

танная по формуле (3), будет близка к линейной, что наблюдалось в эксперименте. Рассчитанные значения ЭДС Бенедикса при $\Delta T=60$ К составляют ~ 0.8 мВ, соответствующие экспериментальные значения $\sim 3-4$ мВ. При расчете коэффициент P оценивался по формуле $P=3nk_B/(2\tau_e)$, где n — концентрация носителей, τ_e — среднее время релаксации энергии. Полученное значение k составляло $5 \cdot 10^5$ м $^{-1}$, длина $a_2=110$ мкм, так что условие $\exp ka_2 \gg 1$ выполняется. Отметим, что для $\Delta T=60$ К в работе [2] получено даже лучшее совпадение между теоретическими и экспериментальными результатами ($U_B \sim 1$ мВ). Для этого аторам пришлось сделать предположение о том, что релаксация энергии носителей определяется их рассеянием на акустических фононах, а импульса — на ионизированных примесях. Однако при меньших значениях ΔT теоретическое значение U_B , полученное в этой работе, заметно меньше экспериментального. Это нетрудно понять, если учесть, что приведенная в [2] теоретическая зависимость U_B от ΔT имеет вид кубической параболы, в то время как экспериментальная зависимость близка к линейной. В нашем случае различие между теоретическими и экспериментальными значениями U_B примерно одинаково во всех точках диапазона изменения ΔT . Так, при $\Delta T=10$ К полученное нами значение $U_B \sim 0.14$ мВ, экспериментальное значение $U_B \sim 2$ мВ.

В заключение отметим, что некоторое расхождение между экспериментальными и теоретическими результатами может быть связано с тем, что принятые в данной модели условия не полностью соответствовали условиям эксперимента. В частности, нагрев образца производился не в одной точке, а по некоторой поверхности. Это могло привести к тому, что длина a_2 в действительности была меньшей.

Л и т е р а т у р а

- [1] Тауц Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1962. 256 с.
 [2] Анатычук Л. И., Булат Л. П., Комолов Е. Н. — ФТП, 1982, т. 16, в. 9, с. 1711—1713.
 [3] Басс Ф. Г., Бочков В. С., Гуревич Ю. Г. Электроны и фононы в ограниченных полупроводниках. М., 1984. 288 с.

Институт прикладных проблем
 механики и математики АН УССР
 Львов

Получено 17.11.1987

Принято к печати 25.03.1988

ФТП, том 22, вып. 9, 1988

СПЕКТРЫ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОНТАКТА I—III—VI₂—ЭЛЕКТРОЛИТ

Константинова Н. Н., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В., Таиров М. А.

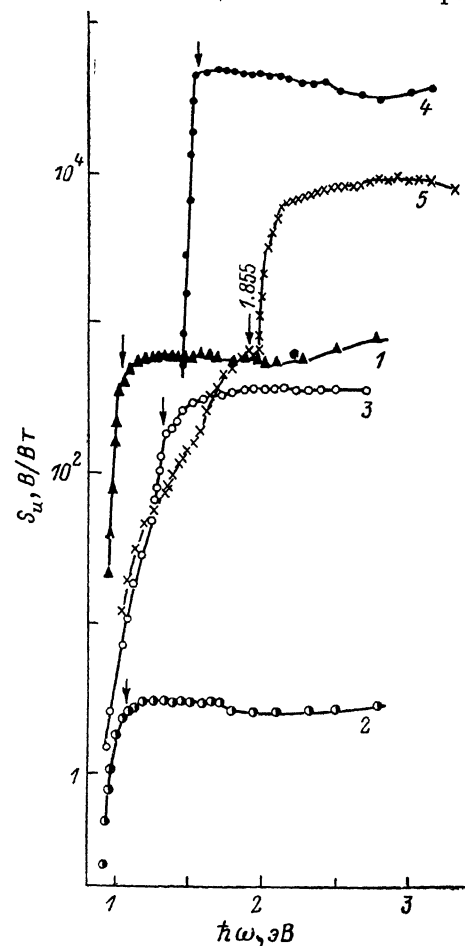
В последние годы происходит расширение физических исследований фотоэлектрохимических ячеек на основе тройных полупроводников, что свидетельствует о возможностях их использования в качестве фотопреобразователей сол-

