

Фотоэлектрохимические ячейки на монокристаллах In_2S_3

© В.Ю. Рудь[¶], Ю.В. Рудь⁺, И.В. Боднар^{*}, 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 31 марта 2008 г. Принята к печати 21 мая 2008 г.)

Методом направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы тетрагональной модификации $t\text{-In}_2\text{S}_3$, на основе которых созданы фоточувствительные ячейки $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$, а также исследованы спектры их квантовой эффективности. Обнаружена широкополосная фоточувствительность ячеек $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$. На основании спектров фоточувствительности определен характер межзонных переходов и соответствующие им значения ширины запрещенной зоны $t\text{-In}_2\text{S}_3$. Показана возможность применения кристаллов $t\text{-In}_2\text{S}_3$ в широкополосных фотопреобразователях естественного и поляризованного излучений. Раскрыта связь энергетического спектра с фазовым состоянием кристаллов In_2S_3 .

PACS: 73.50.Pz, 78.20.Ci, 85.30.Ni

Изучение межатомных взаимодействий в квазибинарных системах $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}_3^{\text{VI}}-\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ привело к получению тройных алмазоподобных полупроводников $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, которые обеспечили прорыв в области создания тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ) с рекордными для этого типа фотопреобразователей квантовой эффективностью ($\sim 20\%$) и радиационной стабильностью [1–3]. Многокомпонентные алмазоподобные полупроводники становятся самыми востребованными материалами в тонкопленочной фотовольтаике [4].

Бинарные полупроводники $\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$, к которым принадлежит In_2S_3 , до настоящего времени остаются малоизученными [5,6], хотя и представляют интерес в качестве экологически безопасной компоненты широкополосных гетерофотопреобразователей, которая может заменить высокотоксичный кадмий, входящий в ТСЭ на основе $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2/\text{CdS}$ [7].

Важным свойством бинарных соединений $\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ является их признанная политропия [5]. До сих пор были исследованы кристаллы In_2S_3 кубической модификации [8]. В настоящей работе впервые решена проблема получения монокристаллов тетрагональной сингонии, что позволило создать на их основе фоточувствительные структуры и получить первые сведения о фундаментальных свойствах монокристаллов In_2S_3 тетрагональной сингонии.

1. Кристаллы бинарного сульфида In_2S_3 синтезированы двухтемпературным методом из исходных компонент чистотой $> 99.999\%$ основного вещества. Навеска металлического индия загружалась в кварцевую лодочку, которая располагалась в конце кварцевой ампулы. В противоположном конце этой ампулы помещалась сера, навеска которой содержала избыточную относительно стехиометрического состава In_2S_3 серу. Избыток серы обеспечивал поддержание во время синтеза в объеме ам-

пулы парциального давления ее паров ~ 2 атм. Ампула после загрузки в нее исходных компонент вакуумировалась до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па, отплавлялась и помещалась в горизонтальную двухзонную печь. Особенности режима синтеза In_2S_3 состояли в следующем. Температура зоны, в которой размещалась лодочка с индием, устанавливалась ~ 1390 К, после чего температура зоны с серой постепенно повышалась до 940 К и поддерживалась на этом уровне в течение ~ 2 ч для обеспечения протекания реакции в системе расплав–пары серы. После завершения реакции образования соединения In_2S_3 температуру зоны, где находилась лодочка, понижали со скоростью ~ 100 К/ч до 700 К, после чего охлаждение продукта синтеза происходило в режиме выключенной печи. Затем синтезированное вещество перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула имела небольшую конусность в области расплава и заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивающим формирование монокристаллической затравки. Монокристаллы In_2S_3 выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный вариант метода Бриджмена). Температуру в печи повышали со скоростью ~ 100 К/ч до 1400 К и выдерживали расплав при этой температуре 2 ч, что обеспечивало его гомогенизацию и уплотнение. После этого проводилась направленная кристаллизация расплава путем понижения температуры со скоростью ~ 2 К/ч до завершения кристаллизации. Гомогенизация выращенного слитка обеспечивалась его термообработкой при 1000 К в течение 150 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр ~ 14 мм и длину ~ 40 мм.

