

06;07;12

## Фотоэлектрохимические ячейки $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ : создание и свойства

© И.В. Боднар,<sup>1</sup> Е.С. Дмитриева,<sup>1</sup> В.Ю. Рудь,<sup>2</sup> Ю.В. Рудь<sup>3</sup><sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220027 Минск, Белоруссия

e-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: rudvas@spbstu.ru

(Поступило в Редакцию 17 июня 2004 г.)

Методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии расплава в горизонтально расположенном тигле выращены однофазные крупноблочные слитки  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . На основе контакта этих кристаллов с электролитом ( $\text{H}_2\text{O}$ ) созданы фоточувствительные структуры. Показано, что тройное соединение  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  обладает прямыми межзонными переходами с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 1.1 \text{ eV}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ). Отмечены перспективы применения фотоэлектрохимических ячеек  $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  для создания высокоэффективных широкополосных фотодетекторов естественного излучения.

Фундаментальные исследования тройных соединений I III VI<sub>2</sub> привели к разработке тонкопленочных солнечных элементов  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$  с рекордной для этого класса фотопреобразователей квантовой эффективностью 19% [1,2]. Дальнейшие работы в области материаловедения систем I–III–VI показали, что помимо тройных соединений I, III, VI<sub>2</sub> в них существуют еще и другие, более сложные фазы типа I, III<sub>2n+1</sub>, VI<sub>3n+2</sub>, где  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Такие позиционно-упорядоченные фазы обычно образуются на квазибинарных разрезах I<sub>2</sub>VI–III<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> и открывают новые возможности управления фундаментальными свойствами сложных полупроводников, не прибегая к применению посторонних элементов [3–5]. Одновременно указанная особенность межатомного взаимодействия в таких фазах создает предпосылки для сосуществования в системах I–III–VI различных фаз, отличающихся характером позиционного упорядочения [6]. В этой связи изучение новых фаз, полученных в виде объемных гомогенных кристаллов, представляет интерес для развития новых подходов в управлении свойствами сложных алмазоподобных полупроводников вплоть до возникновения в процессах самоорганизации квантово-размерных включений. В настоящей работе приводятся результаты первых исследований фотоэлектрохимических ячеек на основе объемных кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

1. Указанные кристаллы выращены методом направленной кристаллизации с горизонтальным расположением тигля и близким к стехиометрии данного соединения составом расплава. Подавление диссоциации в системе расплав–кристалл–паровая фаза осуществлялось за счет управления давлением паров селена в вакуумированной кварцевой ампуле с расплавом. Полученные слитки были крупноблочными.

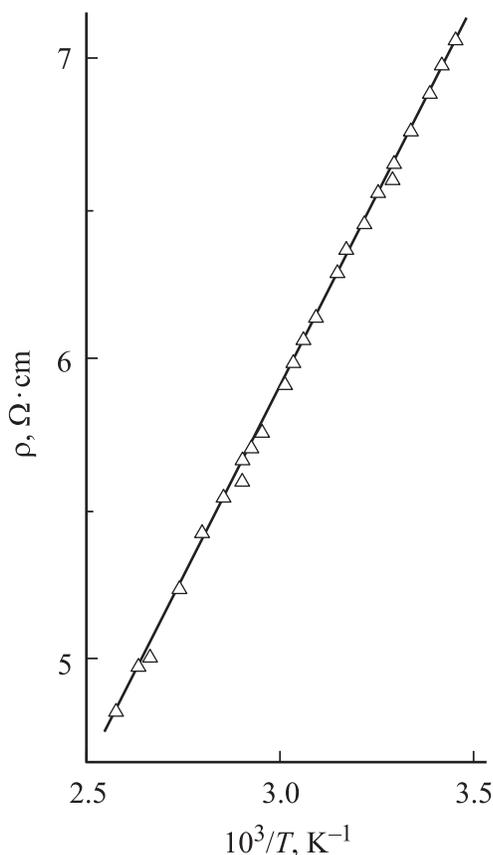
Состав кристаллов определялся с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке Cameca-SX 100. Концентрация меди, индия и селена в полученных кристаллах находилась в соответствии с химической формулой данного соединения. Дифрактограммы, полученные на образцах из разных участков слитка, соответствовали структуре дефектного халькопирита. Параметры элементарной ячейки, вычисленные с применением метода наименьших квадратов по рефлексам при углах  $2\theta > 60^\circ$ , оказались равными  $a = 5.766 \pm 0.001 \text{ \AA}$  и  $c = 11.499 \pm 0.005 \text{ \AA}$ , что согласуется с известными данными для этого вещества [4].

