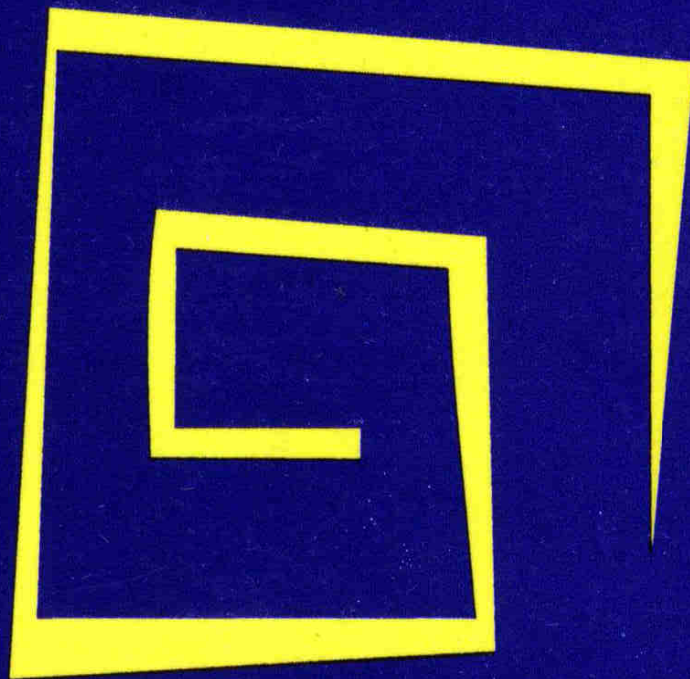


WALERY
SIENICKI



INTERKALOWANE
CHALKOGENIDKI
WOLFRAMU
JAKO
FOTOELEKTRODY
PÓŁPRZEWODNIKOWE

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA

Walery SIENICKI

**INTERKALOWANE CHALKOGENIDKI
WOLFRAMU JAKO FOTOELEKTRODY
PÓLPRZEWODNIKOWE**

Koszalin 1995

MONOGRAFIA WYDZIAŁU MECHANICZNEGO
nr 52

ISSN 0239-7129

ISBN 83-86123-24-9

Opiniodawcy:

Zygmunt CYBULSKI
Aleksandra SOKOŁOWSKA

Redaktor:

Bronisław SŁOWIŃSKI

Projekt okładki:

Tadeusz WALCZAK

Wydano za zgodą REKTORA WSInż. w Koszalinie

Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Inżynierskiej
75-365 Koszalin, ul. Raławicka 15-17

Koszalin 1995, wyd. 2, ark. wyd. 3,93, nakład 150 egz. format B-5

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	5
2. PRZEGLĄD I OCENA DOTYCHCZASOWYCH OSIĄGNIĘĆ	7
3. MECHANIZM PROCESÓW INTERKALACJI KRYSTAŁÓW WARSTWOWYCH	16
4. STRUKTURA KRYSTALICZNA DWUCHALKOGENIDKÓW WARSTWOWYCH INTERKALOWANYCH OBCYMI ATOMAMI	22
5. CHARAKTERYSTYKA ELEKTRYCZNA FOTOGNIWA	28
6. EFEKTYWNOŚĆ PRZETWARZANIA ENERGII PROMIENIOWANIA ŚWIETLNEGO W ENERGIĘ ELEKTRYCZNĄ	31
7. ZASADA DZIAŁANIA ELEKTROCHEMICZNEGO OGNIWA FOTOWOLTAICZNEGO Z CIEKŁYM ELEKTROLITEM	33
8. MATERIAŁY PÓLPRZEWODNIKOWE I ROZTWORY UTLENIAJĄCO-REDUKCYJNE DLA OGNIW FOTOELEKTROCHEMICZNYCH	38
8.1. Wymagania dla materiału na fotoelektrodę półprzewodnikową	38
8.2. Wymagania dla elektrolitu ogniwa fotoelektrochemicznego	41
9. OTRZYMYWANIE CHALKOGENIDKÓW WOLFRAMU INTERKALOWANYCH OBCYMI ATOMAMI W POSTACI POLIKRYSTALICZNYCH CIENKICH WARSTW	43
9.1. Wprowadzenie	43
9.2. Otrzymywanie interkalatów	43
9.3. Badanie mechanizmu procesu tworzenia chalkogenidków wolframu interkalowanych obcymi atomami	49

9.4. Analiza chemiczna otrzymanych interkalatów	55
9.5. Rentgenowska analiza strukturalna	55
10. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE	61
10.1. Wprowadzenie	61
10.2. Statystyczne opracowanie wyników badań	62
10.3. Analiza wyników badań	67
11. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE	72
12. WŁAŚCIWOŚCI FOTOELEKTRYCZNE	75
13. SŁONECZNE OGNIWO FOTOELEKTROCHEMICZNE Z CIENKOWARSTWOWYMI ELEKTRODAMI I CIEKŁYM ELEKTROLITEM	81
14. DYSKUSJA WYNIKÓW	88
15. WNIOSKI	92
16. LITERATURA	93

1. WSTĘP

W ostatnich latach najbardziej dynamicznie rozwijają się te dziedziny nauki, które zapewniają szybki postęp techniczny i ekonomiczny. Od czasu wynalezienia tranzystora, w 1948 roku, bardzo szybko rozwija się technologia półprzewodnikowych materiałów elektronicznych o specjalnych właściwościach elektrycznych, termicznych, chemicznych, optoelektronicznych i innych. Do niedawna uzyskiwanie takich materiałów wiązało się w przeważającej mierze z otrzymywaniem doskonałych monokryształów o wysokim stopniu czystości oraz kontrolowanym wprowadzaniu do sieci krystalicznej różnych domieszek, zmieniających w istotny sposób właściwości elektryczne i inne tego kryształu. Ze względu na wysokie koszty produkcji monokryształów, podejmowane są liczne prace nad zastąpieniem ich innymi, tańszymi, choć krystalograficznie mniej doskonałymi materiałami. W wielu przypadkach uzyskano pozytywne wyniki, stosując zamiast monokryształów polikrystaliczne cienkie warstwy. Zwiększa to znacznie ilość substancji mogących znaleźć zastosowanie w elektronice.

Obecnie już bardzo wiele urządzeń elektronicznych, a głównie optoelektronicznych, pracuje na półprzewodnikach w postaci polikrystalicznych cienkich warstw. Nie znalazł jeszcze zastosowania w technologii elektronowej siarczek i selenek wolframu, których nie udało się dotąd otrzymać w postaci monokryształów o wielkości pozwalającej zastosować je w urządzeniach elektronicznych.

Badania laboratoryjne tych drobnych monokryształów wykazały, że są one na tyle fotoaktywne, że gdyby nie tak małe rozmiary, to mogłyby znaleźć zastosowanie jako fotoelektrody w ogniwach fotoelektrochemicznych. Natomiast polikrystaliczne cienkie warstwy tych związków, uzyskane stosunkowo prostą i taną metodą, stwarzają duże perspektywy na zastosowanie ich jako fotoelektrody w ogniwach słonecznych.

Warstwowa budowa krystaliczna tych siarczków pozwala w procesie interkalacji wprowadzić między warstwy obce atomy. Umożliwia to dobranie odpowiedniej ilości generowanych pod wpływem światła, par elektron - dziura w fotoelektrodzie celem uzyskania jak największej sprawności przetwarzania energii słonecznej na elektryczną w ogniwach fotoelektrochemicznych. Dostępna literatura naukowa nie zawiera wyjaśnienia zagadnienia: czy interkalujące atomy można traktować jak domieszki (np. boru w krzemie), czy też interkalacja prowadzi do całkowitej zmiany materiału o swoistej pasmowej strukturze energetycznej. Nie zbadany też został wpływ potencjału jonizacyjnego atomów użytych do interkalacji na właściwości elektryczne otrzymanych interkalatów. Prezentowana praca zawiera próby wyjaśnienia tych zagadnień. Szczególną uwagę poświęcono ogniwom fotoelektrochemicznym ze względu na dotychczasowy brak polskiego opracowania na ich temat. Praca niniejsza jest syntetycznym ujęciem teoretycznych i doświadczalnych wyników badań procesów interkalacji dwuchalkogenidków wolframu oraz prac nad ich budową krystaliczną, właściwościami chemicznymi, elektrycznymi i fotoelektrochemicznymi.

