

Polikrystaliczne cienkie warstwy jako fotoelektrody w ogniwach słonecznych

1. WPROWADZENIE

Poszukiwania półprzewodnikowych fotoelektrod do fotoelektrochemicznych ogniw o wysokiej konwersji energii świetlnej w energię elektryczną doprowadziły do zainteresowania się dwuchalkogenidkami wolframu oraz pochodnymi tych związków [1-4]. Związki te mają warstwową strukturę heksagonalną co umożliwia wprowadzenie obcych atomów pomiędzy warstwy (interkalacja), a tym samym otrzymanie materiałów o nowych właściwościach [5, 6].

Najwyższą konwersję energii słonecznej w elektryczną uzyskuje się stosując fotoelektrody monokrystaliczne. Jednak wyhodowanie monokryształów WS_2 i WSe_2 o odpowiednio dużej powierzchni interkalowanych obcymi atomami stwarza poważne trudności, co w znacznym stopniu ogranicza zastosowanie ich do ogniw fotoelektrochemicznych. Materiały te dają się zastosować do ogniw fotoelektrochemicznych w postaci polikrystalicznych cienkich warstw otrzymanych w prosty sposób metodą chemicznego transportu par.

Do najczęściej stosowanych ogniw słonecznych należą ogniwa homo- lub heterozłączowe zbudowane wyłącznie z ciał stałych, np. fotoogniwa: krzemowe, z arsenku galu, siarczku kadmowego [7]. W ostatnich latach można było zaobserwować wzrost zainteresowania ogniwami słonecznymi z ciekłym elektrolitem - typu półprzewodnik/elektrolit [8, 9].

Spośród badanych złączy półprzewodnik/elektrolit dużą fotoaktywność uzyskano stosując dwuchalkogenidki różnych przejściowych metali VI grupy w elektrolicie J^-/J_2 [10].

W pracy zbadano fotoaktywność polikrystalicznych cienkich warstw dwusiarczku i dwuselenku wolframu interkalowanego indem.

2. OTRZYMYWANIE POLIKRYSTALICZNYCH CIENKICH WARSTW $p-In_{0,3}WS_2(Se_2)$

Syntezę i interkalację polikrystalicznych cienkich warstw $p-In_{0,3}WS_2(Se_2)$ przeprowadzono w kwarcowych ampułach o długości 120-150 mm i średnicy 16 mm (przedtem oczyszczonych dokładnie roztworem HF, HNO_3 i wody w stosunku objętościowym 1:2:1, następnie wypłukanych wodą podwójnie destylowaną i wysuszonych). Do ampuł wprowadzono stechiome-

tryczne ilości sproszkowanych, rozartych, wymieszanych i sprasowanych w tabletki substratów: W, S (Se), In_2S_3 (In_2Se_3). Z ampuł odpompowano powietrze do 10^{-4} Tr i umieszczono je w piecu mufowym w pozycji horyzontalnej. Ogrzewano stopniowo siarczki do temperatury 1293 K a selenki do 1353 K i utrzymywano je w tej temperaturze bez przerwy przez 7 dni. Po czym piec wyłączono i obniżono temperaturę ampuł do temperatury otoczenia z szybkością samoczynnego stygnięcia pieca. Po rozbiciu ampuł ze ścianek kwarcowych zdjęto produkt w postaci cienkich błyszczących płytek.

3. ANALIZA CHEMICZNA, MIKROSKOPOWA I RENTGENOWSKA

W celu zbadania składu stechiometrycznego otrzymane cienkie warstwy poddano spektralnej analizie chemicznej za pomocą spektrometru do absorpcji atomowej Il 257. Obserwacji mikroskopowych dokonano za pomocą scanningowego mikroskopu elektronowego typu JSM-S1. Badania rentgenowskie przeprowadzono z zastosowaniem promieniowania $\text{Co K}\alpha$ w aparacie Dron-2,0.

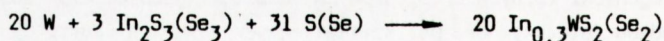
4. BADANIA ELEKTRYCZNE

Zbadano przewodnictwo właściwe i zależność przewodnictwa właściwego od temperatury standardową metodą czterech sond. Wyznaczono energię aktywacji poziomów domieszkowych. Oznaczono znak siły termoelektrycznej metodą Seebecka i stałą Halla w polu o indukcji magnetycznej $B = 400$ mT.

