

- [10] Hourahine B., Jones R., Öberg S., Briddon P. R., Estreicher S. K.: *Phys. Rev. B*, 61, 19, (2000), 12594-12597
- [11] Gao M., Duan X. F., Peng L. M., Li J.: *Appl. Phys. Lett.*, 73, 73, (1998), 2311-2312
- [12] Coomer B. J., Goss J. P., Jones R., Ösberg S., Briddon P. R.: *J. Phys. Condens. Matter.*, 13, 1, (2001), L1-L7
- [13] E. Iron, N. N. Burger, K. Thonke and R. Sauer, J. Phys. C: Solid State Physics, vol.1, no. 26, pp. 5069-5082, Sept. 1985.
- [14] Safonov A. N., Lightowers E. C.: *Mat. Sci. Engineering B*, 58, 1-2, (1999), 39-47
- [15] Rodriguez F., Davies G., Lightowers E. C.: *Radiat. Eff. Defect Solids*, 149, (1999), 141

# KRÓTKIE WPROWADZENIE DO TEMATYKI OGNIW FOTOELEKTROCHEMICZNYCH

Krzysztof Bieńkowski, Marta Gdula

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa  
e-mail: [barbara.surma@itme.edu.pl](mailto:barbara.surma@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 pokrótce autorzy wprowadzają czytelnika w tematykę PEC. Przedstawiony zostaje obecny stan wiedzy i 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

One of the challenges currently facing before humanity is the production of clean renewable energy. One alternative is the decomposition of hydrogen produced from water using solar energy in photo electrolysis cells (PEC). In this article the authors briefly introduce the reader to the theme of the PEC. Introduced a current state of the knowledge and solutions. Currently, the requirements for the PEC are easy to formulate, but the fulfillment of them all is one of the challenges facing researchers. The article presents the areas in which the search appears to be necessary to achieve success in the distribution of water.

**Keywords:** photo electrolysis cells, photoanodes, semiconductor, electrochemistry

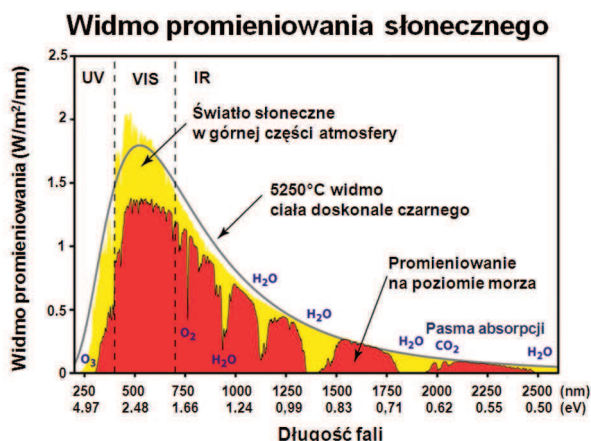
## 1. WSTĘP

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

W 1875 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 roku 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

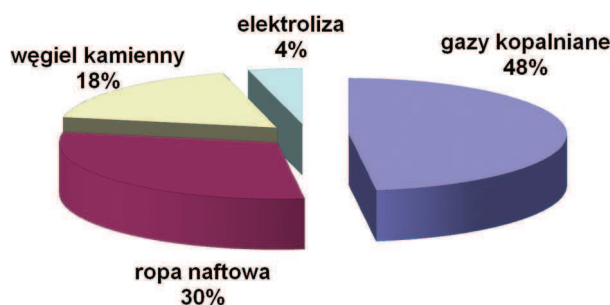
Wodór jest idealnym nośnikiem energii (w porównaniu z elektrycznością) ponieważ:

- 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%, wodór otrzymany zaś 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 metody są rozwijane, ale autorzy skupią się na najbardziej ich zdaniem obiecującej – fotoelektrolizie.

