Hydrogen Energy*, 26, (2001), 127-132
- [19] Andreev V. M.: *Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*, Elsevier, 2003
- [20] Gratzel M.: Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, (2001), 338-344
- [21] Marsen B., Miller E. I., Paluselli D., Rocheleau R. E.: Progress in sputtered tungsten trioxide for photoelectrode applications, *J. of Hydrogen Energy*, 32, (2007), 3110-3115
- [22] Cardon F., Gomes W. P., Dekeyser W.: Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion, *Plenum Press*, 1981
- [23] LeRoy R. L.: Industrial water electrolysis: present and future, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 8, (1984), 401-417
- [24] Dutta S.: Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 15, (1990), 379-386
- [25] Nowotny J., Sorrell C.C., Bak T., Sheppard L.R.: Solar-hydrogen: unresolved problems in solid-state science, *Solar Energy*, 78, 2005, 593-602
- [26] Bard A. J.: Photoelectrochemistry. *Science*, 207, (1980), 139-144
- [27] Nozik A. J., Memming R.: Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 13061-13078
- [28] Pleskov Y. Y., Gurevich Y. V.: Semiconductor photochemistry, Consultants Bureau, 1986
- [29] Rajeshwar K. I.: Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor-solution interfaces, *Appl. Electrochem.*, 37, (2007), 765-787
- [30] Murphy A. B., Barnes P. R. F., Randeniya L. K., Plumb I. C., Grey I. E., Horne M. D., Glasscock J. A.: Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31, (2006), 1999-2017
- [31] Wen-Tao Sun, Yuan Yu, Hua-Yong Pan, Xian-Feng Gao, Qing Chen, Lian-Mao Peng: CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanotube-array photoelectrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, (2008), 1124-1125
- [32] Solarska R., Alexander B.D., Augustyński J.: Electrochromic and photoelectrochemical characteristics of nanostructured WO₃ films prepared by a sol-gel method, *Comptes Rendus Chimie*, 9, (2006), 301-306
- [33] Santato C., Ulmann M., Augustyński J.: Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films, *The J. of Phys. Chemistry B*, 105, (2001), 936-940
- [34] Cole B., Marsen B., Miller E. L.: Evaluation of nitrogen doping of tungsten oxide for photoelectrochemical water splitting. *J. of Phys. Chemistry C*, 112, (2008), 3078-3082
- [35] Solarska R., Królikowska A., Augustyński J.: Silver nanoparticles-induced photocurrent enhancement at WO₃ photoanodes, *Angewandte Chemie Int. Edition*, 49, (2010), 7980-7983
- [36] Miller E.L., Paluselli D., Marsen B., Rocheleau R.E.: Low-temperature sputtered iron oxide for thin film devices, *Thin Solid Films*, 466, 2004, 307-313
- [37] Duret A., Graetzel M.: Visible light-induced water oxidation on mesoscopic α -Fe₂O₃ films made by ultrasonic spray pyrolysis, *J. of Physical Chemistry B*, 109, (2005), 17184-17191
- [38] Yae S., Kobayashi T., Abe M.: Solar to chemical conversion using metal nanoparticle modified microcrystalline silicon thin film photoelectrode, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, (2007), 224-229
- [39] Sebastian P.J., Mathews N.R., Mathews X.: Photoelectrochemical characterization of SiC, *International J. of Hydrogen Energy*, 26, (2001), 123-125
- [40] Bar M., Weinhardt L., Pookpanratana S.: Depth-resolved band gap in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films, *Applied Physics Letters*, 93, (2008), 244103-244103-3
- [41] Marsen B., Cole B., Miller E. I.: Photoelectrolysis of water using thin copper gallium diselenide electrodes. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, (2007), 1054-1058
- [42] Jaramillo T.F., Jorgensen K. P., Bonde J.: *Science*, 317, (2007), 100-102
- [43] Deutsch T.G., Koval C.A., Turner J. A.: Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts, *J. of Physical Chemistry B*, 110, (2006), 25297
- [44] Fujishima A., Honda K.: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, (1972), 37-38
- [45] Mavroides J.G., Kafalas J.A., Kolesar D.F.: Photoelectrolysis of water in cells with SrTiO₃ anodes, *Applied Physics Letters*, 28, (1976), 241-243
- [46] Ellis A.B., Kaiser S.W., Wrighton M.S.: Semiconducting potassium tantalate electrodes, *Journal of Physical Chemistry*, 80, (1976), 1325-1328

