

Фотоэлектрохимические ячейки на тройных соединениях

$\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ ($n = 3-6$)

© В.Ю. Рудь[¶], Ю.В. Рудь*, И.В. Боднар⁺, Д.В. Горбачев⁺, Т.Н. Ушакова*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

(Получена 24 апреля 2008 г. Принята к печати 12 мая 2008 г.)

Методом направленной кристаллизации впервые выращены монокристаллы тройных полупроводников $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ с показателем состава $n = 3, 5$ и 6 . Установлено, что эти кристаллы имеют гексагональную симметрию и близкие значения параметров элементарной ячейки. Созданы фотоэлектрохимические ячейки на основе монокристаллов $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ и In_2Se_3 , получены первые спектры их fotocувствительности, из которых определены характер межзонных переходов и значения ширины запрещенной зоны. Слабая зависимость параметров зонного спектра и элементарной ячейки этих полупроводников при показателе состава $n \geq 2$ связывается с особенностями межзатомного взаимодействия в таких фазах. Сделан вывод о возможностях применения новых полупроводников $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ в широкополосных фотопреобразователях оптических излучений.

PACS: 82.47.Jk, 85.30.Ni, 84.60.Jt

Тройные соединения $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_{2n+1}^{\text{III}}\text{C}_{3n+2}^{\text{VI}}$ образуются в процессе самоорганизованного межзатомного взаимодействия на псевдобинарных разрезах $\text{A}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$, где индекс состава в формуле этих фаз принадлежит ряду натуральных чисел $n = 0, 1, 2, \dots$ [1–3]. Эти полупроводники, как и их простейший представитель CuInSe_2 ($n = 0$), относятся к числу новых перспективных материалов для высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов [3,4]. Экспериментальные работы по освоению технологий выращивания кристаллов и созданию фотопреобразовательных структур на их основе находятся в начальном состоянии и пока охватили только фазы с индексом состава $n < 2$, из-за чего возможности практических применений алмазоподобных многокомпонентных веществ нового класса все еще остаются до конца непознанными. Данное исследование относится к перспективному направлению полупроводниковой фотоэлектроники нового поколения и направлено на поиск технологий выращивания кристаллов соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ с высокими индексами $n = 3, 5$ и 6 , а также является первой попыткой создания fotocувствительных структур на их основе, что открыло возможности первых оценок фундаментальных параметров и прикладного потенциала новых полупроводников.

1. Монокристаллы CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{13}$, $\text{CuIn}_{13}\text{Se}_{20}$ и In_2Se_3 выращивались направленной кристаллизацией расплава (вертикальный вариант метода Бриджмена). Исходными веществами служили медь, индий и селен чистотой не ниже 99.999 вес%. Взятые в стехиометрических соотношениях элементарные компоненты в навеске 25 г загружали в двойные кварцевые ампулы с „оттянутым“ в виде конуса дном. После

вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали, что предохраняет синтезируемое вещество от возможного окисления вещества на воздухе и загрязнения окружающей среды в случае, если она при кристаллизации разрушится. К наружной ампуле приваривали кварцевый стержень, служивший для ее присоединения к вибратору.

В начальный период синтеза температура процесса повышалась со скоростью ~ 50 К/ч до 1000–1020 К и при указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение 2 ч с включением механической вибрации. Затем с той же скоростью температура повышалась до 1220–1250 К (без выключения вибрационного перемешивания) и при этом проводилась выдержка ~ 2 ч. После этого вибрация прекращалась и осуществлялась направленная кристаллизация расплава путем понижения температуры ампулы со скоростью ~ 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков производилась термообработка вакуумированной ампулы с веществом при 1020 К в течение 250 ч.

Состав выращенных монокристаллов определялся посредством микронзондового рентгеноспектрального анализа на установке „Самеса-SX100“. Данные анализа состава образцов представлены в табл. 1.