Атомный состав выращенных монокристаллов определялся с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке Cameca-SX 100. Результаты такого анализа показали, что содержание индия и серы в полученных монокристаллах в пределах погрешности

[¶] E-mail: rudvas@spbstu.ru

измерений составляет 39.7 и 60.3 ат% соответственно, что воспроизводит состав исходной шихты (отношение атомных концентраций $[\text{In}] : [\text{S}] = 40 : 60$). Этот результат позволяет считать, что развитый технологический процесс не вносит изменений в исходный для направленной кристаллизации состав. Экспериментальный анализ атомного состава на образцах из разных участков слитков In_2S_3 показал отсутствие изменений состава при прохождении расплава через градиент температур в установке для кристаллизации.

Равновесность и параметры элементарной ячейки выращенных монокристаллов определялись рентгеновским методом. Дифрактограммы регистрировались на автоматическом управляемом с помощью компьютера рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK -излучении с графитовым монохроматором. Данные рентгеновских исследований показали, что полученные монокристаллы относятся к тетрагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов по рефлексам, для которых $2\theta > 60^\circ$, равны $a = (7.618 \pm 0.002) \text{ \AA}$, $c = (32.295 \pm 0.005) \text{ \AA}$, что согласуется с данными работ [9–11].

2. Согласно знаку термоэда, кристаллы $t\text{-In}_2\text{S}_3$, выращенные направленной кристаллизацией из близкого к стехиометрическому расплава, получают только с электронным типом проводимости и удельной электропроводностью $\sigma = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Следовательно, по типу проводимости и удельной электропроводности кристаллы $t\text{-In}_2\text{S}_3$ оказываются близкими к кристаллам кубической модификации $c\text{-In}_2\text{S}_3$ [5,8]. Эти факты могут свидетельствовать в пользу предположения о том, что в кубической и тетрагональной модификациях доминирующие дефекты решетки одни и те же.

Для исследования фотоэлектрических свойств монокристаллов In_2S_3 тетрагональной модификации были созданы фотоэлектрохимические ячейки. Конструкция разработанных ячеек приведена на рис. 1. Монокристаллическая пластина $t\text{-In}_2\text{S}_3$ имела размеры $\sim 1 \times 4 \times 5 \text{ мм}$. Освещаемая плоскость фотоэлектрода $n\text{-In}_2\text{S}_3$ (1) представляла собой естественный скол с кристаллографической ориентацией (112). Одна из сторон фотоэлектрода путем пайки покрывалась чистым индием, который выполнял роль омического контакта (2) со сколотой плоскостью $t\text{-In}_2\text{S}_3$. Вывод из медного проводника (3) путем пайки соединялся с омическим контактом (2). Контакт к фотоэлектроду (2) и вывод от него (3) покрывались диэлектрическим лаком (4) таким образом, чтобы исключить их прямой контакт с электролитом (5), который заливался в кварцевую ювету. В качестве контрэлектрода в разработанной фотоэлектрохимической ячейке применялась тонкая (толщиной $d \approx 0.5 \text{ мкм}$) пленка (7) из In_2O_3 (или ГТО), которая обладала высокой прозрачностью в исследованном спектральном диапазоне и обеспечивала контакт с освещаемым слоем электролита, расположенным между контрэлектродом (7) и плоскостью (112) фотоэлектрода (1).

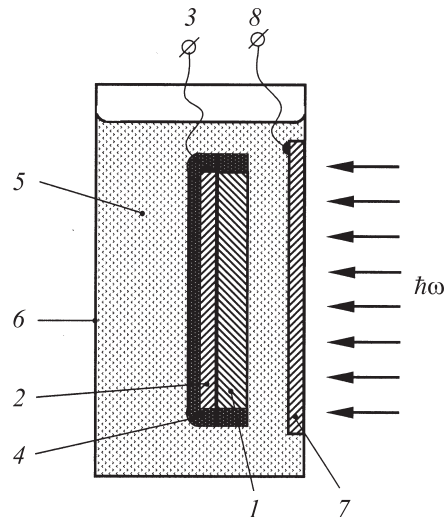


Рис. 1. Конструкция разработанной электрохимической ячейки $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$: 1 — фотоэлектрод $t\text{-In}_2\text{S}_3$, 2 — омический контакт к фотоэлектроду, 3 — изолированный вывод от омического контакта, 4 — изолирующий лак, 5 — жидкий электролит, 6 — кварцевая ювета, 7 — пленка In_2O_3 (или ГТО), 8 — вывод от контрэлектрода.