2. PRZEGLĄD I OCENA DOTYCHCZASOWYCH OSIĄGNIĘĆ

Chalkogenidki wolframu WS_2 i WSe_2 są związkami krystalizującymi w układzie heksagonalnym, grupie przestrzennej $P 6_3/mmc$ w strukturze warstwowej [125].

Kolejne warstwy związane są ze sobą słabymi siłami Van der Waalsa. Szczególne właściwości tych substancji powodują duże zainteresowanie licznych ośrodków naukowych reprezentujących różne dziedziny nauki.

Pierwsze doniesienia o elektrycznych właściwościach półprzewodnikowych WS_2 pochodzą z prac Friedricha z 1925 r. [55], a o budowie krystalicznej i interkalacji z pracy Rüdorffa [131].

Rüdorff podjął również prace nad wprowadzeniem obcych atomów w przestrzenie międzywarstwowe (interkalacja) chalkogenidków wolframu i molibdenu.

Szersze prace nad interkalowaniem chalkogenidków wolframu, tytanu, cyrkonu, niobu, tantalu i renu prowadził Whittingham, uzyskując w 1978 roku szereg półprzewodników nadprzewodzących prąd elektryczny w temp. $3,7 \div 6,3$ K.

Wymienieni badacze otrzymywali omawiane chalkogenidki w postaci proszku, lub bardzo małych kryształków, o rozmiarach utrudniających wykonanie pomiarów. Pomiarów elektrycznych wykonano na sprasowanych lub sprasowanych i spiekanych w pastylki proszkach [64, 139]. Pomiarów wykonanych na takich próbkach nie charakteryzują w pełni badanego związku, a szczególnie jego właściwości anizotropowych. Substancją najbardziej przydatną do wykonania kompleksowych pomiarów elektrycznych i zastosowania w technice jest materiał w postaci monokryształu. Wyhodowanie jednak czystych i interkalowanych obcymi atomami monokryształów WS_2 i WSe_2 o odpowiednio dużej powierzchni stwarza duże trudności. Monokryształy takie

otrzymał autor niniejszej pracy z wykorzystaniem gradientu temperatury [39, 40, 140, 141, 144, 145].

W ostatnich latach przeprowadzono również próby otrzymania monokrystalicznych chalcogenidków wolframu i molibdenu w Hahn-Meitner Institut w Berlinie.

Z wysokotemperaturowych roztworów (Se, Te, Sb, Bi, PbCl_2) wyhodowano monokryształy MoSe_2 i WSe_2 o wymiarach $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm}$ w Se jako rozpuszczalniku i o wymiarach $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm}$ w Sb jako rozpuszczalniku [70, 71]. Obecnie atrakcyjnymi w elektrotechnice stały się półprzewodnikowe związki chemiczne w postaci polikrystalicznych cienkich warstw. Są one łatwiejsze i tańsze do otrzymania niż odpowiadające im monokryształy. W niniejszej pracy autor otrzymał cienkie polikrystaliczne warstwy chalcogenidków wolframu i chalcogenidki wolframu interkalowane obcymi atomami, wykorzystując gradient temperatury [39, 141]. Po kilku latach otrzymano również w USA polikrystaliczne cienkie warstwy czystego WS_2 , WSe_2 , MoSe_2 i wykonano na nich pomiary właściwości elektrycznych [22]. Istniejący dotychczas stan wiedzy na temat otrzymywania i właściwości chalcogenidków wolframu pozwalał na zastosowanie tych związków w technice jedynie jako stały smar o wysokiej stabilności smarnej [90, 165].

Chalcogenidki wolframu są półprzewodnikami i zależnie od tego w jakiej postaci je uzyskano (sprasowane pastylki, polikrystaliczne cienkie warstwy, monokryształy) wykazują różne przewodnictwo, różną energię aktywacji i różny typ przewodnictwa. Najbardziej stabilną konduktywność posiadają monokryształy i polikrystaliczne cienkie warstwy. Warstwowa struktura heksagonalna tych związków umożliwia wprowadzenie obcych atomów pomiędzy warstwy (interkalacje), a tym samym otrzymanie materiału o nowych pożądanych właściwościach.

Obecnie stosowane są dwie metody interkalacji: Interkalacja elektrochemiczna [111, 127] i interkalacja

chemiczna [23, 112, 113, 174]. Lepsze wyniki uzyskuje się stosując interkalacje chemiczną. Interkalacja pozwala w sposób kontrolowany otrzymać materiał o żądanych właściwościach półprzewodnikowych. Chalkogenidki wolframu są najczęściej półprzewodnikami o dziurowym mechanizmie przewodzenia prądu. Dobierając atomy odpowiednich pierwiastków można zwiększać lub zmniejszać koncentracje dziur lub zmieniać typ przewodnictwa na elektronowy o różnej koncentracji elektronów [54, 175].

Chalkogenidki mogą znaleźć zastosowanie jako czujniki oporowe na obecność gazów (metan, tlenek węgla, amoniak, para wodna, tlen i inne) oraz jako czujniki na promieniowanie świetlne [103, 104, 126].

Największe nadzieje wiążą jednak dzisiaj badacze z fotoelektrycznymi właściwościami chalkogenidków w związku z poszukiwaniem nowych źródeł energii. Wzrost cen surowców energetycznych i wyczerpywanie się ich ziemskich zasobów wywołuje rosnące zainteresowanie Słońcem jako jedynym praktycznie niewyczerpalnym źródłem energii [152, 169].

Coraz powszechniejsze są próby bezpośredniego przetwarzania energii słonecznej w energię elektryczną za pomocą półprzewodnikowych ogniw słonecznych z wykorzystaniem efektu fotowoltaicznego [101, 124].

Przemianą energii słonecznej w energię elektryczną (konwersja) zajmowano się już od wielu lat.

Pierwszy eksperyment fotoelektrochemiczny wykonał już w 1839 roku Becquerel, gdy badał układ elektrod z elektrodą chlorkowo-srebrową zanurzoną w ciekłym elektrolicie. Zauważył on, że prąd płynący pomiędzy elektrodami zależy od intensywności oświetlenia elektrolitu oraz od spektralnego składu źródła światła [10].

Występowanie efektu fotowoltaicznego w ciele stałym zauważyli Adams i Day, w 1877 roku, badając złącze selen-platyna [1].

Od tamtych czasów do lat pięćdziesiątych naszego stulecia badano wiele układów, uzyskując współczynnik przemiany energii słonecznej w elektryczną nie wyższy niż 4%. Ważnym etapem w budowie ogniw słonecznych była praca Reynolds'a z 1954 roku, oparta na obserwacji efektu fotowoltaicznego w złączu stop metalu (zawierający Cu) - monokryształ CdS [129]. Praca ta doprowadziła we wczesnych latach sześćdziesiątych do otrzymania pierwszych cienkowarstwowych ogniw słonecznych $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ [138].

W roku 1954 zespół Chapin, Fullerand i Pearson również dokonał znacznego kroku, budując ogniwa słoneczne o sprawności około 6% z zastosowaniem monokrystalicznego krzemu [30].

Efektom ich pracy było pojawienie się już w następnym roku tych ogniw na rynku.

Obecnie, najczęściej stosowanym materiałem do produkcji ogniw słonecznych jest krzem. Wpływają na to jego właściwości fotoelektryczne, jak i to, że jest pierwiastkiem obficie występującym w przyrodzie. Jego technologia wytwarzania i monokrystalizacji jest bardzo dobrze opanowana. Jednym z pierwszych zastosowań krzemu były krzemowe ogniwa słoneczne do zasilania satelitów w kosmosie. Sprawność energetyczna monokrystalicznych fotoogniw krzemowych, przy przetwarzaniu energii słonecznej w elektryczną, sięga obecnie 18% przy teoretycznej ich wydajności 23%. Fotoogniwom z amorficznym krzemem przypisuje się sprawność nie większą niż 12 ÷ 14% [83].

Elementy pojedyncze fotoogniw są montowane na ogół w obudowach metalowych z oknem szklanym. Pola powierzchni obszaru światłoczułego fotoogniw wynoszą od 1 cm^2 do 10 cm^2 . Główną przeszkodą w budowie fotoogniw krzemowych jest wysoki koszt ich wytwarzania, związany ze zużyciem znacznej ilości energii w trakcie monokrystalizacji krzemu.

Innym rodzajem ogniw słonecznych, znajdujących zastosowanie w pojazdach kosmicznych i raketach bezzałogowych, są ogniwa

z siarczku kadmu. Sprawność tych fotoogniw dochodzi do około 10%.