Результаты микронзондовых рентгеноспектральных измерений (табл. 1) показали, что содержание компонент в выращенных монокристаллах $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ при $n = 2, 3, 5$ и 6 удовлетворительно согласуется с расчетными значениями. Это обстоятельство пока служит, пожалуй, единственным свидетельством в пользу суще-

[¶] E-mail: rudvas@spbstu.ru

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек и состав монокристаллов соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ и In_2Se_3 при $T = 300 \text{ K}$

| Соединение | n | Параметры элементарной ячейки | | Cu, ат% | | In, ат% | | Se, ат% | |
|----------------------------------|-----|-------------------------------|---------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|
| | | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент |
| CuIn_5Se_8 | 2 | 4.038 | 32.782 | 7.15 | 8.20 | 35.71 | 35.57 | 57.14 | 56.26 |
| $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ | 3 | 4.036 | 32.702 | 5.26 | 5.71 | 36.85 | 38.77 | 57.89 | 55.52 |
| $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ | 5 | 4.030 | 32.679 | 3.45 | 4.42 | 37.93 | 39.28 | 58.62 | 56.30 |
| $\text{CuIn}_{13}\text{Se}_{20}$ | 6 | 4.046 | 32.780 | 2.94 | 2.76 | 38.23 | 41.87 | 58.83 | 55.38 |
| In_2Se_3 | — | 7.112 | 11.337 | — | — | 40.00 | 40.32 | 60.00 | 59.68 |

ствования тройных соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ в области значений показателя $2 < n \leq 6$.

Гомогенность и структуру выращенных монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для измерений готовили путем измельчения кристаллов и их последующей запрессовки в специальном держателе. Для снятия механических напряжений в измельченном веществе, возникших при растирании кристаллов, проводилась его термообработка при 650 К в течение 3 ч.

Данные рентгеновских исследований представлены на рис. 1. На дифрактограммах CuIn_5Se_8 указаны индексы отражений, которые дают основание отнести структуру полученных веществ к гексагональной. Наблюдаемое для соединений $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ и $\text{CuIn}_{13}\text{Se}_{20}$ расщепление высокоугловых рефлексов позволяет считать структуру выращенных монокристаллов равновесной. В итоге определены параметры элементарных ячеек для полученных соединений, которые оказались близкими между собой, несмотря на изменение показателя n от 2 до 6 (табл. 1).

Причина обнаруженной особенности, которая состоит в отсутствии выраженной зависимости параметров элементарной ячейки от значения n , пока остается неясной и в принципе может быть вызвана самоорганизованным межатомным взаимодействием в соединениях $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ при n от 2 до 6.

2. Согласно знаку термоэдс, полученные образцы имели n -тип проводимости. В исследованиях возможностей создания фоточувствительных структур на основе монокристаллов соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ при $n = 2, 3, 5$ и 6 использовались пластинки с плоскостями естественного скола (0001) при толщинах $\sim 0.1 \text{ мм}$ и площади $0.2 \times 0.2 \text{ мм}$. Получаемые поверхности скола были зеркальными, как и в случае In_2Se_3 .

Фоточувствительность в различных структурах на монокристаллических образцах с индексами $n = 2-6$ удалось пока наблюдать только на фотоэлектрохимических ячейках $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$, которые были построены следующим образом. Фотоэлектрод представлял собой пластинку со свежесколотыми плоскостями, одна из которых снабжалась омическим контактом из чистого индия, нанесенным на всю плоскость путем пайки. Затем этот контакт и припаянный к нему вывод из медного проводника покрывались диэлектрическим лаком. В качестве электролита обычно применялась дистиллированная вода, а контрэлектродом служила пленка In_2O_3 . Эта пленка покрывала входное окно с внутренней стороны заполненной электролитом кюветы, обеспечивая прозрачный электрический контакт контрэлектрода In_2O_3 с активной областью ячейки.