Физические свойства кристаллов I—III—VI₂
 и электрохимических ячеек на их основе ($T=300$ К)

Кристаллы	Структура	Тип проводимости	ρ , Ом·см	$1/ R \epsilon$, см $^{-3}$	E_G , эВ	Область $S_{\text{ф}}^m$, эВ	$S_{\text{ф}}^m$, В/Вт	$\epsilon_{\text{В}}^{\text{ф}}$
CuInTe ₂	Халькопирит	p	0.01	$2 \cdot 10^{19}$	0.96,	1.2	3 ÷ 5	30
CuInSe ₂					1.06			
CuInS ₂					1.04			
AgGaTe ₂					1.53			
AgInS ₂	Ромбическая	n	5	$1 \cdot 10^{15}$	1.97	2.1	$1 \cdot 10^4$	30
			10 ²	$6 \cdot 10^{15}$	1.32	1.6	200	20

течной энергии и анализаторов линейно поляризованного излучения [1-5]. Главным, что отмечается в указанных работах, является высокая стабильность сложных полупроводников в отношении фотокоррозии. В данной работе изложены результаты экспериментальных исследований фотовольтаического эффекта кристаллов ряда соединений I—III—VI₂ в контакте с электролитом.

Электрохимические ячейки создавались на основе однородных специально ориентированных пластин соединений I—III—VI₂, тип кристаллической структуры которых, электрические свойства и ширина запрещенной зоны приведены в таблице. Пластины со средними размерами 5×8×1 мм вырезались из



слитков, а затем поверхность подвергалась механической полировке и травлению. Омический контакт создавался впавлением металлического индия, ячейка включала также контрэлектрод из платиновой проволоки. В качестве электролита использовалась дистиллированная вода. Капля электролита наносилась в нужную область поверхности пластины и в нее вводился платиновый контрэлектрод. Изменение положения капли на поверхности электрода позволяет осуществлять сканирование и судить об однородности кристалла. В отсутствие освещения такой контакт на исследованных кристаллах обнаруживает выраженный диодный эффект, а освещение приводит к возникновению фотонапряжения, которое по мере возрастания плотности светового потока увеличивается по логарифмическому закону. При плотностях светового потока ~50÷100 мВт/см² фотонапряжение изученных ячеек практически насыщается и в случае наиболее

Спектральные зависимости фоточувствительности контакта кристаллов I—III—VI₂ с электролитом при 300 К в естественном свете.

1 — CuInSe₂, 2 — CuInTe₂, 3 — AgGaTe₂, 4 — CuInS₂, 5 — AgInS₂. Стрелками у кривых дано значение ширины запрещенной зоны соответствующих кристаллов I—III—VI₂ по данным [2-7], энергетическое разрешение не хуже 1 мэВ, освещение со стороны электролита.

чувствительных систем на основе *p*-CuInS₂ и *n*-AgInS₂ достигает 0.5÷0.6 В, что соответствует, по-видимому, высоте энергетического барьера. Рассмотренные далее спектры фоточувствительности измерялись в режиме так называемого «быстрого» фотонапряжения при модуляции светового потока с частотой 1 кГц в области низких интенсивностей, при которых фотонапряжение изменяется пропорционально фототоку короткого замыкания. Отметим, что ряд измерений также был выполнен при традиционном исполнении ячейки [4], когда тыльная сторона кристалла с омическим контактом защищалась слоем непроводящего лака и затем кристалл погружался в кювету с электролитом и контрэлектродом. Результаты измерений показали, что оба использованных вида ячеек дают сходные спектры фоточувствительности в случае электрически однородных кристаллов I—III—VI₂. Специальные измерения фоточувствительности исследованных ячеек позволяют также сделать вывод об отсутствии признаков их деградации.

