

06; 07; 12

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ ИЗ СТЕКЛОБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ II—IV—V₂

Э. О. Османов, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, М. А. Таиров

Обнаружена и исследована fotocувствительность контакта алмазоподобных стеклообразных полупроводников на основе соединений II—IV—V₂ с электролитом к естественному излучению при 300 К. На основании сопоставления спектров фотопроводимости алмазоподобных стекол и спектров fotocувствительности гетерограницы стекло—электролит установлено, что fotocувствительность ячеек определяется фотоактивным поглощением в стеклообразной фазе. Сделан вывод о возможностях использования контакта алмазоподобных стекол с электролитами в широкодиапазонных фотопреобразователях.

Интерес к фотоэлектрохимическим преобразователям энергии излучения на основе алмазоподобных полупроводников непрерывно растет [1]. Фотоэлектрохимические ячейки из соединений III—V обеспечивают квантовую эффективность преобразования солнечного излучения до 13 % [2, 3]. Тройные соединения с решеткой халькопирита II—IV—V₂ и I—III—VI₂ по этому параметру не уступают своим бинарным аналогам и отсутствие деградации может в будущем сделать их предпочтительнее бинарных фаз [4, 5]. Характерным для всех известных до сих пор исследований фотоэлектрического преобразования является применение в них только кристаллических алмазоподобных веществ [1]. Вместе с тем для сложных полупроводников была обнаружена возможность их получения в стеклообразном состоянии [6, 7], в связи с этим нами была предпринята попытка изучить возможность широкого класса «алмазоподобных» стеклообразных веществ в качестве компонента фотоэлектрохимических ячеек. Последнее представляет и практический интерес в связи с тем, что технология стекол и слоев существенно проще, чем выращивание кристаллов сложных полупроводников. В настоящей работе изложены результаты первых исследований фотопроводимости алмазоподобных стекол и фотоэлектрохимических ячеек из них. Эти работы экспериментально выявили принципиальную возможность применения гетерограницы стекло—электролит для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Исследовались гомогенные стеклообразные вещества, полученные закалкой их расплавов, помещенных в вакуумированные тонкостенные кварцевые тигли [6]. Пленки аморфного CdGeAs₂ ($d \approx 0.5—1$ мкм) создавались термическим испарением предварительно синтезированного вещества на стеклянные подложки. Все аморфные вещества были *n*-типа проводимости. Температурная зависимость проводимости стекол подчиняется экспоненциальному

Таблица 1

Вещество	Фаза	Рост fotocувствительности $\lambda_{\text{ФП}}$, эВ	E_g , эВ
CdGeAs ₂	Кристалл	~0.6	0.56 [7]
	Стекло		0.52
CdGeP ₂	Кристалл	1.2	1.72
	Стекло		0.82 [7]

Таблица 2

Вещество фотоанода	ρ , Ом · см	Рост fotocувствительности $\Delta\omega_p$, эВ	E_0 , эВ
$\text{CdGe}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{As}_2$	$1 \cdot 10^4$	0.8	0.80
CdGeAs_2	$3 \cdot 10^5$	0.8	0.71
CdAs_2	$3 \cdot 10^4$	0.9	0.89
CdP_2	$2 \cdot 10^7$	1.0	0.90
CdGeP_2	$1 \cdot 10^6$	1.0	0.89
$\text{CdGe}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{As}_2$	$8 \cdot 10^7$	1.2	0.88

закону. Из стеклообразных веществ, атомный состав которых представлен в табл. 1 и 2, путем механической и затем химической обработок готовились пластины толщиной 0.1—0.5 мм и площадью до ≈ 1 см². Омический контакт создавался сваркой в электрическом разряде платинового проводника (диаметр ≈ 50 мкм) или пайкой токоотвода металлическим индием. Снабженные с одной стороны омическим контактом пластины погружались в кювету из кварцевого стекла с электролитом (дистиллированная вода), при этом омический контакт изолировался от электролита диэлектрическим лаком, в результате чего в контакте с электролитом оказывалась только освещаемая поверхность пластины. В кювету с освещаемой стороны пластины вводился платиновый контрэлектрод.