На рис. 2 сопоставлены спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(h\nu)$ ячеек $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$, исследованной в диапазоне энергий

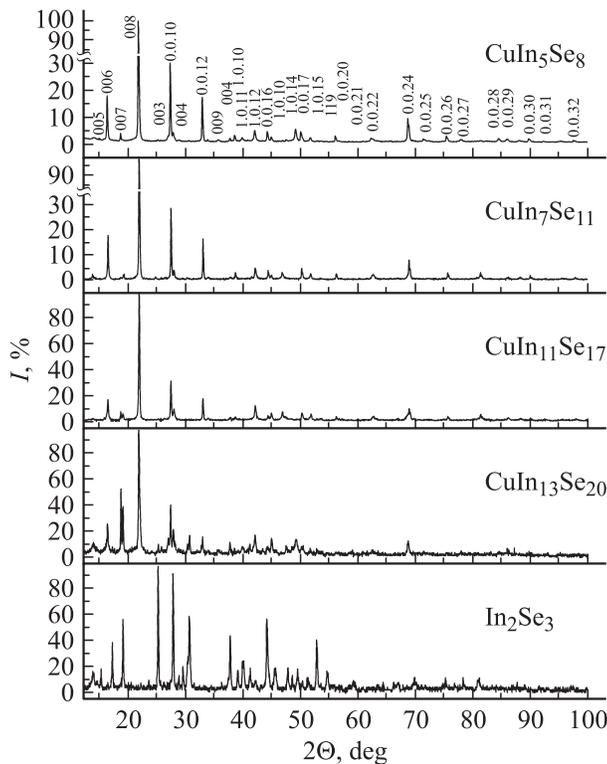


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ и In_2Se_3 при $T = 300 \text{ K}$. Для соединения CuIn_5Se_8 у максимумов представлены сопоставленные им индексы, которые присутствуют в дифрактограммах исследованных кристаллов с гексагональной структурой.

Таблица 2. Фотозлектрохимические свойства ячеек $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ при $T = 300\text{ K}$

| Ячейки | n | $\gamma = \frac{[\text{Se}]}{[\text{In}]}$ | $\beta = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Se}]+[\text{In}]}$ | $\hbar\omega^m$, эВ | S_u^m , В/Вт | δ , эВ | E_G^{ind} , эВ | E_G^d , эВ |
|-----------------------------------------------------|-----|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------|----------------|---------------|-------------------------|--------------|
| $\text{H}_2\text{O}/\text{CuInSe}_2$ | 0 | 2.00 | 0.33 | 1.13 | 6 | 1.1 | 0.90 | 0.96 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ | 1 | 1.67 | 0.125 | 1.18 | 3 | 0.4 | 1.04 | 1.10 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ | 2 | 1.60 | 0.077 | 1 ~ 3 | 30 | ~ 2 | 1.02 | 1.36 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ | 3 | 1.57 | 0.055 | 3 | 5 | ~ 2 | 0.95 | 1.30 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ | 5 | 1.545 | 0.036 | 3 | 0.1 | ~ 2 | 1.01 | 2.35 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_{13}\text{Se}_{20}$ | 6 | 1.539 | 0.030 | ~ 3 | 1 | ~ 2 | 0.96 | 1.32; 2.45 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{In}_2\text{Se}_3$ | — | 1.50 | 0 | 3.1 | 10 | ~ 1.2 | 1.18 | 1.48; 2.35 |

фотонов $\hbar\omega \approx 0.9-3.5$ эВ. Кристаллы фотозлектроэдов различного атомного состава специально выращены с использованием исходных компонент с близким уровнем чистоты, чтобы исключить или, по возможности, снизить их вклад в физические свойства полученных кристаллов, различавшихся между собой только значениями индекса n (табл. 2 и рис. 2). С позицией этого приближения