Firma Varian Associates (USA) w ramach programu badawczego nad przemianą energii słonecznej w elektryczną opracowała, na zamówienie Departamentu Energetyki USA, baterie słoneczne o mocy 1 kW i o sprawności energetycznej dochodzącej do 23,3% wykorzystując fotoogniwa z arsenku galu.

Obecnie istnieje na całym świecie wiele samodzielnych zakładów energetycznych przetwarzających energię promieniowania słonecznego na prąd elektryczny.

Pierwszą osadą na świecie, całkowicie zaopatrzoną w energię elektryczną ze Słońca jest Al-Ainach w Arabii Saudyjskiej. W 1980 roku powstała tam helioelektrownia o mocy 50 kW, z możliwością dalszej rozbudowy [32].

Inna helioelektrownia działająca od 1983 roku na wyspie Pellworm, znajdująca się na Morzu Północnym, posiada moc 300 kW i była swego czasu największą w Europie Zachodniej. Zaopatruje ona w prąd centrum uzdrowiskowe.

Największa elektrownia słoneczna w Europie wybudowana została w 1988 roku nad Mozelą.

W Polsce działa Stacja Doświadczalna Energii Słonecznej PAN w Kozach koło Bielska Białej, gdzie prowadzone są badania nad wysokosprawnymi fotoogniwami na bazie krzemu. Wykonane tam fotoogniwa, zamontowane w panele, zasilają w energię elektryczną schronisko górskie i dom letniskowy.

Badania nad ogniwami słonecznymi z zastosowaniem półprzewodników w postaci różnych związków chemicznych prowadzi obecnie wiele ośrodków naukowych na całym świecie. Ciągłe bardzo popularnym jest siarczek kadmu CdS - jako półprzewodnik typu n. Jest on przezroczysty, co umożliwia łatwe naświetlanie złącza p-n. Opublikowano wiele prac na temat fotoogniw z zastosowaniem n-CdS. Fotoogniwa heterozłączowe CdS/CdTe badane przez: Solar Battery Division,

Matsushita Battery Industrial (Japonia), Photon Energy, Inc., El Paso, (USA) i Institute of Energy Conversion, University of Delaware (USA) wykazują konwersje energii słonecznej w elektryczną w zależności od konstrukcji i doboru kontaktów elektrycznych od 6,4% do 17% [12, 19, 76]. Przy udoskonaleniu tych ogniw można uzyskać sprawność przemiany energii słonecznej w elektryczną do 20% [85].

Ogniwa słoneczne oparte na CdS w złączu z p-CuInSe₂ i p-CuGaSe₂ w postaci cienkich warstw, badane przez Solar Energy Institute, Golden (USA) i Department of Condensed Matter Physics, University of New South Wales (Australia), wykazują sprawność przetwarzania energii słonecznej w elektryczną 11-12% [46, 65, 120, 166].

Inne ogniwa jak CdS/WSe₂ badane w Uniwersytecie w Konstanz, uzyskują sprawność 6 ÷ 10% [97]. Fotoogniwo CdS/CdTe/ZnTe badane przez Ametek Applied Materials Laboratory (USA) uzyskało sprawność 10,4% [107]. Fotoogniwo CdS/HgCdTe badane w International Solar Electric Technology ISET USA uzyskało 12% sprawności [9]. Fotoogniwo CdS/Cu₂S z Central Research Laboratories, Thorn EMI Limited, Hyes (UK) z zastosowaniem złota jako kontaktu elektrycznego uzyskało sprawność 5,9% [172]. To samo ogniwo CdS/Cu₂S bez kontaktu ze złotem, badano w Universität Stuttgart, Inst. für Phys. Elektronik (FRG), uzyskuje sprawność 4 ÷ 5% [68]. Fotoogniwo CdS/CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ badane w Solar Energy Research Institute, Golden (USA) wykazało sprawność 11% [31], a teoretyczne rozważania wykazują, że z fotoogniwa tego można uzyskać aż 33% sprawności [13]. Badania nie ograniczają się jednak tylko do ogniw z CdS. Boeing High Technology Center i Solar Energy Research Institute SERI (USA) prowadziły badania nad ogniwami typu CuInSe₂/CdZnS i CuInGaSe₂/CdZnS otrzymując przez naparowanie z pierwiastków warstwy stechiometryczne tych chalcogenidków o powierzchni 91 cm² i sprawności ogniw 9,5% [47, 108, 156]. Zmiana składu stechiometrycznego na Cu(In_{0,77}Ga_{0,23})Se₂/CdZnS pozwala podnieść sprawność tych ogniw do 10% [45, 157].

Universität Konstanz (FRG) prowadził badania nad fotoogniwami homozłączowymi p-WSe₂/n-WSe₂ i heterozłączowymi n-ZrS₃/p-WSe₂, uzyskując sprawność dla tych fotoogniw około 0,5% [153, 154].

Prace nad heterozłączowymi polikrystalicznymi fotoogniwami cienkowarstwowymi typu p-Sb₂S₃/n-SnO₂, p-Cu₂S/n-In₂O₃:Sn prowadzone są również w WSI_{nz}. w Koszalinie [146, 147, 148].

Zainteresowania badaczy skierowane są również na baterie słoneczne magazynujące zamienioną energię słoneczną w elektryczną, a następnie (po przerwaniu naświetlania) oddające tę energię w postaci prądu elektrycznego. Działanie takiej baterii polega na interkalacji jonów do przestrzeni międzywarstwowych elektrody pod wpływem kwantów energii słonecznej. Przerwanie naświetlania powoduje deinterkalację jonów, czego efektem jest powstanie prądu elektrycznego [133, 164]. Prace nad takimi bateriami słonecznymi ze stałym elektrolitem, z zastosowaniem chalcogenidków o budowie warstwowej, interkalowanych jonami litu prowadził Akridge [2, 3].

Efekt fotowoltaiczny zaobserwowany został po raz pierwszy w układzie stałych elektrod zanurzonych w ciekłym elektrolicie. Stosunkowo niska sprawność ówczesnych ogniw fotoelektrochemicznych tego typu była przyczyną większego zainteresowania fotoogniwami w układzie zawierającym wyłącznie ciało stałe.

Jednak w ostatnich latach zaobserwować można ponowny wzrost zainteresowania ogniwami fotoelektrochemicznymi z ciekłym elektrolitem [62].

Fotoogniwo zbudowane z monokryształów CuInSe₂ o powierzchni około 1 cm² zanurzonych w roztworze elektrolitu 4M HJ, 1M CaJ₂, 50mM J₂ nasyconego CuJ uzyskało sprawność konwersji energii słonecznej w elektryczną około 12% [24, 66, 105].

Ten sam związek chemiczny CuInSe_2 w postaci polikrystalicznych cienkich warstw o powierzchni też około 1 cm^2 , zanurzony w tym samym elektrolicie, tworzy fotoogniwo osiągające o połowę mniejszą sprawność niż ogniwo z monokrystalicznym CuInSe_2 [109, 159]. Przy mniej intensywnym oświetlaniu, z małych cienkowarstwowych, polikrystalicznych próbek CuInSe_2 uzyskano ponad 8% sprawność konwersji [67, 128]. Podczas pracy fotoogniwa, polikrystaliczny n- CuInSe_2 /elektrolit: 4M HI, 1M CaI_2 , 50mM I_2 nasycony CuI, na powierzchni fotoelektrody n- CuInSe_2 tworzy się cienka warstwa p-(CuISe_3 , SeO , $\text{CuIn}_x\text{I}_y\text{Se}_2$) dając złącze p-n.

Fotoelektroda ta uzyskuje stabilność i najlepszą efektywność po około 16 godzinach pracy w ogniwie i następnie po wygrzaniu jej w temp. 200°C przez 10 min [26, 94, 106].

Materiałem wykazującym dużą fotoaktywność, a zarazem wyjątkowo stabilnym, są monokryształy i polikrystaliczne cienkie warstwy WS_2 i WSe_2 . Związki te stosowane były przy badaniu fotoogniw o złączu półprzewodnik/elektrolit w trakcie realizacji programu interdyscyplinarnego badań rozwoju energii słonecznej (P.I.R.S.E.M.), opracowanego przez Państwowy Ośrodek Badań Naukowych (C.N.R.S.) w 1983 r. we Francji. Efektem tych badań było otrzymanie ogniw fotoelektrochemicznych monokryształów n- WSe_2 /elektrolit, które w warunkach ekstremalnych osiągały sprawność konwersji energii słonecznej w energię elektryczną sięgającą 20%. Uzyskana sprawność zależy od grubości monokrystalicznej próbki WSe_2 . Najwyższą sprawność 20% uzyskano używając monokrystalicznych próbek o najmniejszej grubości, w tym przypadku 10^{-4} cm . Jednak ze względu na duże trudności otrzymania monokryształów WS_2 i WSe_2 o większej powierzchni, a tym samym ograniczone możliwości powszechnego zastosowania takich ogniw, podjęto badania nad zastosowaniem tych związków jako fotoelektrod w postaci polikrystalicznych cienkich warstw kryształów mieszanych i interkalatów [22, 72, 73, 149].