Измеренные в режиме холостого хода спектры фоточувствительности типичных ячеек на основе кристаллов I—III—VI₂ при 300 К в естественном свете для случая освещения со стороны электролита и пересчитанные на равное число

падающих квантов представлены на рисунке. Знак фотонапряжения всех ячеек, как видно из рисунка, не зависит от длины волны падающего излучения, а также от места расположения барьера на поверхности кристалла в случае однородных образцов. Фототок короткого замыкания во всех структурах течет в пропускном направлении во всей области фоточувствительности, и инверсия знака фототока не наблюдается. Это означает, что в режиме холостого хода фототок определяется только процессами на границе кристалл—электролит; фотогенерированные носители разделяются полем барьера, и возникает фотонапряжение. Характерной особенностью спектров фоточувствительности ячеек из кристаллов I—III—VI₂ является экспоненциальный рост фотонапряжения вблизи энергии, отвечающей ширине их запрещенной зоны. Высокое значение крутизны s экспоненциального роста фоточувствительности ячеек, наблюдаемое в случае CuInTe₂, CuInSe₂, AgInS₂, AgGaTe₂ и CuInS₂, отвечает прямым межзонным переходам в указанных кристаллах тройных соединений, что согласуется с данными других исследований [5, 7]. Из сопоставления спектров фоточувствительности ячеек из AgInS₂ и фотопроводимости этих кристаллов ромбической модификации [7] следует, что длинноволновое бесструктурное крыло в спектрах фотонапряжения при $\hbar\omega < 1.87$ эВ (кривая 5) может быть приписано примесному фотоактивному поглощению.

Аналогичную природу имеет также и затянутый спад фотонапряжения при $\hbar\omega < 1.25$ эВ (кривая 3) для ячеек на основе AgGaTe₂.

Наблюдаемый в спектрах фоточувствительности ячеек из AgGaTe₂, AgInS₂ и CuInS₂ экспоненциальный рост фотонапряжения завершается четкой ступенькой, энергетическое положение которой согласуется с энергией межзонного A-перехода [5-7]. В случае ячеек из CuInSe₂ и CuInTe₂ экспоненциальный край в спектре фотонапряжения несколько смещен в длинноволновую область относительно энергии межзонных A-переходов, что может быть обусловлено вкладом фотоактивного поглощения с участием мелкоуровневых центров.

Главной закономерностью спектров фоточувствительности всех исследованных ячеек из кристаллов I—III—VI₂ является сохранение высокой фоточувствительности в глубине фундаментального поглощения этих полупроводников. Отсутствие коротковолнового спада фоточувствительности ячеек из I—III—VI₂ указывает на низкий уровень рекомбинационных потерь на границе кристалл—электролит и соответственно на возможность их использования в качестве широкополосных фотопреобразователей естественного излучения. С учетом анизотропии фотоактивного поглощения I—III—VI₂ [7] следует также указать на перспективность использования исследованных ячеек для применения в качестве фотоанализаторов [4].

Л и т е р а т у р а

- [1] Folmer J. C. W., Turner J. A., Deb S. K., Cahen D. — J. Electrochem. Soc., 1983, v. 130, N 2, p. 442—447.
- [2] Scrosati B., Foruarini L. — J. Electrochem. Soc., 1984, v. 131, N 4, p. 948—949.
- [3] Folmer J. C. W., Tuttle J. R., Turner J. A., Parkinson B. A. — J. Electrochem. Soc., 1985, v. 132, N 7, p. 1608—1611.
- [4] Рудь Ю. В., Таиров М. А. — ФТП, 1987, т. 21, в. 4, с. 615—619.
- [5] Ryan M. A., Peterson M. W., Williamson D. L., Frey J. S., Maciel G. E., Parkinson B. A. — J. Mat. Res., 1987, v. 2, N 4, p. 528—537.
- [6] Thwaites M. F., Tomlinson R. D., Hampshire M. J. — Conf. Ser. Inst. Phys., 1977, v. 35, N 2, p. 237—239.
- [7] Абдурахимов А. А., Вайполин А. А., Паримбеков З. А., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В. — ЖПС, 1983, т. 38, в. 5, с. 814—818.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получено 1.03.1988
Принято к печати 29.03.1988