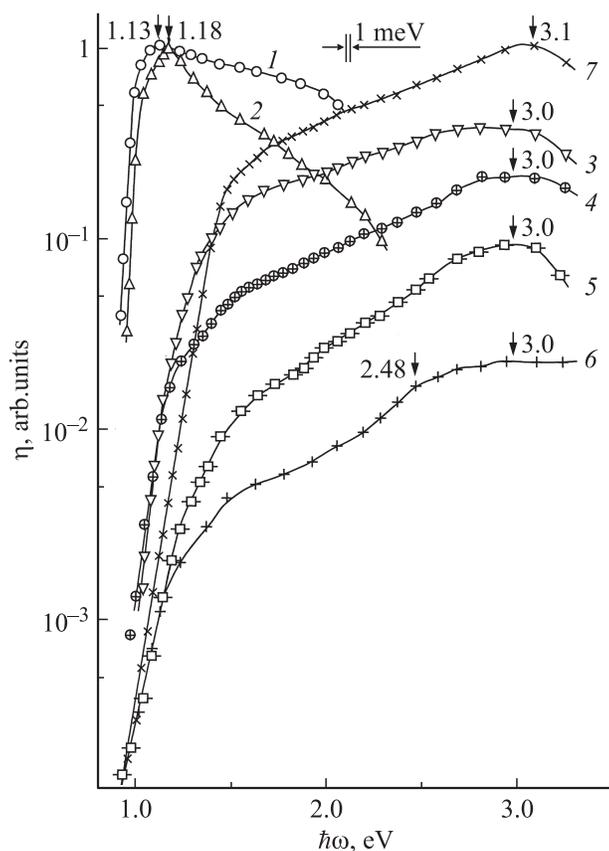


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности преобразования фотозлектрохимических ячеек на основе кристаллов CuInSe_2 (кривая 1), CuIn_3Se_5 (2), CuIn_5Se_8 (3), $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ (4), $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ (5), $\text{CuIn}_{13}\text{Se}_{20}$ (6), In_2Se_3 (7) при $T = 300\text{ K}$. Стрелками у кривых указано энергетическое положение обнаруженных спектральных особенностей. Освещение фотозлектрохимических ячеек производилось со стороны контрэлектрода. Для исключения перекрытия спектры параллельно смещены вдоль оси ординат.

попытаемся на основании измерений фоточувствительности ячеек проанализировать, что же дают изменения состава, т.е. величины n , в формировании фотозлектрохимических свойств этого типа соединений, образующихся на квазибинарном разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$. Следует подчеркнуть, что до сих пор в этом направлении проводились только отрывочные исследования одного или нескольких составов, в то время как в данной работе впервые в создание фотозлектрохимических ячеек вовлекается сразу семь различных соединений данного класса, и в их числе одно из образующих данный разрез — In_2Se_3 .

В результате выполненных исследований фотозлектрохимических ячеек было установлено, что в условиях их освещения возникает фотозлектрохимический эффект, связанный с разделением фотозгенерированных носителей на границе полупроводников $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ ($n = 0-6$) с электролитом, причем фотозлектроэды, независимо от локализации светового зонда на их поверхности, энергии падающих фотонов и интенсивности излучения, заряжаются отрицательно. В табл. 2 приводятся максимальная вольтовая фоточувствительность S_u^m первых ячеек этого типа. Важно указать на отсутствие каких-либо проявлений деградиационных процессов в фоточувствительности таких ячеек, что позволяет сделать вывод о достаточно высокой устойчивости поверхности новых материалов $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ в отношении фотозкоррозии.