Zbudowane fotoogniwa z fotoelektrodami w postaci polikrystalicznych cienkich warstw uzyskują co prawda niższą sprawność konwersji niż odpowiadające im fotoogniwa z elektrodami monokrystalicznymi, ale za to koszty wytwarzania są znacznie niższe i możliwości praktycznego stosowania znacznie większe.

3. MECHANIZM PROCESÓW INTERKALACJI KRYSTAŁÓW WARSTWOWYCH

Szczególnym przypadkiem wpływania na właściwości elektryczne substancji o budowie warstwowej jest wprowadzenie w przestrzeń międzywarstwowe sieci krystalicznej obcych atomów lub jonów. Proces taki nazywa się interkalacją a uzyskane produkty interkalatami. Pierwszymi otrzymanymi interkalatami były opisane przez Fredenhagena interkalaty grafitu, zawierające w przestrzeniach międzywarstwowych jony metali alkalicznych [54]. Najszerzej zbadaną grupą związków chemicznych o budowie warstwowej, ulegającą procesowi interkalacji, są chalcogenidki metali przejściowych typu $Me^{IV}X_2$, $Me^{IV} = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$; $X = S, Se$. Znane są ich interkalaty z metalami alkalicznymi, miedzią, srebrem, pirydyną, aminami, kompleksami metaloorganicznymi [174, 175].

Interkalacja może nastąpić po zanurzeniu kryształu o budowie warstwowej w odpowiedniej cieczy lub może być skutkiem elektrolizy. W przypadku elektrolizy, kryształ pełniąc rolę katody pobiera z elektrolitu ciekłego lub stałego kationy, natomiast elektrony dopływają z obszaru anody obwodem zewnętrznym. Uzyskane interkalaty charakteryzują się mieszanym elektronowojonowym przewodnictwem i mogą służyć jako elektrody w ogniwach elektrochemicznych [60].

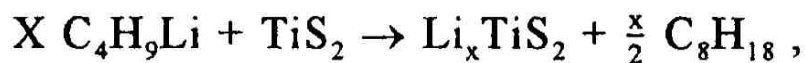
Mechanizm interkalacji może polegać na:

- reakcji z przeniesieniem elektronu [16],
- reakcji z przeniesieniem jonu [33].

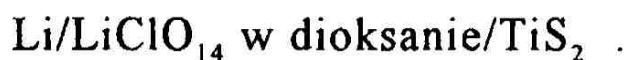
Przykładem reakcji z przeniesieniem elektronu jest interkalacja zachodząca w układzie $Li-TiS_2$.

Interkalaty Li_xTiS_2 otrzymuje się:

- a) na drodze chemicznej reakcji TiS_2 z n-butylolitem



b) na drodze elektrochemicznej w układzie



Podczas tego typu reakcji atomy litu zajmując pozycje oktaedryczne między warstwami związanymi słabymi siłami van der Waalsa, zachowują się jak donory. Ulegają jonizacji oddając elektrony do pasma przewodnictwa rodzimej sieci i powodują wzrost jej przewodnictwa elektrycznego. Przejście takie jest energetycznie korzystne gdy przerwa energetyczna ΔE nie jest zbyt duża ($\Delta E < 2\text{eV}$) [16, 17, 51, 52, 63, 123].

Reakcji interkalacji z przeniesieniem jonu ulegają związki chemiczne o budowie warstwowej, posiadające dostatecznie dużą szerokość pasma zabronionego ΔE , uniemożliwiająca przejście elektronów do pasma przewodnictwa. Przykładem jest reakcja interkalacji tiopodfosforanu manganu z kationami sodu:



W trakcie tego typu reakcji, zachodzących zwykle w środowisku wodnym, interkalujące kationy zajmują wolne pozycje oktaedryczne w lukach międzywarstwowych, natomiast równoważna ilość jonów z sieci macierzystej przechodzi do roztworu, powodując tym samym powstanie luk oktaedrycznych wewnątrz warstw [7, 33, 34, 63]. Pierwsze interkalaty otrzymano na drodze bezpośredniej reakcji chemicznej z pierwiastków lub związków dwuskładnikowych w podwyższonej temperaturze [132]. Metoda ta ze względu na swą prostotę i możliwość uzyskania interkalatów w postaci

monokryształów lub polikrystalicznych cienkich warstw o dużym stopniu czystości, cieszy się nadal popularnością.

Metodą tą otrzymano interkalaty chalcogenidków typu: $\text{Me}_x\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$, $\text{Me}_x\text{WS}_2(\text{Se}_2)$, Me_xTiS_2 , Me_xNbS_2 , $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}$ [38, 131, 134, 135, 142] oraz $\text{Me}_{0,5}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$, $\text{Me} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ti}$ [150, 151].

Wprowadzenie jonów metali Me^+ pomiędzy warstwy powoduje wzrost odległości między nimi. Stała sieciowa w kierunku prostopadłym do warstw jest rosnącą funkcją x , lecz jej przyrost jest większy dla małych wartości x . Dzieje się tak dlatego, że słabe wiązania Van der Waalsa są ze wzrostem x stopniowo zastępowane przez znacznie silniejsze wiązania jonowe, w miarę jak przybywa jonów Me^+ .

Skutkiem interkalacji jest wyraźny wzrost przewodnictwa elektronowego oraz przesunięcie poziomu Fermiego ku większym energiom. Jednocześnie pozostające w luźnej przestrzeni, pomiędzy warstwami jony Me^+ posiadają dużą swobodę poruszania się. Przewodność jonowa dla Li_xTiS_2 w zależności od x i temperatury zmienia się w granicach $10^{-4} \div 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, natomiast energia aktywacji dyfuzji Li^+ wynosi około 0,10 eV [60]. Zaobserwowano również, że obecne atomy (jony) tworzą często nadstruktury, co znacznie utrudnia ich dyfuzję. Zostało to stwierdzone dla interkalatu $\text{Fe}_{1/3}\text{TaS}_2$, gdzie zdolność żelaza do dyfuzji jest bardzo mała [42, 48].

Badania przewodnictwa elektrycznego interkalatów wykazują, że obok przewodnictwa elektronowego występuje u nich przewodnictwo jonowe, związane z dyfuzją jonów wprowadzonych w procesie interkalacji. Dyfuzja ta odbywa się wzdłuż przestrzeni międzywarstwowych [133]. Dla przykładu współczynnik dyfuzji D jonów Ag^+ wprowadzonych do sieci warstwowej TaS_2 w różnych ilościach wynosi: w $\text{Ag}_{1/3}\text{TaS}_2$ $D = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$, a w $\text{Ag}_{2/3}\text{TaS}_2$ $D = 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ [127, 171].

Znaną grupą związków interkalowanych są też brązy o strukturze kanałowej, takie jak: Me_xWO_3 , Me_xCoO_3 , Me_xNbO_3 , $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{La}, \text{Sr}$. Brązy wolframowe zbudowane są

z oktaedrów wolframowo-tlenowych, połączonych z sobą narożami. Jeżeli np. oktaedry są połączone w ten sposób, że tworzą sześcián o strukturze regularnej, we wnętrzu tego sześciánu powstaje pusta komora, w którą może wbudować się obcy atom. Obok brązów o strukturze regularnej występują także brązy o strukturze tetragonalnej oraz strukturze heksagonalnej.