2. По знаку термоэдс эти кристаллы, как и выращенные по методу Бриджмена с вертикальным расположением тигля [3], имеют  $p$ -тип проводимости при 300 К. Однако удельное сопротивление  $\rho$  полученных направленной кристаллизацией слитков с горизонтальным расположением тигля оказалось на несколько порядков выше, чем в слитках, выращенных при вертикальном расположении тигля. Этот факт, по-видимому, связан с различиями в отклонениях от стехиометрии, которые обеспечивает каждый из указанных методов кристаллизации.

На рис. 1 приведена типичная зависимость изменения  $\rho$  с температурой для одного из полученных образцов. Видно, что в исследованном температурном диапазоне 280–380 К наблюдается экспоненциальная температурная зависимость  $\rho$

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT), \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $E_a$  — энергия активации акцепторных центров, определенная в предположении их сильной компенсации донорами [7] и равная  $E_a \approx 0.52 \text{ eV}$ .



**Рис. 1.** Температурная зависимость удельного сопротивления кристалла  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , выращенного направленной кристаллизацией расплава с горизонтальным расположением тигля.

Следует отметить, что при термоциклировании с различными скоростями и направлением изменения температуры в исследованном интервале для полученных кристаллов зависимости  $\rho(T)$  не обнаруживают каких-либо гистерезисных явлений. На этом основании можно полагать, что в изученном диапазоне температур для кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  характер позиционного упорядочения атомов не претерпевает существенных изменений типа фазовых переходов первого рода.

3. Фотозлектроды для ячеек готовились в виде прямоугольных пластин со средним размером  $0.1 \times 5 \times 10$  мм. Омический контакт создавался по всей плоскости пластины с помощью вакуумного термического осаждения пленки чистого серебра ( $d \approx 1-2 \mu\text{m}$ ), к которой путем пайки чистым индием присоединялся токоотвод. Для исключения прямого контактирования с электролитом плоскость пластины  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  с омическим контактом покрывалась диэлектрическим лаком. При погружении подготовленного таким образом фотозлектрода с электролитом контактировала только свободная лицевая плоскость кристалла  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . В качестве контрэлектрода в фотозлектрохимической ячейке применялась заостренная платиновая проволока ( $d \approx 0.3$  мм) или же покрытое высокопроводящей про-

зрачной пленкой  $\text{In}_2\text{O}_3$  кварцевое окно. Исследования фотоответа ячеек проводились в режиме „быстрого“ фотонапряжения при частоте модуляции светового потока  $f = 20$  Hz. В исследованных фотозлектрохимических ячейках электролитом служила дистиллированная вода.

Исследования стационарных вольт-амперных характеристик показали, что полученные таким образом ячейки обладают, как правило, выпрямлением  $\approx 10$ , представлявшим собой отношение прямого тока к обратному при смещениях  $|U| \approx 5$  V. При освещении таких ячеек воспроизводимо наблюдался фотовольтаический эффект. Важно заметить, что знак фотонапряжения сохраняется при любых изменениях энергии падающих фотонов во всей области фоточувствительности ячеек, интенсивности потока излучения и локализации светового зонда диаметром  $\approx 0.4$  мм вдоль их фотоприемной поверхности. Фотонапряжение холостого хода и фототока короткого замыкания в зависимости от плотности потока падающего излучения следуют логарифмическому и линейному закону соответственно. Фоточувствительность созданных ячеек всегда преобладает при их освещении со стороны электролита и в лучших структурах достигает своего максимального значения  $S_u^m = 7500$  V/W, что значительно превосходит аналогичный параметр для ранее разработанных нами твердотельных структур  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{ZnO}:\text{Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  (см. таблицу), которые создавались на тех же кристаллах, что и ячейки  $\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Следует отметить, что для ячеек на основе кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  не наблюдается каких-либо деградиционных явлений в фоточувствительности. Поэтому есть основания предполагать, что исследованные кристаллы  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  практически не обнаруживают явных признаков фотокоррозии, как и другие сложные алмазоподобные полупроводники [8,9].