Фотопроводимость

На рис. 1 представлены типичные спектральные зависимости обнаруженной фотопроводимости (ФП) стеклообразных соединений CdGeAs_2 и CdGeP_2 . Необходимо указать, что аналогичные спектры ФП наблюдаются и для аморф-

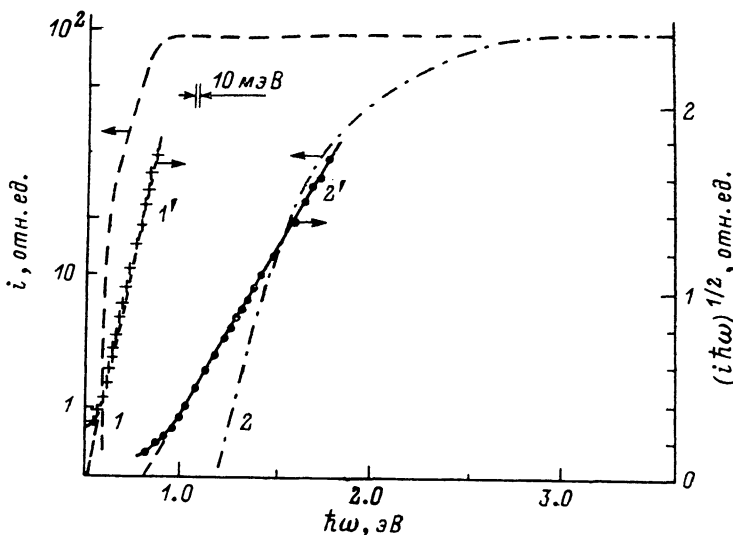


Рис. 1. Спектральные зависимости фотопроводимости стеклообразных CdGeAs_2 (1, 1') и CdGeP_2 (2, 2') при 300 К.

ных пленок этих веществ. Люкс-амперные характеристики ФП стекол CdGeAs_2 и CdGeP_2 во всем исследованном интервале интенсивностей света обычно оказываются линейными, кинетика фотосовета быстрая и практически не отличается в этом отношении от свойственной кристаллическому состоянию данных соединений.

Главной особенностью спектральных зависимостей (рис. 1) является то, что длинноволновый край ФП хорошо описывается простым степенным законом

$$i\hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_0)^2 \quad (1)$$

в определенной области энергий, как и коэффициент оптического поглощения α многих аморфных полупроводников [8, 9]. Для кристаллических модификаций этих соединений длинноволновый край α ($\hbar\omega$) характеризуется экспоненциальным законом с высоким значением крутизны, характерным для прямых оптических переходов [7]. Полученные из спектров ФП при $\hbar\omega \rightarrow 0$ значения E_0 в табл. 1 сопоставлены с шириной запрещенной зоны упорядоченных кристаллических фаз аналогичного атомного состава. Если в случае CdGeAs_2 значение оптической ширины запрещенной зоны при фазовом переходе кристалл \rightarrow стекло остается практически неизменным, то для CdGeP_2 такой

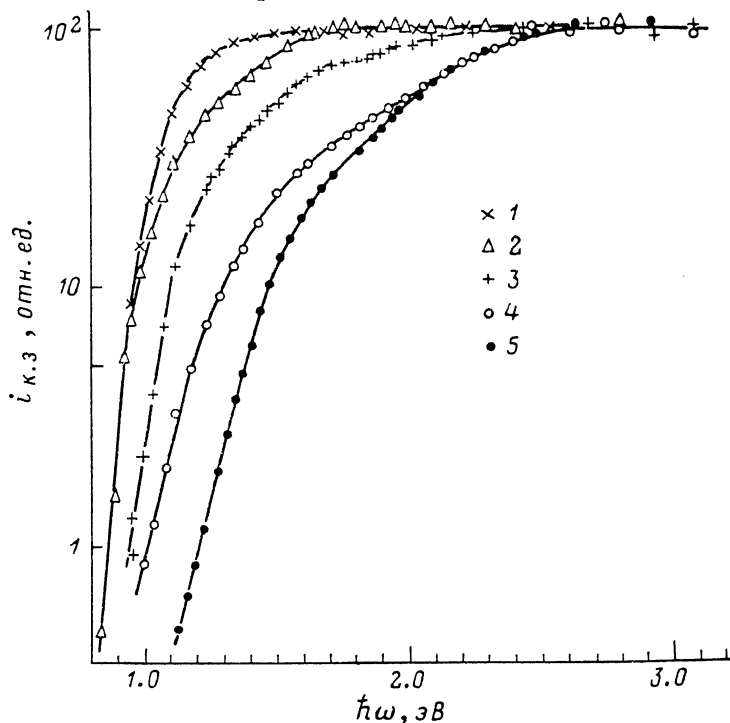


Рис. 2. Спектральные зависимости фототока короткого замыкания фотоэлектрохимических ячеек на основе стеклообразных полупроводников при 300 К.

1 — $\text{CdGe}_{0.3}\text{Sn}_{0.2}\text{As}_2$, 2 — CdGeAs_2 , 3 — CdAs_2 , 4 — CdGeP_2 , 5 — $\text{CdGe}_{0.3}\text{Si}_{0.2}\text{As}_2$.