В качестве электролита (5) применялась дистиллированная вода, объем которой обеспечивал заполнение электролитом пространства между фотоэлектродом (1) и контрэлектродом (7).

Освещение созданных ячеек $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$ вызывает появление фотовольтаического эффекта, знак которого отвечает отрицательной полярности фотоэлектрода и не зависит от интенсивности излучения и энергии падающих фотонов $h\omega$, а также от локализации светового зонда (диаметр $\sim 0.4 \text{ мм}$) на фотоприемной плоскости (112) фотоэлектрода. Этот факт может быть связан с тем, что наблюдаемый фотовольтаический эффект вызван разделением неравновесных носителей заряда единственной активной областью, возникающей на прямом контакте электролита с поверхностью $n\text{-In}_2\text{S}_3$.

Максимальная вольтовая фоточувствительность в ячейках $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$ достигает $S_u^m \approx 1500 \text{ В/Вт}$, и эта величина хорошо воспроизводится на полученных фотоэлектродах $n\text{-In}_2\text{S}_3$, взятых из разных участков слитка. Это указывает на высокую однородность слитков, выращенных направленной кристаллизацией расплава. Не обнаружено также влияния состояния поверхности фотоэлектродов на фоточувствительность полученных ячеек $\text{H}_2\text{O}/n\text{-In}_2\text{S}_3$. Необходимо особо отметить, что для ячеек с поверхностями свежих сколов, как и с механически шлифованными, а затем химически полированными поверхностями пластин $n\text{-In}_2\text{S}_3$, величина S_u^m на всех полученных ячейках оказалась достаточно хорошо воспроизводимой. Кроме того, для полученных ячеек $\text{H}_2\text{O}/n\text{-In}_2\text{S}_3$ не было обнаружено каких-либо признаков деградации фоточувствительности, что характеризует кристаллы In_2S_3 как вещество, обладающее достаточно высокой стойкостью по отношению к фотокоррозии.

Свойства полупроводникового соединения In_2S_3 кубической и тетрагональной модификаций при 300 К

Монокристалл	Параметры решетки	σ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	S_{II}^m , В/Вт	E_G^{ind} , эВ	E_G^{dir} , эВ
$c\text{-In}_2\text{S}_3$	$a = (10.774 \pm 0.005) \text{ \AA}$	$10^{-3} - 10^{-5}$	3500	1.24	2.52
$t\text{-In}_2\text{S}_3$	$a = (7.618 \pm 0.005) \text{ \AA}$ $c = (32.295 \pm 0.005) \text{ \AA}$	$10^{-2} - 10^{-3}$	1500	1.98	2.78

3. Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для ячеек на основе тетрагональной (кривая 1) и кубической (кривая 2) модификаций In_2S_3 приведены на рис. 2. Используемая в этих измерениях геометрия освещения ячеек $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$ и $\text{H}_2\text{O}/c\text{-In}_2\text{S}_3$ естественным излучением представлена рис. 1. Главные закономерности этих спектров состоят в следующем. Для обоих типов ячеек при их освещении со стороны электролита достигается широкополосный режим фоторегистрации. Структура спектров η в этих ячейках оказалась схожей, что позволяет сделать предположение о близкой природе процессов fotocувствительности в полученных ячейках на двух разных модификациях In_2S_3 . Рост fotocувствительности в обоих типах ячеек во всей области fotocувствительности от 1 до 3.6 эВ достигает