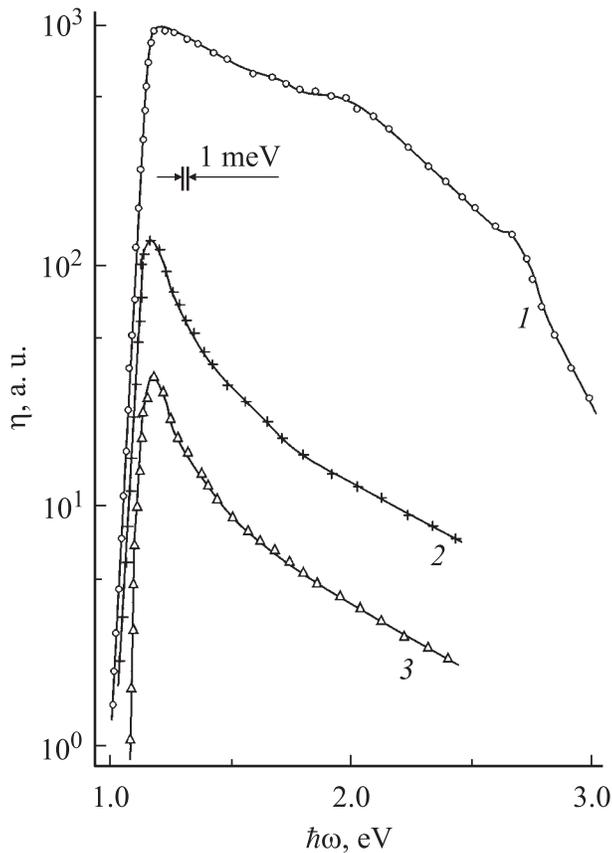
Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$ , рассчитанные как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, для фотозлектрохимической ячейки  $\text{H}_2\text{O}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  в сопоставлении с твердотельными структурами  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{ZnO}:\text{Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  приведены на рис. 2, а их фотозлектрохимические параметры даны в таблице. Из рис. 2 видно, что с переходом от твердотельных структур  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{ZnO}:\text{Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  к фотозлектрохимическим ячейкам энергетическое положение длин-

Фотозлектрохимические свойства структур на основе кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  при  $T = 300$  K

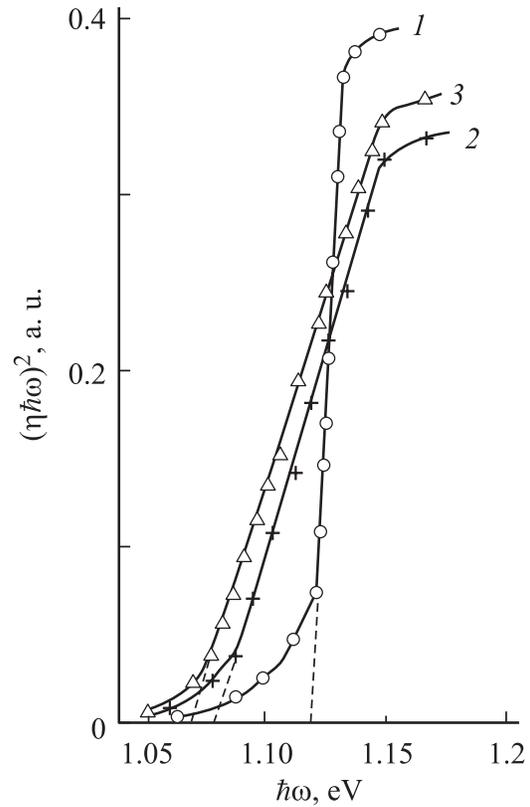
Тип структуры	$\hbar\omega^m$ , eV	$S_u^m$ , V/W	$\delta$ , eV	$E_{eg}$ , eV
$\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	1.15	30	0.17	1.08
$\text{ZnO}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	1.15	80	0.12–0.34	1.07
$\text{H}_2\text{O}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	1.16	7500	0.9	1.12