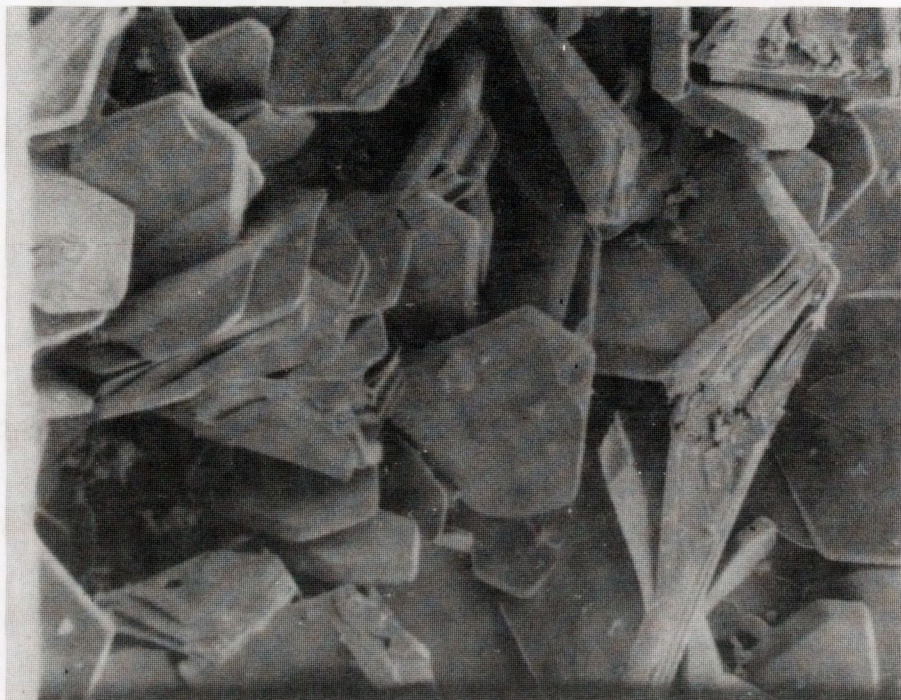
Otrzymane związki w postaci polikrystalicznych cienkich warstw zostały użyte jako fotoelektrody. Połączono je z miedzianym przewodem za pomocą przewodzącej pasty srebrowej. Sporządzono fotoogniwo z wykorzystaniem standardowej metody potencjostatycznej trzech elektrod: fotoelektrody, platynowej przeciwelektrody i elektrody kalomelowej, jako elektrody porównawczej (jak w pracy Tributscha [11]). Jako elektrolit zastosowano 0,1 M roztwór wodny KJ/J_2 . Złącze fotoelektroda/roztwór naświetlano przez kwarcowe okienko za pomocą 60 W lampy wolframowo-jodowej. Zależność wielkości fotoprądu od długości fali świetlnej określono przy użyciu spektrofotometru VSU 2-P Carl Zeiss Jena.

5. Dyskusja wyników

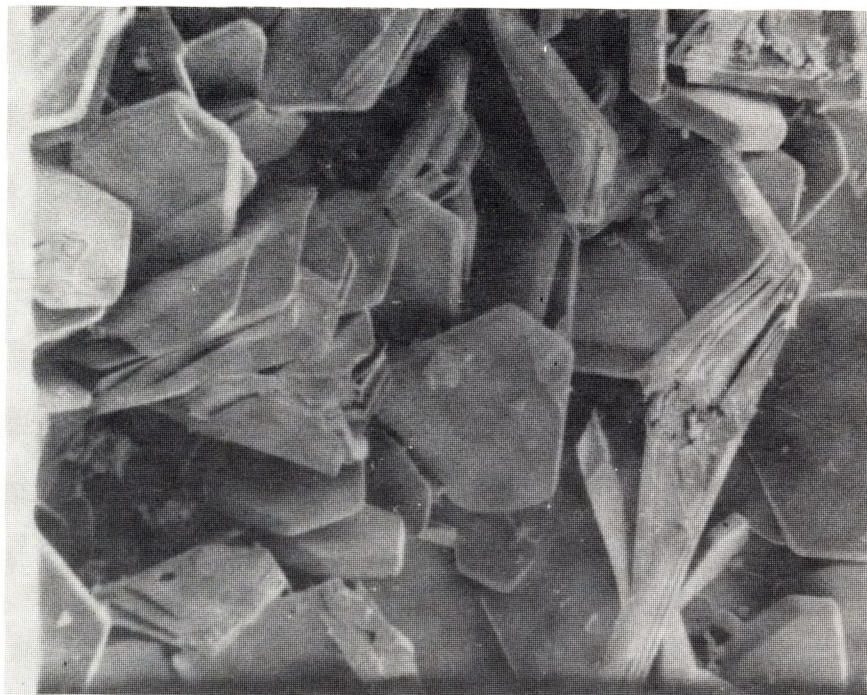
Przeprowadzona analiza chemiczna wykazała, że w wyniku reakcji chemicznych