- [47] Somasundaram S., Chenthamarakshan C.R., Tacconi N.R., Basit N.A., Rajeshwar K.: Composite $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ films: Pulsed electrodeposition from a mixed bath versus sequential deposition from twin baths, *Electrochem. Comm.*, 8, (2006), 539-543
- [48] Tahir A.A., Mazhar M., Hamid M., Wijyantha K. G., Molloy K.C.: Photooxidation of water by NiTiO_3 deposited from single source precursor $[\text{Ni}_2\text{Ti}_2(\text{OEt})_2(\text{micro-OEt})_6(\text{acac})_4]$ by AACVD, *Dalton Trans.*, 21, (2009), 3674-3680
- [49] Murphy A. B., Barnes P. R. F., Randeniya L. K.: Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31, (2006), 1999-2017
- [50] Huda M.H., Yan Y., Moon C.Y., Wei S.H., Al-Jasim M.M.: Density-functional theory study of the effects of atomic doping on the band edges of monoclinic WO_3 , *Phys. Rev. B*, 77, (2008), 195102-1-195102-13
- [51] Yan Y., Wei S. H.: Doping asymmetry in wide-band-gap semiconductors: Origins and solutions, *Physica Status Solidi B Basic Research*, 245, (2008), 641-652
- [52] Jaramilo T. F., Baeck S. H., Kleiman Sharsstein A. J.: Automated electrochemical synthesis and photoelectrochemical characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films for solar hydrogen production, *Journal of Combinatorial Chemistry*, 7, (2005), 264-271
- [53] Woodhous M., Herman G., Parkinson B. A.: Combinatorial discovery and optimization of a complex oxide with water photoelectrolysis activity, *Chemistry of Materials*, 17, (2005), 4318-4324
- [54] Pawlak D. A., Turczynski S., Gajc M., Kolodziejak K., Diduszko R., Rozniatowski K., Smalc J., Vendik I.: Metamaterials: How far are we from making metamaterials by self-organization? The microstructure of highly anisotropic particles with an SRR-like geometry. *Advanced Functional Materials*, 20, (2010), 1031-1195

Dwójłomne włókna mikrostrukturalne

Ireneusz Kujawa, Ryszard Buczyński, Dariusz Pysz, Ryszard Stępień

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

e-mail: ireneusz.kujawa@itme.edu.pl

W artykule zaprezentowano wykonane przez nas włókno mikrostrukturalne o symetrii dwuosiowej. Przedyskutowano również sposoby uzyskiwania anizotropii optycznej we włóknach tego typu oraz wpływ parametrów geometrycznych na dwójłomność włókien, ponadto przedstawiono wyniki symulacji struktur o eliptycznych elementach sieci, eliptycznym rdzeniu i przekroju prostokątnym. Wytworzone włókno scharakteryzowano metodą interferometrii spektralnej ze skrzyżowanymi polaryzatorami. Struktura światłowodu umożliwiła uzyskanie fazowej dwójłomności rzędu 10^{-4} tj. wartość zbliżoną do światłowodów PANDA.

Słowa kluczowe: światłowód foniczny, dwójłomność, własności polaryzacyjne

The birefringent microstructured optical fibers

We report on the fabrication of a birefringent photonic crystal fiber with a photonic cladding composed of elliptical holes ordered in a rectangular lattice. The choice of such configuration allows obtaining birefringence in photonic crystal fibers. In this case two-fold rotational symmetry is achieved and the polarized orthogonal modes (HE_{11}^x and HE_{11}^y) are not degenerated. We discuss the influence of structural parameters including the ellipticity of the air holes and the aspect ratio of the rectangular lattice on the birefringence and on the modal properties of the fiber.

Keywords: photonic fiber, birefringence, model properties

1. WSTĘP

Dwójłomność w światłowodzie fonicznym powstaje w wyniku anizotropii rozkładu współczynnika załamania światła i jest możliwa do uzyskania w światłowodach o symetrii rzędu $m = 2$ [1 - 5]. Dla różnicy efektywnych współczynników załamania dwóch podstawowych i ortogonalnie spolaryzowanych modów (HE_{11}^y i HE_{11}^x) dwójłomność można zdefiniować następująco:

$$B = \lambda \cdot \frac{|\beta_x - \beta_y|}{2\pi} = \left| \Gamma_{\text{eff}x} - n_{\text{eff}y} \right| = \frac{\lambda}{L_b} \quad (1)$$

gdzie: λ jest długością fali światła, zaś β_x są β_y stałymi propagacji odpowiednich modów polaryzacyjnych; wartość L_b nosi nazwę fazowej drogi zdudnienia wzdłuż osi z światłowodu. Odzwierciedla ona modulację stanów polaryzacji podczas propagacji światła w strukturze światłowodu na odcinku po którym fazy ortogonalnie spolaryzowanych modów różnią