новолновой границы fotocувствительности практически не изменяется, как и энергетическое положение абсолютного максимума fotocувствительности  $\hbar\omega^m$  (см. таблицу). Это связано с тем, что энергетическое положение длинноволнового края в столь различных структурах определяется межзонным поглощением в  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Поэтому длинноволновый край fotocувствительности таких структур линеаризуется в координатах  $(\eta - \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$  (рис. 3), а экстраполяция зависимости  $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 \rightarrow 0$  дает близкие значения энергии отсечки, которая, согласно теории межзонного поглощения в полупроводниках [10], соответствует ширине запрещенной зоны тройного соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (см. таблицу) и прямым межзонным оптическим переходам.

Расширение спектральной области высокой fotocувствительности в фотоэлектрохимических ячейках по сравнению с твердотельными структурами в таблице представлено полной шириной спектров  $\eta(\hbar\omega)$  на их полувысоте. Видно, что если для твердотельных структур этот параметр не выходит за пределы 0.34, то в



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур  $\text{H}_2\text{O}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  (1),  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  (2) и  $\text{ZnO:Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  (3) при  $T = 300\text{ K}$ . Освещение структур естественным излучением со стороны  $\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{In}$  (2) и  $\text{ZnO}$  (3). Для исключения наложений спектры смещены параллельно вдоль оси ординат. Стрелками у кривых обозначено положение абсолютного максимума  $\hbar\omega^m$ , приведенное в таблице.



**Рис. 3.** Зависимости  $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$  для структур на основе кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , выращенных направленной кристаллизацией расплава с горизонтальным расположением тигля. Нумерация у кривых соответствует рис. 2.

фотоэлектрохимической ячейке он увеличивается почти в три раза. Это обстоятельство наряду с величиной  $S_a^m \simeq 7500\text{ V/W}$  является важным аргументом в пользу вывода о более высоком качестве интерфейса фотоэлектрохимических ячеек в отношении рекомбинационных процессов по сравнению с интерфейсом твердотельных барьеров  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{ZnO:Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Таким образом, на основании кристаллов тройного соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  с упорядоченными вакансиями созданы первые фотоэлектрохимические ячейки, для которых fotocувствительность и ширина спектральной полосы высокой fotocувствительности превышают аналогичные параметры известных твердотельных структур  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  [3] и  $\text{ZnO:Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  [11]. Результаты выполненных исследований указывают на перспективы применения созданных ячеек в качестве широкодиапазонных фотопреобразователей оптического излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (проект № 03-6314) и программ ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

## Список литературы

- [1] *Lundberg O., Edoff M., Stolt L.* // ISES 2003. Abstract book. Solar World Congress. Goteborg (Sweden), 2003.
- [2] *Razykov T.M.* // ISES 2003. Abstract book. Solar World Congress. Goteborg (Sweden), 2003.
- [3] *Боднарь И.В., Гременок В.Ф., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В.* // ФТП. 1999. Т. 33. № 7. С. 805–809.
- [4] *Боднарь И.В., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Якушев М.В.* // ФТП. 2002. Т. 36. № 10. Р. 1211–1214.
- [5] *Martin G., Marques R., Guevara R.* // Jap. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. N 1. P. 44–46.
- [6] *Wei S.H., Tsang S.D., Zunger A.* // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. № 24. P. 3199–3201.
- [7] *Blakemore J.S.* Semiconductor statistic. New York: Pergamon Press, 1962.
- [8] *Рудь Ю.В., Таиров М.А.* // ФТП. 1987. Т. 21. № 4. С. 615–619.
- [9] *Горячев Д.Н., Рудь Ю.В., Таиров М.А.* // ФТП. 1989. Т. 23. № 2. С. 312–315.
- [10] *Sze S.M.* Physics of Semiconductor Devices. New York: Willey Interscience Publ., 1981.
- [11] *Боднарь И.В., Никитин С.Е., Ильчук Г.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В.* // ФТП. 2004. Т. 38. № 9. С. 1228–1233.