переход сопровождается существенным снижением E_0 . Следовательно, потеря дальнего порядка по-разному влияет на энергетические параметры соединений II—IV—V₂. Вывод о постоянстве E_0 для обеих фаз CdGeAs_2 подтверждает мнение о сходстве в них ближнего порядка [6], что согласуется с [10].

Для спектров ФП стеклообразных соединений II—IV—V₂ характерным является и то, что фототок при $\hbar\omega > E_0$ не обнаруживает спада. Отсутствие такого спада фототока было установлено ранее в других аморфных полупроводниках [8] и может свидетельствовать о том, что рекомбинационные процессы в объеме стеклообразных соединений II—IV—V₂ преобладают над рекомбинацией на поверхности. Существенно также отметить, что фотоэлектрические процессы в стеклах тройных соединений II—IV—V₂ не обнаруживают признаков деградации этих веществ, указывая на высокую стабильность их параметров.

Различие в энергетическом положении длинноволновой границы ФП (рис. 1) и резкого роста фоточувствительности $\hbar\omega_D$ (табл. 1) связано с различием в ширине запрещенной зоны данных стекол.

Фоточувствительность ячеек

Измерения показали, что контакт всех стеклообразных полупроводников (табл. 2) и слоя аморфного CdGeAs_2 *n*-типа с электролитом в отсутствие освещения имеет выраженную диодную характеристику, причем пропускному

направлению отвечает «плюс» внешнего напряжения смещения на полупроводнике. Как было обнаружено, при освещении рассматриваемых ячеек возникает фотонапряжение, которое в области плотностей излучения L до 50 мВт/см² следует закону $U_{xx} \sim L$. При контакте изученных стеклообразных веществ (табл. 2) с использованным электролитом, как показали измерения фотонапряжения, возникает такой изгиб зон, что полупроводник всегда заряжается относительно электролита положительно. Для системы стекло CdGeAs₂—электролит, например, при освещении излучением с длиной волны $\lambda < 1$ мкм обычно $U_{xx} \approx 0.3$ В, что соответствует вольтовой фоточувствительности $S_u \approx 300$ В/Вт при 300 К. Фототок в системах из стеклообразных веществ при $L \approx 50$ мВт/см² обычно $i_{k.z} \approx 0.1$ мкА и ограничивается их высоким удельным сопротивлением ρ вблизи 300 К (табл. 2). Подчеркнем, что специальным выбором природы электролита и обнаруженной ранее возможностью легирования алмазоподобных полупроводников [10] можно существенно повысить фоточувствительность ячеек стекло—электролит.

Спектральные зависимости фоточувствительности ячеек измерялись в режиме «быстрого» фотонапряжения, модулированного по интенсивности света с частотой ~ 1 кГц в области интенсивностей, при которых $i_{k.z} \sim U_{xx}$. Измерения спектров фототока ячеек из всех указанных в табл. 2 веществ в окрестности 300 К показали, что в области фоточувствительности амплитуда $i_{k.z}$ остается неизменной в обозримый период времени. Следовательно, как и в случае ячеек из кристаллических полупроводников II—IV—V₂ [9], в ячейках из этих же веществ, но с потерей в результате фазового перехода кристалл \rightleftharpoons стекло дальнего порядка какие-либо признаки фотокоррозии не обнаруживаются.

На рис. 2 представлены типичные спектральные зависимости фоточувствительности гетерограницы электролит—стеклообразный полупроводник при освещении естественным излучением. Спектры $i_{k.z}$ пересчитаны на равное число падающих фотонов. Для всех ячеек знак фототока во всей области фоточувствительности остается неизменным (рис. 2). На основании этого экспериментального факта можно считать, что процесс разделения фотогенерированных носителей определяется, как и в ячейках из кристаллов II—IV—V₂ [11], всецело энергетическим барьером на границе жидкого электролита и стеклообразного полупроводника. Общим для исследованных контактирующих сред является отсутствие дальнего порядка в твердой и жидкой фазах.