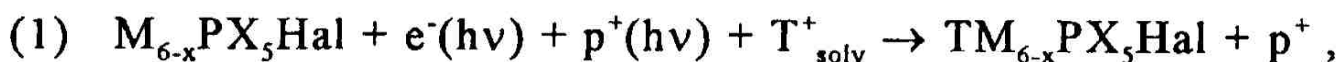
Wbudowane atomy mogą łatwo, podobnie jak w związkach o strukturze warstwowej, ulegać jonizacji, a elektrony przekazane do pasma przewodnictwa kryształu nadają im charakterystyczne właściwości, od których pochodzi historyczna nazwa brązów. Związki te charakteryzują się mianowicie: połyskiem metalicznym i intensywnym zabarwieniem (od żółtego do czarnego), przewodnictwem elektrycznym o charakterze metalicznym lub półprzewodnikowym, odpornością chemiczną, dużą ruchliwością obcych atomów. Ze względu na powyższe właściwości, sodowe brązy wolframowe znajdują zastosowanie jako odwracalne elektrody sodowe w elektrochemicznych ogniwach [43, 44, 113]. Istnieją materiały półprzewodnikowe, dla których akt interkalacji jak i deinterkalacji zachodzić może w wyniku promieniowania świetlnego.

Podczas fotointerkalacji lub foto-deinterkalacji zachodzi wymiana jonów i elektronów między półprzewodnikowym związkiem chemicznym a elektrolitem.

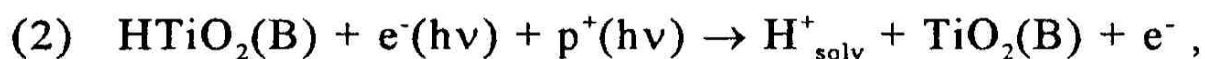
Energia fotonu jest całkowicie lub częściowo zużytkowana do generacji elektronów i dziur.

Omawiane procesy przedstawiają równania stechiometryczne:

a) świetlna-indukcja interkalacji $M_{6-x}PX_5$ typu-p



b) świetlna-indukcja deinterkalacji $H_yTiO_2(B)$ typu-n



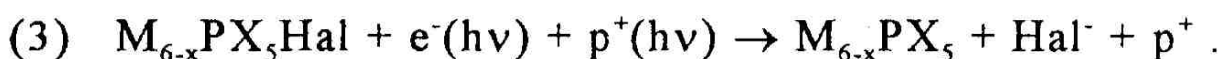
M = metal, P = fosfor, X = S, Se, Hal = chlorowiec,
solv - rozpuszczony w ciekłym elektrolicie.

W przypadku reakcji (1), generowane światłem elektrony powodują redukcję interkalującego kationu T^+ do obojętnego atomu T i przyjęcia go do wnętrza sieci. Interkalowany półprzewodnik ładuje się dodatnio.

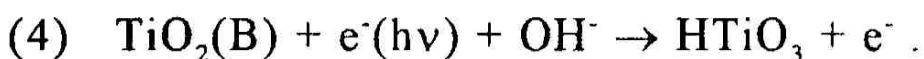
W przypadku reakcji (2) foto-generacja dziur powoduje utlenienie atomów wodoru do kationów H^+ i migrację ich do elektrolitu. Deinterkalowany półprzewodnik ładuje się ujemnie.

Fotoreakcje (1) i (2) dotyczą procesu foto-interkalacji lub fotodeinterkalacji kationów. Podobny proces może zachodzić również z anionami.

W materiale typu-p zamiast fotointerkalacji kationów, może zajść foto-deinterkalacja anionów:



Podobnie w materiale typu-n zamiast foto-deinterkalacji kationów może wystąpić foto-deinterkalacja anionów:

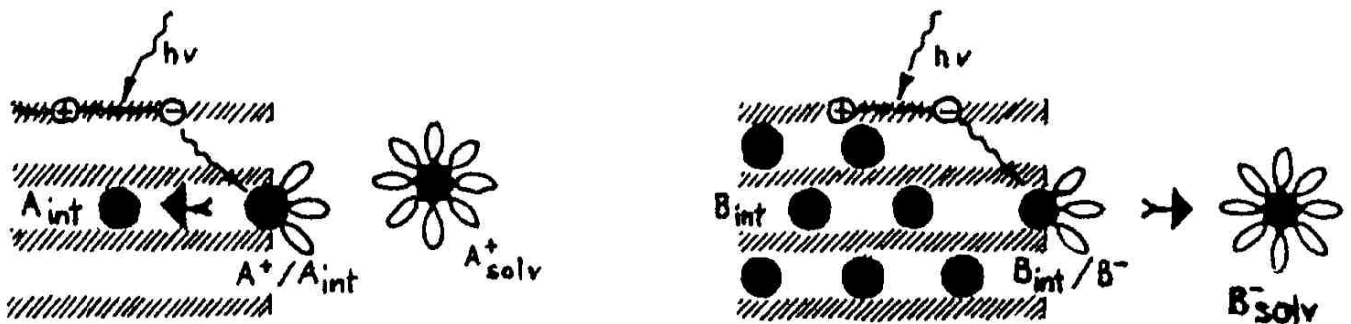


Konsekwencją świetlnej interkalacji jest transfer jonów przez granicę faz półprzewodnik/elektrolit i ładowanie półprzewodnikowej elektrody ujemnym lub dodatnim ładunkiem. Układ składający się z takiej półprzewodnikowej, ulegającej foto-interkalacji fotoelektrody, zanurzonej w elektrolicie

i kontrelektrody (Cu, Ag lub In) zanurzonej w tym samym elektrolicie tworzy fotoogniwo. Po oświetleniu fotoelektrody zachodzi interkalacja lub deinterkalacja a w przewodzie zewnętrznym łączącym dwie elektrody płynie prąd.

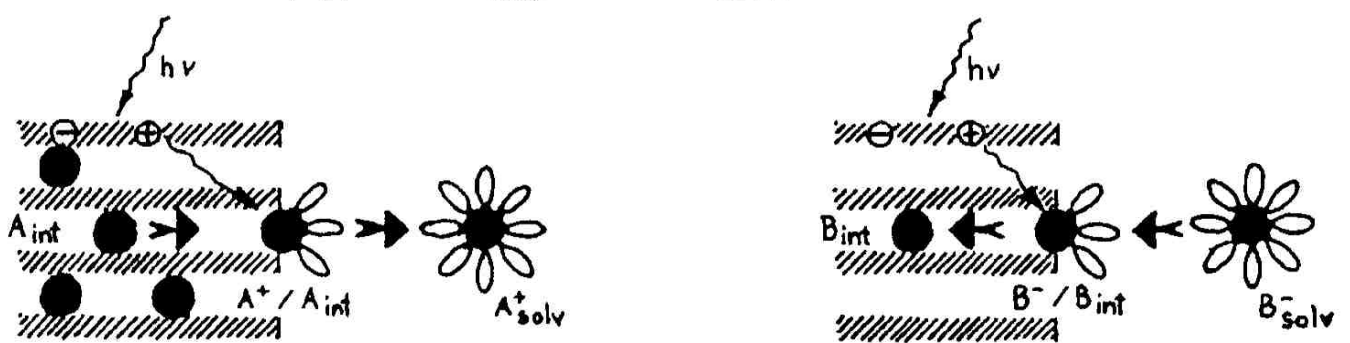
Procesy fotoelektrochemiczne zachodzące według mechanizmów przedstawionych w równaniu (1) i (3) przedstawia rys. 1.

Procesy fotoelektrochemiczne zachodzące według mechanizmów przedstawionych w równaniu (2) i (4) przedstawia rys. 2.



Rys. 1. Foto-jonowy proces generacji ładunków w układzie p-przewodnik/elektrolit [164]

Fig. 1. Photo-ionic process of generation of charges in the system of p-semiconductor/electrolyte [164]



Rys. 2. Foto-jonowy proces generacji ładunków w układzie n-przewodnik/elektrolit [164]

Fig. 2. Photo-ionic process of generation of charges in the system of n-semiconductor/electrolyte [164]

4. STRUKTURA KRYSTALICZNA DWUCHALKOGENIDKÓW WARSTWOWYCH INTERKALOWANYCH OBCYMI ATOMAMI

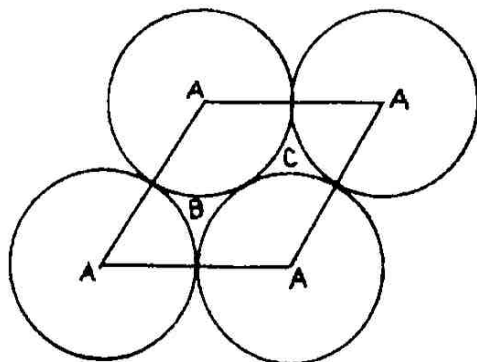
Praca niniejsza dotyczy dwuchalkogenidków wolframu posiadających strukturę warstwową. Do pierwiastków tworzących chalkogenidki o strukturze warstwowej należą wszystkie pierwiastki z IV B, V B, VI B grupy oraz dodatkowo Re, Pt, Sn, Pb. Związki te zbudowane są z dwóch heksagonalnych zwartych warstw chalkogenidku, między którymi ulokowane są jony metali przejściowych. Jony tych metali zajmują dwa położenia: oktaedryczne lub piramidy trygonalnej. Dlatego też jony metali ulokowane w lukach nie są przez większość autorów traktowane jako osobna warstwa. Metale przejściowe Ti, Zr, Hf, V, Cr, Re, Pt, Sn, Pb zajmują położenia w lukach oktaedrycznych, Mo i W zajmują położenia w lukach piramidy trygonalnej, Nb i Ta mogą zajmować oba położenia [57, 174].