otrzymano niestechiometryczne siarczki i selenki, które na drodze chemicznego transportu utworzyły polikrystaliczne cienkie warstwy o grubości 0,02 - 0,2 mm i powierzchni 100-200 mm². Warstwy te mają błyszczącą i srebrzystą powierzchnię (rys. 1, 2). Analiza rentgenowska wykazała, że związki te krystalizują w układzie heksagonalnym a ich stałe sieciowe wynoszą dla siarczku $a = 0,316$ nm, $c = 1,36$ nm, dla selenku $a = 0,39$ nm, $c = 1,48$ nm. Pomiar stałej Halla, pomiar znaku siły termoelektrycznej i przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury wykazały, że otrzymane cienkie



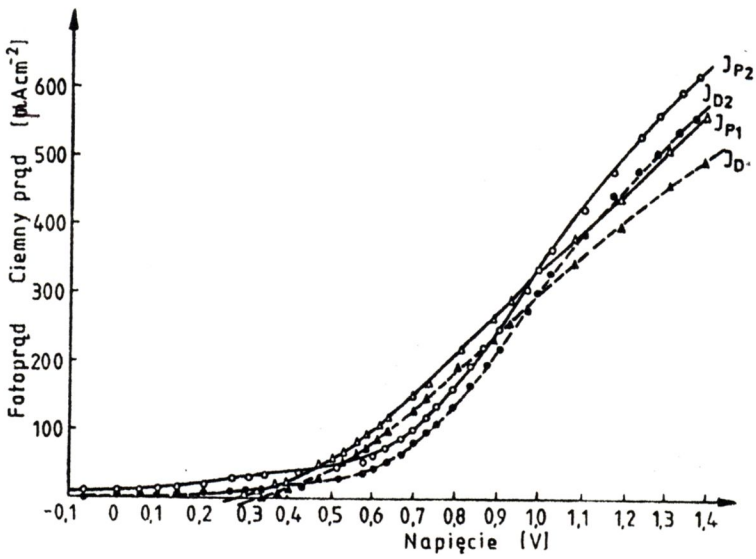
Rys. 2. Powierzchnia polikrystalicznej cienkiej warstwy $\text{In}_{0,3}\text{WSe}_2$.
Powiększenie 300x



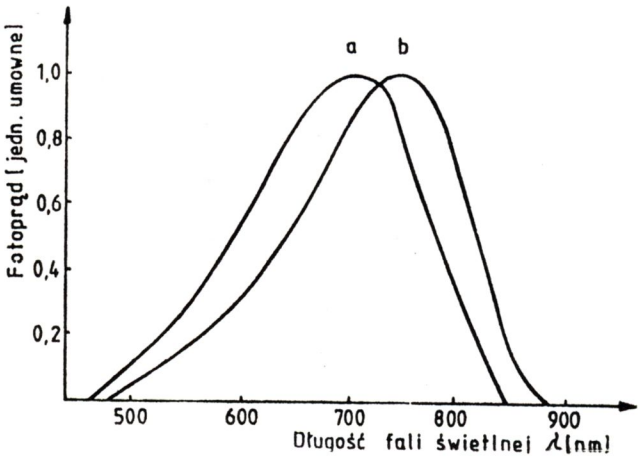
Rys. 2. Powierzchnia polikrystalicznej cienkiej warstwy $\text{In}_{0,3}\text{WSe}_2$.
Powiększenie 300x

warstwy są półprzewodnikami typu -p. Ich przewodnictwo właściwe w temperaturze pokojowej wynosi dla $\text{In}_{0,3}\text{WS}_2$ $1,22 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a dla $\text{In}_{0,3}\text{WSe}_2$ $4,82 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Energia aktywacji poziomów domieszkowych wynosi dla $\text{In}_{0,3}\text{WS}_2$ 0,18 eV i dla $\text{In}_{0,3}\text{WSe}_2$ 0,27 eV.



