



Doctoral Thesis

Photoelectrochemistry at (semi) insulating electrodes

Author(s):

Hüsler, Oskar E.

Publication Date:

1987

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000413526> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 8384

PHOTOELECTROCHEMISTRY AT (SEMI) INSULATING ELECTRODES

A dissertation
submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH
for the degree of
Doctor of Natural Science

presented by
Oskar E. Hüsser
Dipl. Phys. ETHZ
born May 3th, 1958
citizen of Kallern, AG and Zug, ZG.

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. P. Wachter, examiner,
Dr. H. von Känel, co-examiner.

1987

Abstract

In recent years semiconductors have been more and more investigated for one of their potential practical applications, the conversion of sunlight into electrical energy. One promising process of solar energy conversion is the splitting of water into hydrogen and oxygen at illuminated semiconductor electrodes. Clearly, in a working photoelectrolysis cell these semiconductors have to be doped either n- or p-type. The same holds true for virtually all techniques currently used for the investigation of interfacial properties of potential solar cell materials. If they are undoped, however, i.e. usually (semi) insulating, very few properties of the solid/electrolyte interface can be determined with these techniques.

In this work, an improved technique will be introduced which simulates the process of chemical doping by optical means, i.e. with background irradiation (\rightarrow "optical" doping). This technique allows the applicability of photoelectrochemical methods to investigate (semi) insulating electrodes and, as a consequence, to characterize its solid/liquid interface. The influence of the background irradiation is studied in detail at a large number of different (semi) insulating photoconductors. As a selection, results obtained on BiI_3 , $\alpha\text{-HgI}_2$, SnS_2 , $\text{Sn}(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_2$ and TlSbS_2 single crystal electrodes will be shown.

The qualitative similarities of the photocurrent spectra obtained at chemically and "optically" doped semiconductors have been clearly demonstrated in the case of SnS_2 , the resistivity of which could be lowered by Ga-incorporation from $\approx 2 \cdot 10^9 \Omega\text{cm}$ to $\approx 50 \Omega\text{cm}$.

A further important application of the technique follows from the extreme sensitivity of the potential distribution inside the electrode on the presence of localized levels in the gap. This has been shown most clearly at the $\text{TlSbS}_2/1\text{M Na}_2\text{S}$ interface, where the photocurrent spectra show structures below the absorption edge which are due to localized centers in the forbidden bandgap, lying 0.37, 0.53 and 0.70 eV above the valence band. For the same material, the photocurrent for photon ener-

gies smaller than the gap energy is negligible in photoconductivity measurements in air indicating that an analysis of impurity levels of (semi) insulators is much easier at the solid/liquid interface by simultaneous illumination with background irradiation.

For the first time, electrolyte electroreflectance (EER) measurements at insulating electrodes will be shown for low (potentiostatically controlled) electrode potentials. These EER measurements are only possible in the presence of background irradiation and represent a unique technique to characterize solid state as well as interfacial properties of the "optically" doped electrodes. As an example, the gap energies of BiI_3 and $\alpha\text{-HgI}_2$ could be determined within a few meV, 2.014 ± 0.004 eV and 2.234 ± 0.003 eV, respectively. For BiI_3 , the dependence of the EER on the electrode potential yields a flatband potential of ≈ 0.4 V_{SCE}.

Kurzfassung

Infolge der praktisch unbegrenzten Anwendungsmöglichkeiten werden Halbleiter seit einigen Jahren immer intensiver untersucht. Ein vielversprechendes Anwendungsgebiet ist die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische und elektrische Energie, wie zum Beispiel die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, an belichteten Halbleiterelektroden. Damit überhaupt eine hohe Effizienz irgend einer Umwandlung von Sonnenenergie in eine andere Energieform möglich ist, müssen die Halbleiter entweder n- oder p-dotiert sein. Dasselbe gilt für die meisten Techniken, die Informationen über Grenzflächeneigenschaften möglicher Solarzellenmaterialien liefern. Bei undotierten Halbleitern, in der Regel also hochhohmige oder isolierende Materialien, können mit diesen Techniken nur wenige Eigenschaften der fest/flüssigen Grenzfläche bestimmt werden.

In dieser Arbeit nun, wird eine Technik vorgestellt werden, die den Prozess des chemischen Dotierens mit optischen Mitteln simuliert. Die hochhohmigen Halbleiter werden dabei mit geeigneter Hintergrundstrahlung belichtet (\rightarrow "optische" Dotierung). Diese Methode erlaubt, die Isolator/Elektrolyt Grenzfläche mit photoelektrochemischen Untersuchungstechniken zu charakterisieren. Der Einfluss der Hintergrundstrahlung wurde an vielen verschiedenen hochhohmigen Photoleitern detailliert studiert und, als eine Auswahl, werden Messungen an BiI_3 , $\alpha\text{-HgI}_2$, SnS_2 , $\text{Sn}(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_2$ und TlSbS_2 Elektroden gezeigt.

Die qualitative Uebereinstimmung der Photospektren an chemisch und "optisch" dotierten Halbleitern wird mit SnS_2 klar gezeigt werden, denn für dieses Material liess sich der Widerstand durch den Einbau von Gallium von $\approx 2 \cdot 10^9 \Omega\text{cm}$ auf $\approx 50 \Omega\text{cm}$ reduzieren.

Eine weitere wichtige Anwendung der Technik folgt aus der enormen Empfindlichkeit der Potentialverteilung in der Elektrode in Anwesenheit von Hintergrundstrahlung auf lokalisierte Verunreinigungs-niveaus: Im Falle von TlSbS_2 zeigen die Photostromspektren Strukturen unterhalb der Absorptionskante, die als lokalisierte Niveaus in der verbotenen Bandlücke, 0.37, 0.53 und 0.7 eV oberhalb des Valenzbandes, gedeutet wer-

den. Für dasselbe Material war der Photostrom für Photonenergien kleiner als die Bandlücke bei Photoleitfähigkeitsmessungen an Luft vernachlässigbar. Dies deutet darauf hin, dass eine Untersuchung von Verunreinigungs-niveaus hochohmiger Halbleiter an der Grenzfläche fest/flüssig bei gleichzeitiger Verwendung von Hintergrundstrahlung viel einfacher ist.

Als absolute Neuheit werden zum ersten Mal in dieser Arbeit Elektrolyt-Elektroreflexionsmessungen (EER) an hochohmigen Halbleitern bei kleinen Elektrodenpotentialen gezeigt. Diese EER-Messungen sind nur möglich bei Anwendung der Methode des "optischen" Dotierens und erlauben die Charakterisierung vieler Grenzflächeneigenschaften bereits an hochohmigen Halbleiterelektroden. Als Beispiel wurden mit Hilfe von EER-Messungen die Bandlücke von BiI_3 , $E_{\text{gap}}=2.014\pm 0.004$ eV, und $\alpha\text{-HgI}_2$, $E_{\text{gap}}=2.234\pm 0.003$ eV, auf wenige meV genau bestimmt. Weiter hat die Abhängigkeit der EER-Signale vom Elektrodenpotential für BiI_3 einen Wert des Flachbandpotentials von etwa $0.4 V_{\text{SCE}}$ ergeben.