Względne położenie wszystkich atomów warstwowej heksagonalnej struktury może być opisane za pomocą symboli ABC. Trzy różne położenia równoległe do warstw rys. 3 opisane są literami A, B i C; A, B, C oznacza anion, a, b, c metal przejściowy i [a], [b], [c] atom interkalujący. Dla przykładu modyfikację 1T i 2H według symboli Ramsdella dla TaS_2 i $LiTiS_2$ zapisujemy:

1T	TaS_2	A b C A b C
2H	TaS_2	A b A C b C
1T	$LiTiS_2$	A b C [b] A b C [b]

Tak więc w strukturze 1T TaS_2 i $LiTiS_2$ wszystkie atomy metalu znajdują się w lukach oktaedrycznych, a konfiguracja atomów w komórce elementarnej powtarza się po każdej warstwie

podwójnej. Podczas gdy w strukturze $2H TaS_2$ atomy metalu znajdują się w lukach piramidy trygonalnej, a konfiguracja atomów w komórce elementarnej powtarza się po każdych dwóch warstwach podwójnych.



Rys. 3. Wycinek sieci w płaszczyźnie 001 przedstawiający położenie atomów symbolami ABC [174]

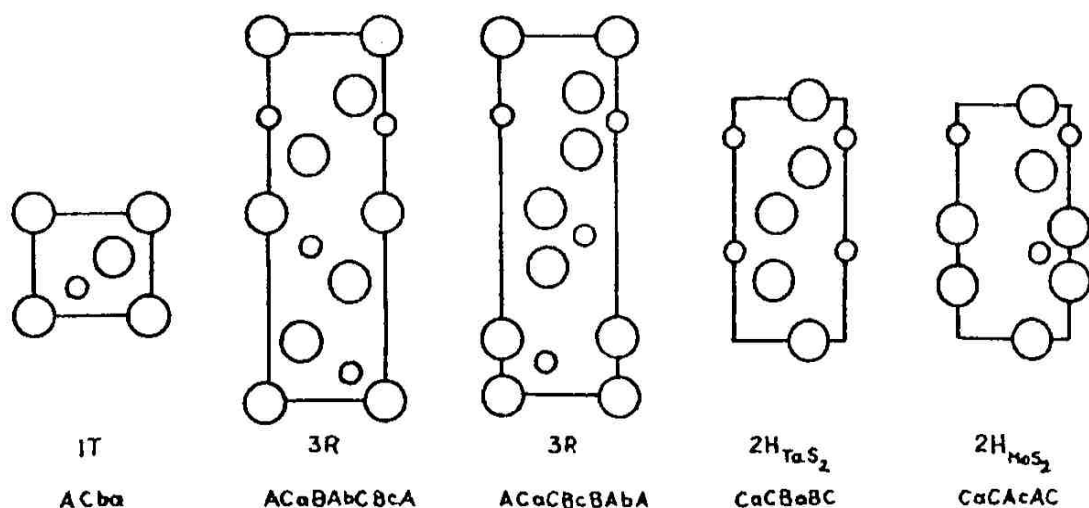
Fig. 3. Lattice section in the plane 001 showing position of atoms by symbols ABC [174]

Niektóre możliwe modyfikacje politypowe chalcogenidków warstwowych z atomami metalu w położeniach oktaedrycznych lub piramidy trygonalnej przedstawia rys. 4 [174].

Na rysunku przedstawione są dwie różne modyfikacje 3R o trzech podwójnych różnych warstwach w okresie identyczności.

Dwie modyfikacje 2H o dwóch podwójnych warstwach w okresie identyczności oraz modyfikacja 1T o jednej warstwie w komórce elementarnej. W prostej odmianie politypowej 1T krystalizują chalcogenidki metali IV B grupy, wanadu, tantalu i niobu.

Dwuchalcogenidki wolframu, niobu i tantalu krystalizują w strukturze 2H molibdenitu MoS_2 [18, 86, 95].



Rys. 4. Możliwe położenia atomów chalcogenidków warstwowych w płaszczyźnie 110. Małe kółka oznaczają atom metalu [174]

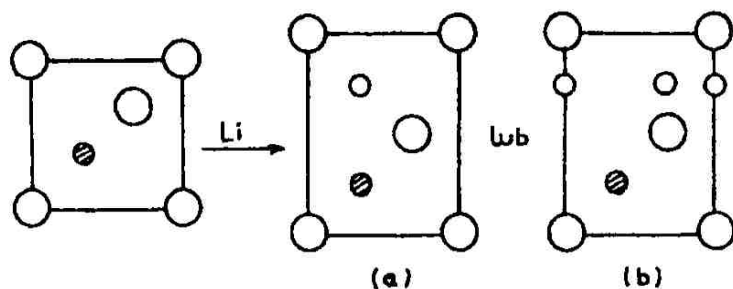
Fig. 4. Possible positions of atoms of laminar chalcogenides in the plane 110. Small circles indicate metal atom [174]

Molibdenit MoS₂ podobnie jak i NbS₂ może tworzyć również struktury 3R [37, 61, 160]. Strukturę 3R tworzą liczne chalcogenidki warstwowe typu CdCl₂ z oktaedryczną koordynacją atomów metalu.

W dwusiarczku niobu NbS₂ o modyfikacji 3R niob znajduje się w położeniu piramidy trygonalnej. W dwusiarczku niobu z nadmiarowym metalem Nb_{1+x}S₂, nadmiarowy niob lokuje się w położeniu oktaedrycznym [75].

Nie znaleziono jeszcze dotąd dwuchalcogenidku o modyfikacji 2T [168].

Interkalując dwusiarczek tytanu TiS₂ litem otrzymać można dwa rodzaje interkalatów - rys. 5.



Rys. 5. Możliwe położenia litu w sieci krystalicznej TiS_2 . Małe puste kółka wskazują (a) oktaedryczną, a (b) tetraedryczną koordynację umieszczonych atomów litu [179]

Fig. 5. Possible positions of lithium in the crystal lattice of TiS_2 . Small hollow circles indicate: (a) octahedral, and (b) tetrahedral coordination of the lithium atoms placed [179]

W modelu (a) lit umiejscowiony jest w koordynacji oktaedrycznej, podczas gdy w (b) lit zajmuje położenie o koordynacji tetraedrycznej [179].

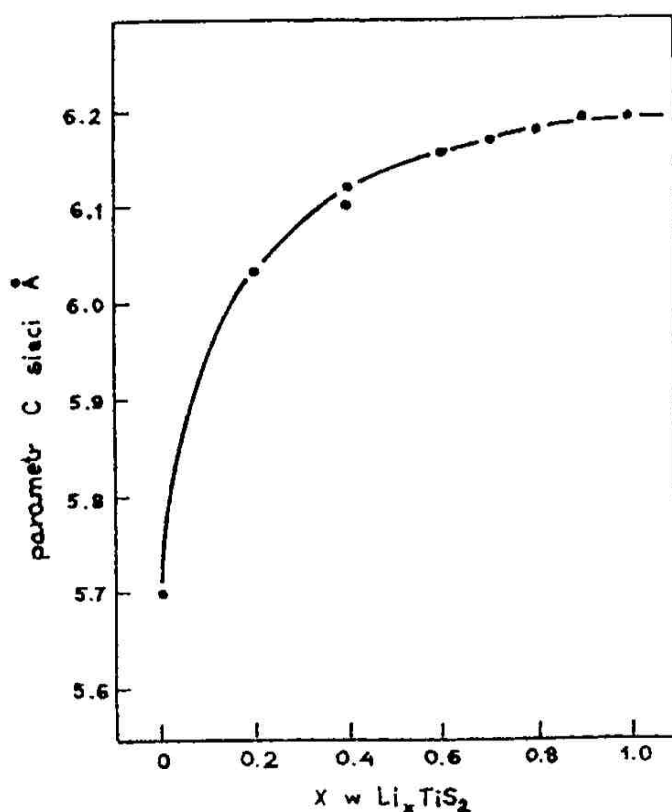
Uzyskane interkalaty Li_xTiS_2 tworzą homogeniczne fazy dla $0 < x < 1$ [11, 176].