Из табл. 2 можно видеть, что реализованный набор значений показателя состава фотозлектроэдов с увеличением n сопровождается понижением отношения концентрации атомов селена к концентрации атомов индия $\gamma = [\text{Se}]/[\text{In}]$ в диапазоне от 2 до минимального значения 1.5, свойственного In_2Se_3 , и одновременным падением отношения концентрации атомов меди к суммарной концентрации атомов селена и индия $\beta = [\text{Cu}]/([\text{Se}] + [\text{In}])$ от 0.33 в случае CuInSe_2 до нуля для In_2Se_3 (табл. 2). Из рис. 2 и табл. 2 также следует, что рост показателя n в исследованных соединениях класса $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ вызывает смещение абсолютного максимума фоточувствительности ячеек $\hbar\omega^m$ в коротковолновую спектральную область от 1.3 до 3.1 эВ. Максимальная фоточувствительность $S_u^m \approx 30\text{ В/Вт}$ оказалась характерной для ячеек из гексагональной фазы CuIn_5Se_8 (табл. 2), хотя следует надеяться, что дальнейшее развитие технологии

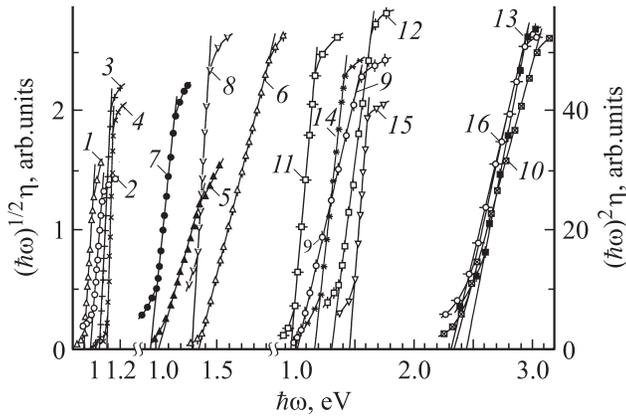


Рис. 3. Зависимости $\eta(\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (кривые 1, 3, 5, 7, 9, 11, 14) и кривые $\eta(\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (кривые 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13, 15, 16) для фотоэлектрохимических ячеек CuInSe_2 (1 и 2), CuIn_3Se_5 (3 и 4), CuIn_5Se_8 (5 и 6), $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ (7 и 8), $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{17}$ (9 и 10), $\text{CuIn}_{13}\text{Se}_{20}$ (11, 12 и 13) и In_2Se_3 (14, 15 и 16) при $T = 300\text{ K}$.

выращивания монокристаллов и оптимизация конструкции фотопреобразователей могут обеспечить улучшение параметров структур на новых соединениях. Важным результатом этого анализа закономерностей спектров $\eta(\hbar\omega)$ можно считать и то, что для всех измеренных ячеек имеет место широкополосная фоточувствительность с началом увеличения η в окрестности $\hbar\omega \geq 1$ эВ и коротковолновой границей в ячейках с $n \geq 2$ при $\hbar\omega \geq 3$ эВ. Значения полной ширины спектров фоточувствительности ячеек на их полувысоте δ (табл. 2) в первых фотопреобразователях оказались достаточно высокими, что считается несомненным свидетельством хорошего качества интерфейса в созданных ячейках, и особенно при $n \geq 2$. К тому же необходимо отметить, что спектральный диапазон высокой фоточувствительности новых ячеек оказывается спектрально согласованным с требуемым для обеспечения максимальной квантовой эффективности солнечных фотопреобразователей [5,6], что свидетельствует о принципиальной возможности создания на кристаллах $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ при $n \geq 1$ высокоэффективных солнечных элементов, не уступающих рекордным результатам $\eta \approx 19.2\%$ для CIGS с показателем состава $n = 0$ [4].

На основании анализа впервые полученных спектров $\eta(\hbar\omega)$ для ячеек из соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ с позиций существующей теории фундаментального поглощения в алмазоподобных полупроводниках [6] удалось получить первые выводы относительно характера межзонных переходов и оценить соответствующие им значения ширины запрещенной зоны для непрямых (E_G^{ind}) и прямых (E_G^{d}) переходов при 300 K (табл. 2, рис. 3). Главный итог выполненного анализа состоит в том, что минимальные межзонные переходы в полупроводниках $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ ($n = 0-6$), а также в соединении In_2Se_3 формируются непрямыми и прямыми межзонными пе-

реходами. Следует также подчеркнуть, что полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными выполненными ранее исследований спектров $\eta(\hbar\omega)$ для твердотельных структур на некоторых из кристаллов данного класса [7,8].