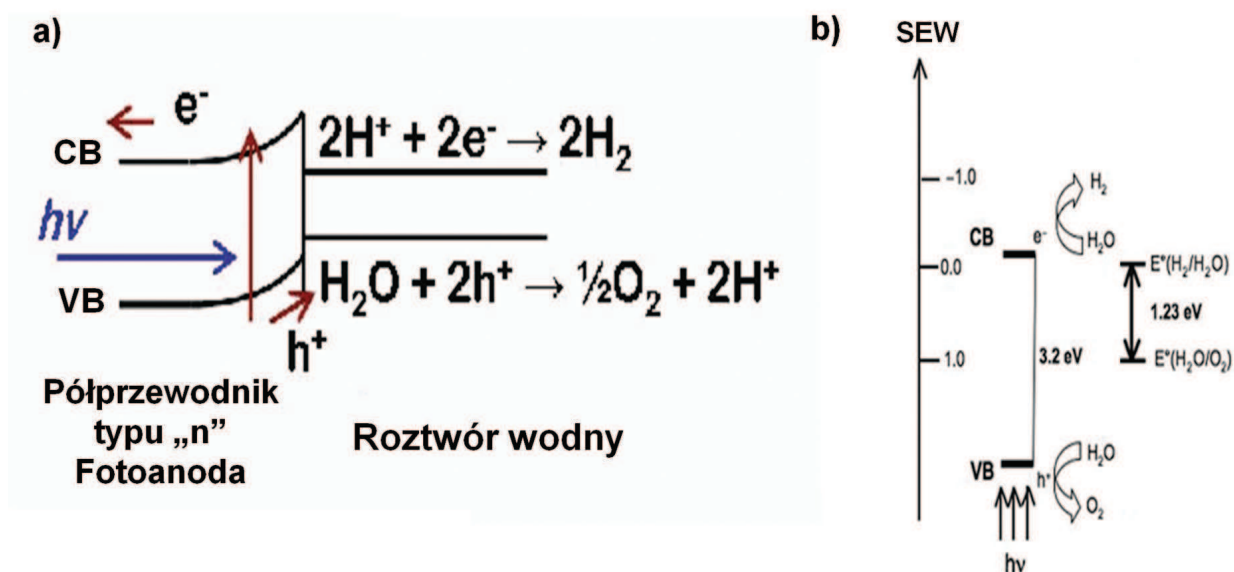
W artykule przedstawione są systemy do fotolizy wody wykorzystujące promieniowanie słoneczne. Systemy te to ogniwa PEC.

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 wodór 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

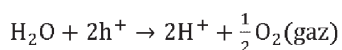


**Rys. 3.** Schemat pasma przewodnictwa i pasma zabronionego dla fotoanod w PEC a) ogólny schemat b) schemat dla  $\text{TiO}_2$ . Skala potencjałów jest podana w odniesieniu do standardowej elektrody wodorowej (SEW).

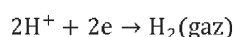
**Fig. 3.** Scheme of conducting band and valence band for photoanods in PEC a) general scheme; b) scheme for  $\text{TiO}_2$ . The scale of the potentials is given in relation to the standard hydrogen electrode (SHE).



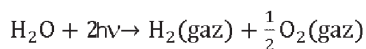
Powstawanie par elektron-dziura elektronowa indukowanych przez foton



Reakcja anodowa, utlenianie wody



Reakcja katodowa, redukcja  $\text{H}^+$



Sumarycznie reakcja rozkładu wody

$$\Delta G^\circ = +237,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Standardowa Entalpia swobodna Gibbsa

$$V^\circ_{\text{odw}} = \frac{\Delta G^\circ}{nF} = 1,23 \text{ V}$$

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,

$\Delta G^\circ$  - Standardowa Entalpia Gibbsa,

$V^\circ_{\text{odw}}$  - Standardowy potencjał odwracalny,

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

$F$  - stała Faraday'a,

$V_{\text{op}}$  - napięcie podczas pracy,

$\eta_a$  - nadpotencjał związany z anodą,

$\eta_k$  - nadpotencjał związany z katodą,

$\eta_\Omega$  - nadpotencjał związany z przewodnictwem jonowym,

$\eta_{\text{str}}$  - nadpotencjał związany ze stratami systemu,

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

**Schemat 1.** Electrode reactions, and the basic thermodynamic data.

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

w układzie (nadmapięcie 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 dzielimy na kilka rodzajów [4]:

- fotoelektrolizery (*photoelectrolysis cell*)  
Obie elektrody są zanurzone w tym samym roztworze i nie ma 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:

- Chemicznie wspomagane elektrolizery:  
Na przykład jedna elektroda  $\text{TiO}_2$  jest zanurzona w KOH, druga elektroda Pt jest zanurzona w HCl. Zmniejsza to napięcie fotoelektrolizy i zwiększa jej szybkość [<sup>15</sup>]( 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  $\text{TiO}_2$  w formie anatazu wynosi 3.2 eV (3.0 eV dla rutyli). 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 stabilne w roztworze, musi również być tani w produkcji przemysłowej.

Obecnie rekord wydajności dzierżą ogniwa wielozłączone (*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 ok. 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) Absorbacja 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 pochłaniane 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 (ang. *charge extraction*) i reakcja elektrochemiczna (tworzenie  $H_2$  oraz  $O_2$ ). Główne czynniki limitujące: niedopasowanie energetyczne, nadpotencjały reakcji wydzielania oraz wolne reakcje elektrodowe.

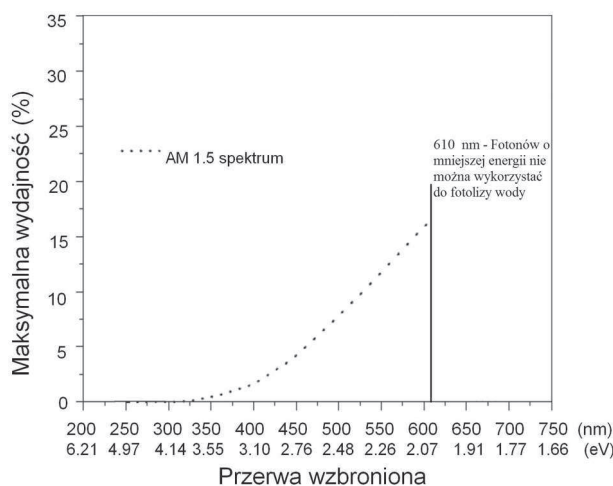
Proces przejścia ładunku przez granicę faz może być wolny albo całkowicie zahamowany w przypadku niedopasowania energetycznego pasm albo gdy kinetyka przeniesienia elektronu elektrolit – elektroda (tu należy pamiętać o obu elektrodach: katodzie i anodzie) jest zbyt wolna.

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 ok. 8%, zaś dla materiału o przerwie 600 nm wydajność teoretyczna wynosi 18%.



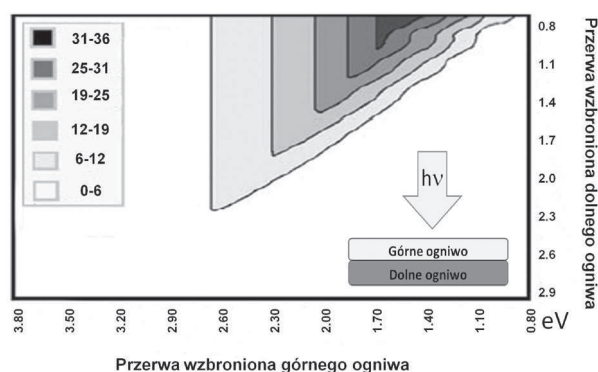
**Rys. 4.** Maksymalna wydajność dla jednozłączowego PEC.

**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  $37^\circ$ ). Na ogół zakłada się, że minimalna wielkość przerwy zabronionej odpowiada długości fali 610 nm, jest to związane z nad napięciami 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.  $\text{TiO}_2$  (przerwa zabroniona 3 eV) z  $\text{CdS}$  (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 górne ogniwo, zaś półprzewodnik o mniejszej przerwie to dolne ogniwo.