Wprowadzenie do warstwowej sieci krystalicznej TiS_2 obcego atomu - litu powoduje "rozciągnięcie" parametru c sieci - rys. 6. [176].

Wprowadzone atomy obcych metali mogą ulegać dyfuzji wzdłuż warstw związanych siłami Van der Waalsa. Dyfuzja jonów tych metali prostopadle do warstw jest bardzo mała [174].

Badania nad warstwowym związkami Bi_2Te_3 wykazały, że dyfuzja miedzi wzdłuż warstw Van der Waalsa jest osiem razy większa niż w kierunku prostopadłym do tych warstw [28].

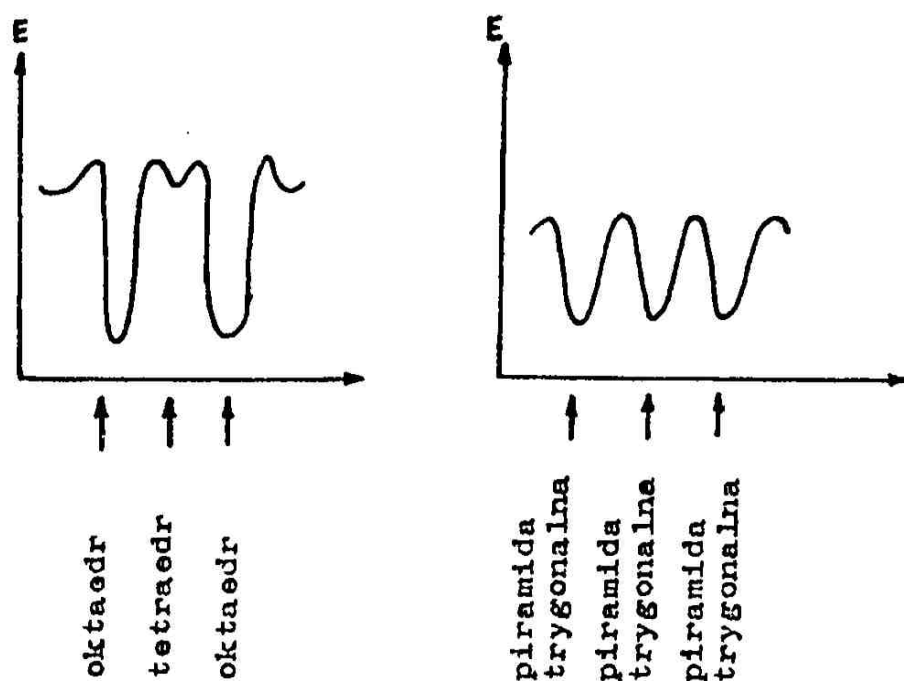
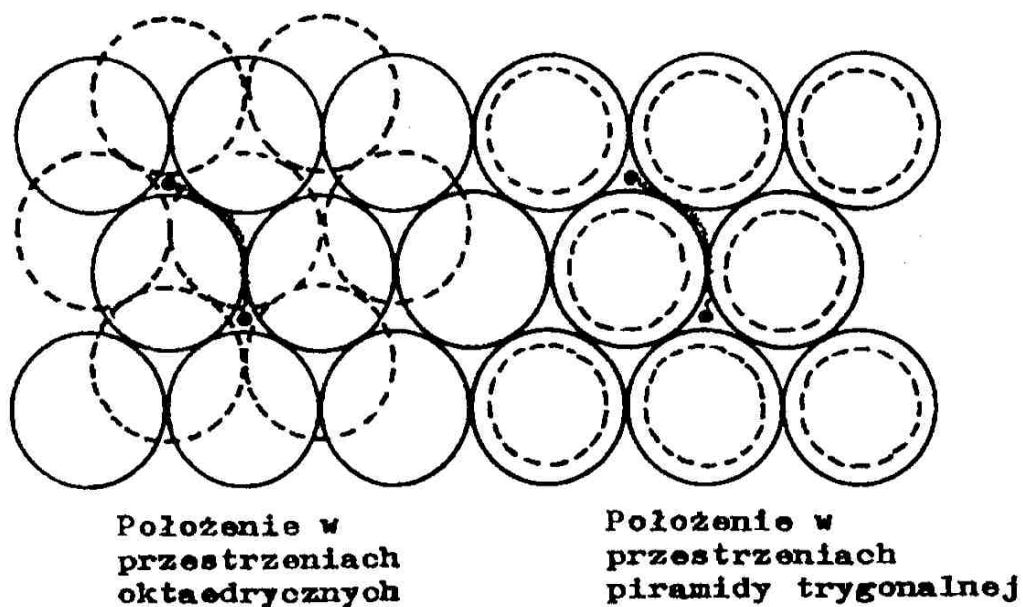
W strukturach o oktaedrycznych i tetraedrycznych przestrzeniach międzywęzłowych może zachodzić dyfuzja obcych atomów w postaci przeskoków od przestrzeni tetraedrycznej przez szczelinę do przestrzeni oktaedrycznej.



Rys. 6. Parametr sieciowy c dla Li_xTiS_2 w zależności od wielkości x [176]

Fig. 6. Lattice parameter c for Li_xTiS_2 depending of the magnitude x [176]

Położenie w przestrzeni oktaedrycznej jest energetycznie bardziej stabilne niż w przestrzeni tetraedrycznej. W strukturach warstwowych o przestrzeniach międzywęzłowych tylko w postaci trygonalnego pryzmatu, dyfuzja zachodzi przez szczeliny między tymi przestrzeniami, a energia aktywacji dyfuzji jest niższa niż w przypadku poprzednim - rys. 7, [177, 178].

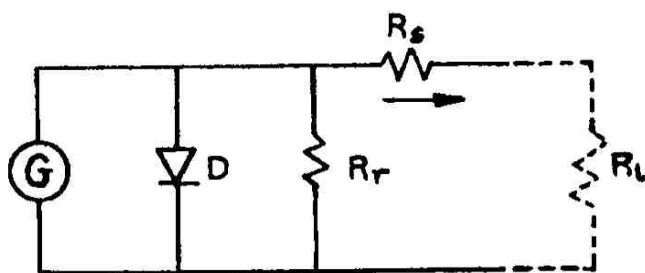


Rys. 7. Drogi dyfuzji i profile energii dla ruchliwych jonów o dwóch typach koordynacji [174]

Fig. 7. Diffusion paths and energy profiles for active ions of two types of coordination [174]

5. CHARAKTERYSTYKA ELEKTRYCZNA FOTOOGNIWA

Zastępczy obwód elektryczny fotoogniwa przedstawia rys. 8. Ogniwo to jest reprezentowane przez zależne od natężenia oświetlenia źródło prądowe G , połączone równolegle z diodą D , szeregową opornością zastępczą R_s , opornością równoległą R_r i opornością obciążenia zewnętrznego R_l .

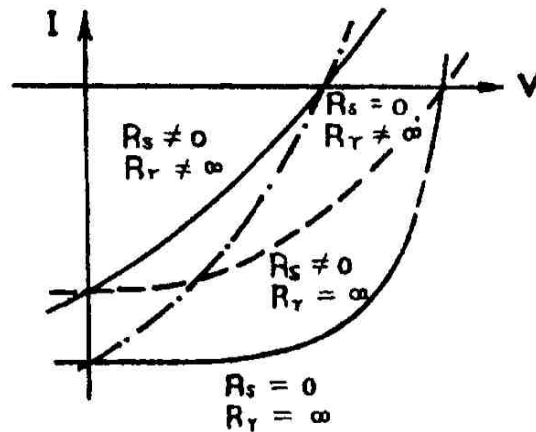


Rys. 8. Schemat zastępczy obwodu elektrycznego fotoogniwa [87]

Fig. 8. Substitutional diagram of the photocell electric circuit [87]

Dla zastępczego obwodu elektrycznego fotoogniwa rozwartego oporność obciążenia jest nieskończenie duża i napięcie fotowoltaiczne dąży do wartości maksymalnej. Dla zastępczego obwodu zwartego oporność obciążenia równa się zero i prąd fotoelektryczny zwarciový jest maksymalny. Np. dla skończonej wartości oporności obciążenia w obwodzie zastępczym, to znaczy gdy $R_l = \text{const}$ przy określonej wartości napięcia fotowoltaicznego, napięcie na oporności obciążenia jest tym mniejsze im większa jest szeregową oporność zastępczą R_s .