Обращает на себя внимание тот факт, что в полученных ячейках при $n \geq 2$ спектральный контур $\eta(\hbar\omega)$ оказывается сходным и наиболее широкополосным ($\delta \approx 2$ эВ, табл. 2). Установленный переход от спектров $\eta(\hbar\omega)$ с $\delta < 1.1$ эВ к спектрам с $\delta \approx 2$ эВ совпадает с фазовым переходом титогаллат \rightarrow (гексагональная структура) [8,9], при котором суммарная концентрация атомов селена и индия $[\text{Se}] + [\text{In}]$ в элементарной ячейке становится преобладающей по отношению к меди $[\text{Cu}]$ (табл. 2). Последнее как раз и приводит к тому, что доминирующими межатомными связями теперь становятся связи In-Se, ответственные за подобие в спектрах $\eta(\hbar\omega)$, наблюдаемое в ячейках на основе тройных соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ в области $n \geq 2$ (рис. 2, табл. 2).

3. Таким образом: а) расширена область полученных составов соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$, б) выращены монокристаллы новых представителей тройных соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$ ($n = 3, 5$ и 6), и в) созданы первые фотоэлектрохимические ячейки $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$. Выполнены исследования спектров фоточувствительности новых фотопреобразовательных структур данного типа. Анализируются закономерности спектров фоточувствительности новых структур, а также определены характер межзонных переходов и ширина запрещенной зоны для непрямых и прямых переходов в зависимости от атомного состава соединений при неизменной природе образующих эти соединения атомов. Открыты перспективы создания широкополосных фотопреобразовательных ячеек на тройных соединениях $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниках“ и Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. ЖПС, **69**, 520 (2002).
- [2] I.V. Bodnar, I.A. Victorov, M. Leon, V.Kh. Bairamov, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud. Phys. Status Solidi C, **3**, 2635 (2006).
- [3] I.V. Bodnar, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, V.Kh. Bairamov, I.A. Victorov, M. Leon. Thin Sol. Films, **515**, 5763 (2007).
- [4] O. Lundberg, V. Edoff, L. Stolt. Proc. Solar World Congress ISES. 2003 (June 14–19, 2003. Göteborg, Sweden) p 57.
- [5] J. Pankove. Optical Processes in Semiconductors (N.J., Prentice-Wall, Inc. Englewood Cliffs, 1971).
- [6] S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).
- [7] И.В. Боднар, Е.С. Дмитриева, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ЖТФ, **75**, 58 (2007).
- [8] И.В. Боднар, А.М. Ковальчук, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. Письма ЖТФ, **33** (4), 58 (2007).

[9] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).

Редактор Т.А. Полянская

Photosensitive cells based on the ternary compounds $CuIn_{2n+1}Se_{3n+2}$ ($n = 3-6$)

V.Yu. Rud, Yu.V. Rud*, I.V. Bodnar⁺, D.V. Gorbachev⁺, T.N. Ushakova

St. Petersburg State Politechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

⁺ Belorussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220072 Minsk, Belorussia

Abstract For the first time we have obtained single crystals of $CuIn_{2n+1}Se_{3n+2}$ ternary semiconductors with $n = 3, 5$ and 6 composition index using method of the directed crystallization. Those crystals have the hexagonal symmetry and similar values of the elementary cell parameters as it is revealed. We created the photosensitive cells based on the $CuIn_{2n+1}Se_{3n+2}$ and In_2Se_3 single crystals and the first cells' photosensitivity spectra were obtained. Using the spectra in question we determined the character of the inter-zone transitions and the band gap width value. A low dependence of the zone spectrum and elementary cell of those semiconductors on $n \geq 2$ crystals can be explained with the particularities of the inter atom interaction in such phases. As it is concluded those new semiconductors can be used in broadband photoconverters of the optical radiation.