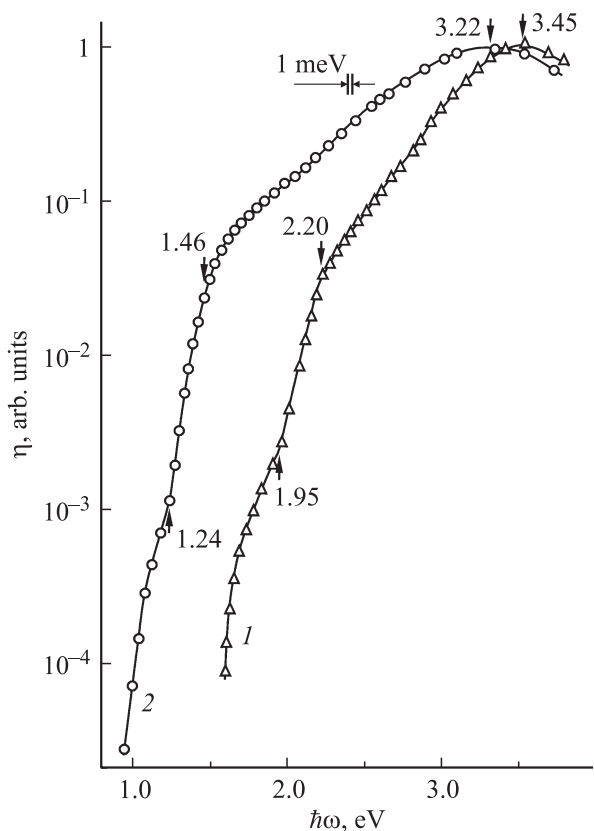


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотоэлектрoхимических ячеек $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$ (1) и $\text{H}_2\text{O}/c\text{-In}_2\text{S}_3$ (2) при 300 К. Указаны энергии (в эВ) спектральных особенностей.

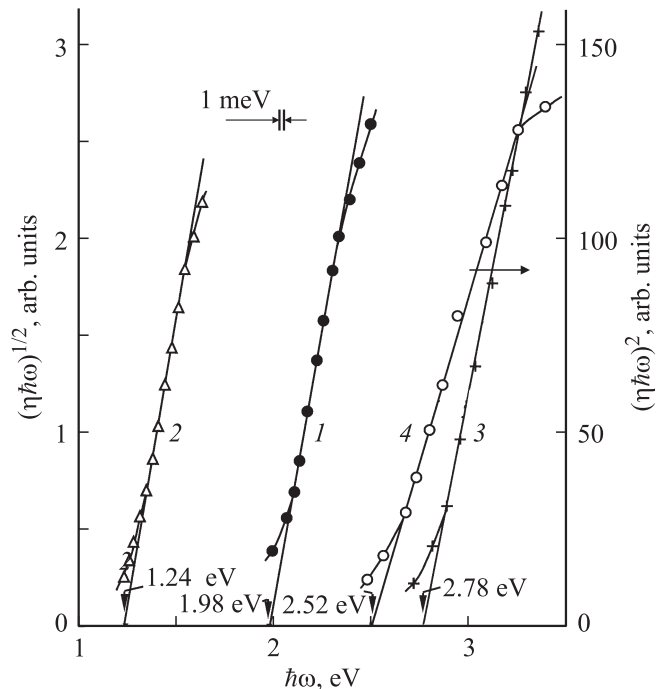


Рис. 3. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (1, 2) и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (3, 4) для фотоэлектрoхимических ячеек $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$ (1, 3) и $\text{H}_2\text{O}/c\text{-In}_2\text{S}_3$ (2, 4) при 300 К.

4–5 порядков величины. Замена фотоэлектрода $c \rightarrow t$ вызывает параллельное смещение длинноволнового порога роста η на 0.5–0.6 эВ в область больших энергий, причем аналогичное смещение испытывают и обнаруженные в спектрах η особенности в виде перегибов и изломов (рис. 2). Эти закономерности схожи для обоих типов ячеек, а наблюдаемые изменения их энергетического положения можно связать только с изменениями в параметрах зонного спектра c - и t -модификаций In_2S_3 .