Главной закономерностью, которая вытекает из полученных спектров $i_{k.z}$ всех ячеек, следует считать отсутствие коротковолнового спада фоточувствительности. Следовательно, можно считать, что фазовый переход кристалл \rightarrow стекло не приводит к усилению рекомбинационных процессов на границе электролит—полупроводник. Второй важной закономерностью является то, что структура длинноволнового края спектров фоточувствительности всех изученных ячеек, в которых в качестве электрода применяются стекла различного атомного состава и аморфные слои CdGeAs₂, является сходной. Спектры

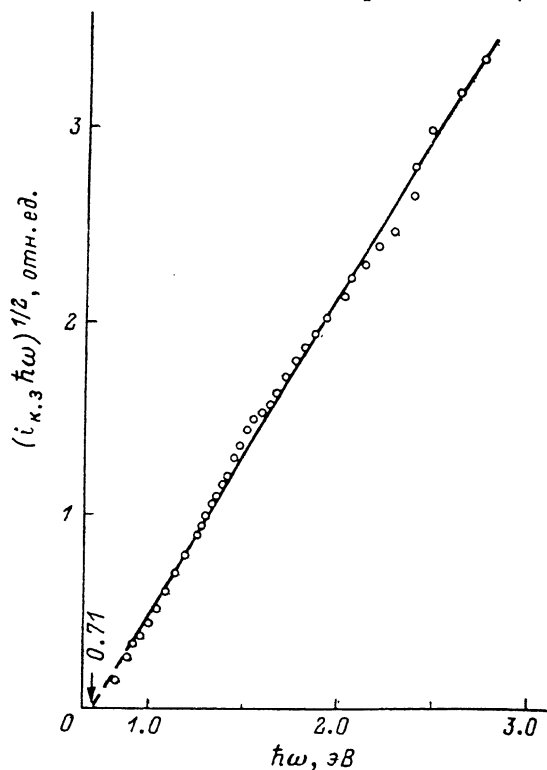


Рис. 3. Зависимость фоточувствительности ячейки H₂O—CdGeAs₂ (стекло) от энергии $\hbar\omega$ фотонов в координатах $(i_{k.z} \hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$.

$i_{\text{с.з}}$ для всех исследованных ячеек, как и длинноволновый край ФП стекол, подчиняются (1), что позволило определить значения E_0 , приведенные в табл. 2. На рис. 3 дан пример выполнения (1) для спектра фоточувствительности ячейки $\text{H}_2\text{O}-\text{CdGeAs}_2$. Поскольку освещение ячеек происходит через слой электролита, то естественным оказывается энергетическое положение начала роста фототока, которое вызвано резким увеличением в окрестности $\hbar\omega \leq 1$ эВ поглощения излучения слоем электролита (воды). Поэтому длинноволновая граница фотоответа ячейки на основе CdGeAs_2 по сравнению с ФП (рис. 1, 2) смещена в коротковолновую область. Как видно из табл. 2, в результате вариации состава стекол значение E_0 изменяется в довольно узких пределах (0.7—0.9 эВ). По-видимому, это свидетельствует также о незначительных различиях в структуре ближнего порядка бинарных, тройных и четверных стеклообразных фаз. Следовательно, в результате стеклообразования существенно сужается диапазон управления E_0 за счет изменения числа и природы образующих вещество атомов по сравнению с упорядоченными фазами этих же составов [7].

В заключение подчеркнем, что структура спектров фоточувствительности ячеек в области высокого поглощения аналогична $\alpha(\hbar\omega)$. Поэтому, как и в случае процесса поглощения в стеклообразном CdAs_2 [9], например, спектры $i_{\text{с.з}}$ ячеек из стеклообразных полупроводников могут быть связаны с фотоактивными переходами с участием локализованных и свободных состояний энергетического спектра разупорядоченных систем.

На основании представленных на рис. 2 спектров фоточувствительности ячеек из стеклообразных тетраэдрических фаз (с учетом высокой стабильности и воспроизводимости их характеристик) следует также указать на принципиальную возможность применения таких систем в качестве фотопреобразователей солнечной энергии в электрическую.

Литература

- [1] Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М., 1983. 312 с.
- [2] Parkinson B. A., Heller A., Miller B. // J. Electrochem. Soc. 1979. Vol. 126. N 6. P. 954—960.
- [3] Gronet C. M., Lewis N. S. // J. Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 43. N 1. P. 115—117.
- [4] Scrosati B., Fornarini L. // Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131. N 4. P. 948—949.
- [5] Razzini G., Bicelli L. P., Scrosati B., Zanolli L. // J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133. N 2. P. 351—352.
- [6] Рудь Ю. В. Автореф. канд. дис. Л., 1965. 17 с.
- [7] Прочухан В. Д., Рудь Ю. В. // Физика плазмы. 1978. Т. 12. № 2. С. 209—233.
- [8] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [9] Vorlicvek V. // Phys. St. Sol. (b). 1975. Vol. 67. N 2. P. 731—742.
- [10] Мамедов А., Рудь Ю. В., Ундалов Ю. К. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. Вып. 9. С. 555—558.
- [11] Рудь Ю. В., Тауров М. А. // ФТП. 1987. Т. 21. Вып. 4. С. 615—619.

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

Поступило в Редакцию
7 июля 1988 г.