Rys. 3. Charakterystyka prądowo-napięciowa fotoprądu i ciemnego prądu dla fotoelektrody p- $\text{In}_{0,3}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ w 0,1 M roztworze J^-/J_2 jako elektrolit.
 Ip_1, Id_1 - fotoprąd i ciemny prąd dla p- $\text{In}_{0,3}\text{WS}_2$,
 Ip_2, Id_2 - fotoprąd i ciemny prąd dla p- $\text{In}_{0,3}\text{WSe}_2$



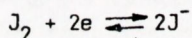
Rys. 4. Zależność uzyskanego fotoprądu od długości fali świetlnej kierowanej na fotoogniwo p- $\text{In}_{0,3}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ /elektrolit J^-/J_2 .
 a - $\text{In}_{0,3}\text{WS}_2$, b - $\text{In}_{0,3}\text{WSe}_2$

Otrzymane półprzewodnikowe cienkie warstwy polikrystaliczne wykazują fotoaktywność. Naświetlając złącze półprzewodnik/elektrolit fotoogniwa, w którym użyto otrzymane cienkie polikrystaliczne warstwy półprzewodnikowe, uzyskano fotoprąd o gęstości 10 - 60 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Wielkość uzyskanego fotoprądu jest wyższa od fotoprądów uzyskanych przez Hofmanna i Lewerenz w fotoogniwach podobnego typu z zastosowaniem fotoelektrody z MoSe_2 [9].

Przebieg krzywych, charakteryzujących zależność ciemny prąd i fotoprąd - napięcie, jest dla napięć wyższych od 0,65 V bardziej stromy dla $\text{p-In}_{0,3}\text{WSe}_2$, a fotoprądy dla $\text{p-In}_{0,3}\text{WS}_2$ i $\text{In}_{0,3}\text{WSe}_2$ są podobne (rys. 3). Konwersja energii świetlnej w energię elektryczną zależy od długości fali świetlnej. Najlepsze efekty uzyskuje się przy naświetlaniu falą świetlną o długości 700-720 nm dla $\text{p-In}_{0,3}\text{WS}_2$ i 730-760 nm dla $\text{p-In}_{0,3}\text{WSe}_2$ (rys. 4).

Podobne efekty uzyskano stosując zamiast kontrelektrody platynowej kontrelektrodę grafitową lub cienką warstwę tlenku cynowo-indowego naparowanego na szkło. Jako elektrolit zastosowano wodny roztwór KJ/J_2 , ponieważ użyte fotoelektrody uzyskują w nim największą fotoaktywność [10].

Omawiane ogniwa są ogniwami odwracalnymi. W czasie ich naświetlania generowane w fotoelektrodzie elektrony redukują jod do jonu J^- , natomiast w ciemności zachodzi proces odwrotny, jony jodkowe utleniają się do wolnego jodu:



6. PODSUMOWANIE

Polikrystaliczne cienkie warstwy siarczku i selenku wolframu interkalowane indem można otrzymać w wyniku przedstawionej w artykule reakcji chemicznej oraz chemicznego transportu par. Warstwy te są półprzewodnikami typu -p i wykazują fotoaktywność. Sporządzone ogniwo fotoelektrochemiczne z zastosowaniem polikrystalicznych cienkich warstw $\text{In}_{0,3}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ i elektrolitu w postaci wodnego roztworu KJ/J_2 wykazuje znaczną konwersję energii świetlnej w energię elektryczną.

BIBLIOGRAFIA

1. Cabrera C.R., Abruña H.D., Simko S., Murray R.W.: Solar Energy Mater., 15, 1987, 277-291
2. Cabrera C.R., Abruña H.D.: J. Electrochem. Soc., 135, 1988, 1436
3. Späh R., Lux-Steiner M., Bucher E., Wagner S.: Appl. Phys. Lett., 45, 1984, 744
4. Hofmann W.K.: J. Crystal Growth 76, 1986, 93-99
5. Molenda J.: Phys. Stat. Sol. (b), 122, 1984, 591
6. Sienicki W.: Phys. Stat. Sol. (a), 103, 1987, K 103
7. Jakubicki W., Kątki J.: Materiały Elektroniczne, 1 (21), 1978, 7-26
8. Górewicz Ju.Ja., Pleskow Ju. W.: Fotoelektrochimia Półprzewodników, Izdatelstwo Nauka Moskwa 1983
9. Hofmann W.K., Lewerenz H.J.: Solar Energy Mater., 17, 1988, 369-374
10. Hofmann W.K., Lewerenz H.J., Pettenkofer C.: Solar Energy Mater., 17, 1988, 165-178
11. Tributsch H.: Solid State Ionics 9 § 10, 1983, 41-58