Результаты анализа спектров fotocувствительности ячеек $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3(c\text{-In}_2\text{S}_3)$ на основе теории фундаментального оптического поглощения в алмазоподобных полупроводниках [12] представлены на рис. 3. Из этого рисунка следует, что длинноволновый край спектров fotocувствительности ячеек на основе In_2S_3 t - и c -модификаций спрямляется в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (рис. 3, кривые 1 и 2). Этот факт позволяет сделать вывод, что фотоактивное поглощение определяется непрямыми межзонными переходами с энергетическим зазором $E_G^{\text{ind}} \approx 1.98$ эВ в случае $t\text{-In}_2\text{S}_3$ и $E_G^{\text{ind}} \approx 1.24$ эВ в ячейках с фотоэлектродом $c\text{-In}_2\text{S}_3$. Коротковолновая

часть спектров также спрямляется, но в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (рис. 3, кривые 3 и 4); путем экстраполяции этих зависимостей $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ получаем оценку $E_G^{\text{dir}} \approx 2.78$ эВ и ~ 2.52 эВ для прямых межзонных переходов в ячейках на основе обеих модификаций In_2S_3 (см. таблицу).

4. Таким образом, разработан метод направленной кристаллизации, позволивший вырастить монокристаллы тетрагональной модификации $t\text{-In}_2\text{S}_3$. Определены атомный состав и параметры кристаллической ячейки. На монокристаллах $t\text{-In}_2\text{S}_3$ созданы первые фоточувствительные структуры — фотоэлектрохимические ячейки $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$. Выполнены исследования спектральных зависимостей квантовой эффективности фотопреобразования ячеек на кубической и тетрагональной модификациях In_2S_3 . Обсуждается характер межзонных переходов, и впервые определены значения ширины запрещенной зоны тетрагональной модификации In_2S_3 . Указана возможность применения кристаллов $t\text{-In}_2\text{S}_3$ в качестве широкополосных преобразователей естественного и поляризованного излучений.

Работа поддержана программой ОФН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

Список литературы

- [1] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Parkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, R. Noufi, J. Ward, A. Duda. *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, **11**, 225 (2003).
- [2] A. Jasenek, U. Rau. *J. Appl. Phys.*, **90**, 650 (2001).
- [3] F. Kessler, D. Herrman, M. Powalla. *Thin Sol. Films*, **480–481**, 491 (2005).
- [4] A. Jager-Waldau. *Solar Energy*, **77**, 667 (2004).
- [5] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).
- [6] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.И. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1979).
- [7] В.Б. Залесский, В.Ю. Рудь, В.Ф. Гременок, Ю.В. Рудь, Т.Р. Леонова, А.В. Кравченко, Е.П. Зарецкая, М.С. Тиванов. *ФТП*, **41**, 992 (2007).
- [8] И.В. Боднар, В.А. Полубок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **37**, 1346 (2003).
- [9] G.A. Steigman, H.H. Sutherland, J. Goodyear. *Acta Cryst.*, **19**, 967 (1965).
- [10] G.S.D. King. *Acta Cryst.*, **15**, 512 (1962).
- [11] P. Buck. *J. Appl. Cryst.*, **6**, 1 (1973).
- [12] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoelectrochemical cells on the base of In_2S_3 single crystals

V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'+, I.V. Bodnar*, T.N. Ushakova+

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

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

* Belarusian State University of Informatics
and Radioelectronics,
220072 Minsk, Belarus

Abstract Employing the method of directed melt crystallization, we have grown single crystals of the tetragonal modification $t\text{-In}_2\text{S}_3$, and photosensitive cells $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$ on their basis have been created. Spectra of quantum efficiency of the cells have been studied. The broadband photosensitivity of $\text{H}_2\text{O}/t\text{-In}_2\text{S}_3$ cells was discovered. The nature of interband transitions and the corresponding values of the band gap of $t\text{-In}_2\text{S}_3$ were determined from the photosensitivity spectra. Connection of the energetic spectrum with the phase state of In_2S_3 crystals has been established.