**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 OBECNIE SĄ BADANE JAKO FOTOANODY W PEC

*Tlenek Wolframu ( $\text{WO}_3$ ):* Obecnie najbardziej obiecujący, koń pociągowy w fotoelektrochemii np. [32, 33] Niestety przerwa energetyczna  $\text{WO}_3$  (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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):* 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 np. [36 - 37].

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

*Miedziowe związki złożone (np.  $\text{CuFeS}_2$ ):* Są to najlepsze absorbery energii słonecznej, szeroko stosowane w ogniwach słonecznych [40]. W związku  $\text{CuGaSe}_2$  zmierzono fotoprąd  $13 \text{ mA/cm}^2$  [41]. Niestety te związki są niestabilne podczas procesu rozkładu wody.

*Nanostruktury z siarczków wolframu i molibdenu:* Materiały te mają przerwę zabronioną  $\sim 1,2 \text{ eV}$ . Gdy tworzone one są 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 ( $\text{GaInP}_2/\text{GaAs}$ ) 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 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 Pawlak jako jeden z nielicznych w Europie, zajmuje się wytwarzaniem kryształów eutektycznych. Kryształy 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 ( $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) 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 ogniach wskazują, że oba materiały są bardzo obiecujące i możliwe będzie ich zastosowanie w PEC. Kryształ  $\text{SrTiO}_3 - \text{TiO}_2$  wykazuje fotoprąd rzędu  $8 \text{ mA/cm}^2$  zaś kryształ  $\text{NiTiO}_3 - \text{TiO}_2$  fotoprąd rzędu  $3 \text{ mA/cm}^2$  (lampa Xe-Hg 150 W). Jednym z problemów nad którymi zespół się koncentruje jest wytworzenie cienkich elektrod, 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 ogniwoom fotoelektrochemicznym realną perspektywą, którą 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/am1.5/>
- [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, 546 s., (2008)
- [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 {TiO<sub>2</sub>-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 SrTiO<sub>3</sub> electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, (1998), 59-266
- [17] Vayssieres L.: On olar 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, Pleum 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 TiO<sub>2</sub> 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 WO<sub>3</sub> films prepared by a sol-gel method. *Comptes Rendus Chimie*. vol.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. *The J. of Phys. Chemistry C*, 112, (2008), 3078-3082
- [35] Solarska R., Królikowska A., Augustyński J.: Silver nanoparticles-induced photocurrent enhancement at WO<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films made by ultrasonic spray pyrolysis. *The 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*. vol.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)<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts. *The 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 SrTiO<sub>3</sub> anodes. *Applied Physics Letters*, 28, (1976), 241-243
- [46] Ellis A.B., Kaiser S.W., Wrighton M.S.: Semiconducting potassium tantalate electrodes. *The 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.* vol. 8, 2006, 539-543
- [48] Tahir A.A., Mazhar M., Hamid M., Wijayantha K. G., Molloy K.C.: Photooxidation of water by  $\text{NiTiO}_3$  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  $\text{WO}_3$ . *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 prostokątnym przekroju. 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 fotoniczny, dwójłomność, własności polaryzacyjne

## The birefringent microstructured optical fibers

We report on the fabrication of birefringent photonic crystal fiber with a photonic cladding composed of elliptical holes ordered in a rectangular lattice. 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 ( $\text{HE}_{11}^x$  and  $\text{HE}_{11}^y$ ) 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:**

## 1. WSTĘP

Dwójłomność w światłowodzie fotonicznym 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 ( $\text{HE}_{11}^y$  i  $\text{HE}_{11}^x$ ) dwójłomność można zdefiniować następująco:

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

gdzie  $\lambda$  jest długością fali światła, zaś  $\beta_x$  są  $\beta_y$  stałymi propagacji odpowiednich modów polaryzacyjnych; wartość  $L_b$  nosi nazwę fazowej drogi zdudnień wzdłuż osi z światłowodu. Odzwierciedla ona modulację stanów polaryzacji podczas propagacji światła w strukturze światłowodu na odcinku, po którym fazy ortogonalnie spolaryzowanych modów