Charakterystyki prądowo - napięciowe fotoogniwa w zależności od szeregowej oporności R_s i od równoległej oporności R_r pokazuje rys. 9.



Rys. 9. Charakterystyki prądowo-napięciowe fotoogniwa [87]

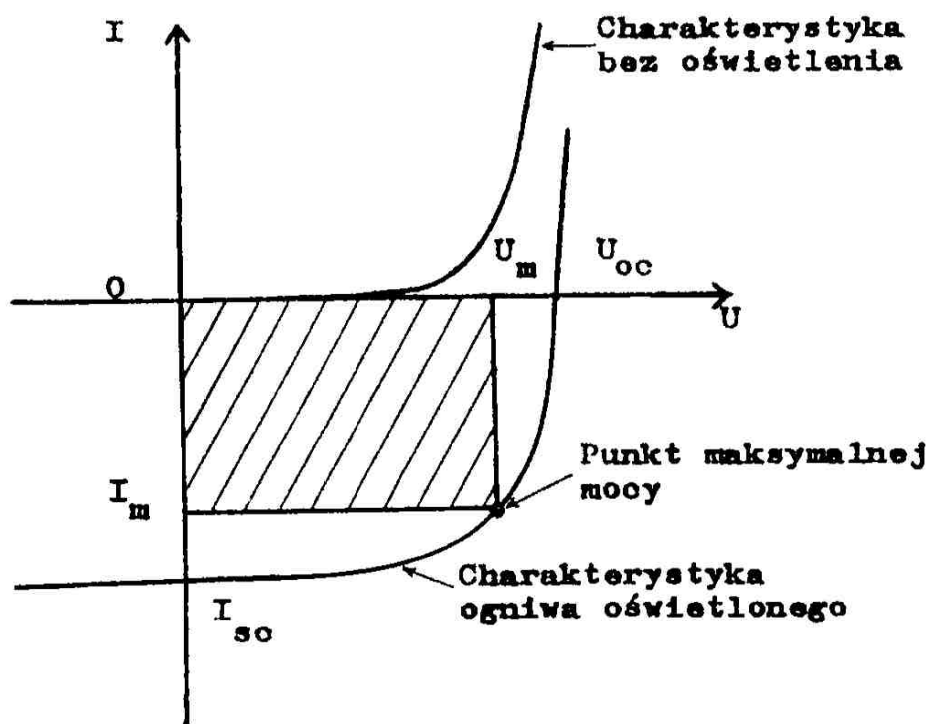
Fig. 9. Photocell current-voltage characteristics [87]

Gdy szeregową oporność $R_s = 0$, a równoległą oporność $R_r = \infty$ to charakterystyka prądowo-napięciowa odpowiada fotoogniwu idealnemu. Dla rzeczywistych warunków R_s oraz R_r ma wartość skończoną i większą od zera, dlatego charakterystyki prądowo-napięciowe różnią się od charakterystyki idealnego fotoogniwa [32, 87].

Na rys. 10 przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowe fotoogniwa w stanie oświetlonym i bez oświetlenia. Na skutek oświetlenia następuje przesunięcie charakterystyk do zakresu prądów ujemnych. Przesunięcie charakterystyk z osi prądu i napięcia wyznaczają punkty prądu zwarcowego I_{sc} i napięcia w obwodzie otwartym U_{oc} .

U_m i I_m określają maksymalny prąd i napięcie oddawane przez ogniwo w warunkach maksymalnego obciążenia mocą

elektryczną. Maksymalną moc ogniwa określa wpisany między osie U i I prostokąt o maksymalnej powierzchni.



Rys. 10. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa oświetlonego i nieoświetlonego [21]

Fig. 10. Current-voltage characteristics of the cell illuminated and non-illuminated [21]

6. EFEKTYWNOŚĆ PRZEMIANY ENERGII PROMIENIOWANIA ŚWIETLNEGO W ENERGIĘ ELEKTRYCZNA

Efektywność przemiany energii promieniowania świetlnego w energię elektryczną określa współczynnik konwersji η :

$$\eta = \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}},$$

gdzie: P_{out} - maksymalna moc wyjścia w mW/cm^2 ,

P_{in} - moc promieniowania świetlnego w mW/cm^2 .

Maksymalna moc wyjścia wyrażona jest równaniem:

$$P_{\text{out}} = I_m U_m = I_{\text{sc}} U_{\text{oc}} FF,$$

gdzie:

$FF = \frac{I_m U_m}{I_{\text{sc}} U_{\text{oc}}}$ - nazywany jest współczynnikiem wypełnienia (fill factor),

I_m - fotoprąd w warunkach maksymalnego obciążenia,

U_m - napięcie fotoelektryczne w warunkach maksymalnego obciążenia,

I_{sc} - fotoprąd zwarcia,

U_{oc} - napięcie fotoelektryczne w obwodzie otwartym.

Dla idealnego fotoogniwa współczynnik wypełnienia $FF = 1$, dla ogniwa rzeczywistego $0,7 < FF < 0,9$.

Współczynnik konwersji energii promieniowania świetlnego w energię elektryczną może być wyznaczony z charakterystyki I-U:

$$\eta = \frac{I_{sc} U_{oc} FF}{P_{in}} , \quad [21, 87].$$

Dla pełnego określenia efektywności fotoogniwa i możliwości porównania go z innymi fotoogniwami należy również podać inne parametry pracy ogniwa jak temperatura, obciążenie, ciężar właściwy powietrza itp. [15].

7. ZASADA DZIAŁANIA ELEKTROCHEMICZNEGO OGNIWA FOTOWOLTAICZNEGO Z CIEKŁYM ELEKTROLITEM

Dokonany przegląd obecnego stanu wiedzy i dotychczasowych osiągnięć w zakresie ogniw słonecznych wykazał, że stosunkowo mało poznane są ogniwa fotoelektrochemiczne typu półprzewodnik/ciekły elektrolit. W ogniwach tych konwersja światła w energię elektryczną odbywa się dzięki zjawisku fotowoltaicznemu w półprzewodniku i zjawiskom elektrochemicznym zachodzącym w ciekłym elektrolicie.

Publikowane dotąd badania na temat takich ogniw dowodzą, że mogą one uzyskiwać sprawności porównywalne ze sprawnościami uzyskiwanymi przez stosowane powszechnie fotoogniwa stałe, a nawet je przewyższać [62].

Przedmiotem niniejszej pracy są właśnie ogniwa fotoelektrochemiczne typu półprzewodnik/ciekły elektrolit. Dalszemu opisowi będą więc podlegały zasady działania tego typu ogniw.

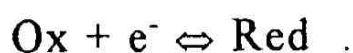
Ogniwo fotoelektrochemiczne funkcjonuje według następującego mechanizmu. Po oświetleniu powierzchni półprzewodnikowej fotoelektrody wytworzone przez fotony pary elektron-dziura ulegają rozdzielaniu pod działaniem wewnętrznego pola elektrycznego w złączu półprzewodnik - elektrolit. Mniejszościowe nośniki przenoszą się do granicy rozdziału półprzewodnik/roztwór, gdzie wchodzi w reakcję z elektrolitem.

Nośniki większościowe przenoszą się w objętość półprzewodnika i dalej przez zewnętrzny obwód na drugą elektrodę (przeciwelektrodę) fotoelektrochemicznego ogniwa, gdzie wchodzi w reakcję z elektrolitem o odwrotnym przebiegu [25, 96].

Proste ogniwo fotoelektrochemiczne zawiera dwie elektrody (jedną półprzewodnikową fotoelektrodę i drugą dobrze przewodzącą prąd elektryczny przeciwelektrodę) zanurzone w roztworze elektrolitu utleniająco-redukcyjnym. Obydwie elektrody powinny być bierne chemicznie w stosunku do elektrolitu. Powinny służyć tylko dla przekazywania ładunków między substancjami w roztworze a obwodem zewnętrznym.

Przykładem takiego fotoogniwa jest układ półprzewodnik typu-n/elektrolit redox/metaliczna przeciwelektroda (rys.11).

W ciemności w fotoogniwie tym ustala się równowaga:

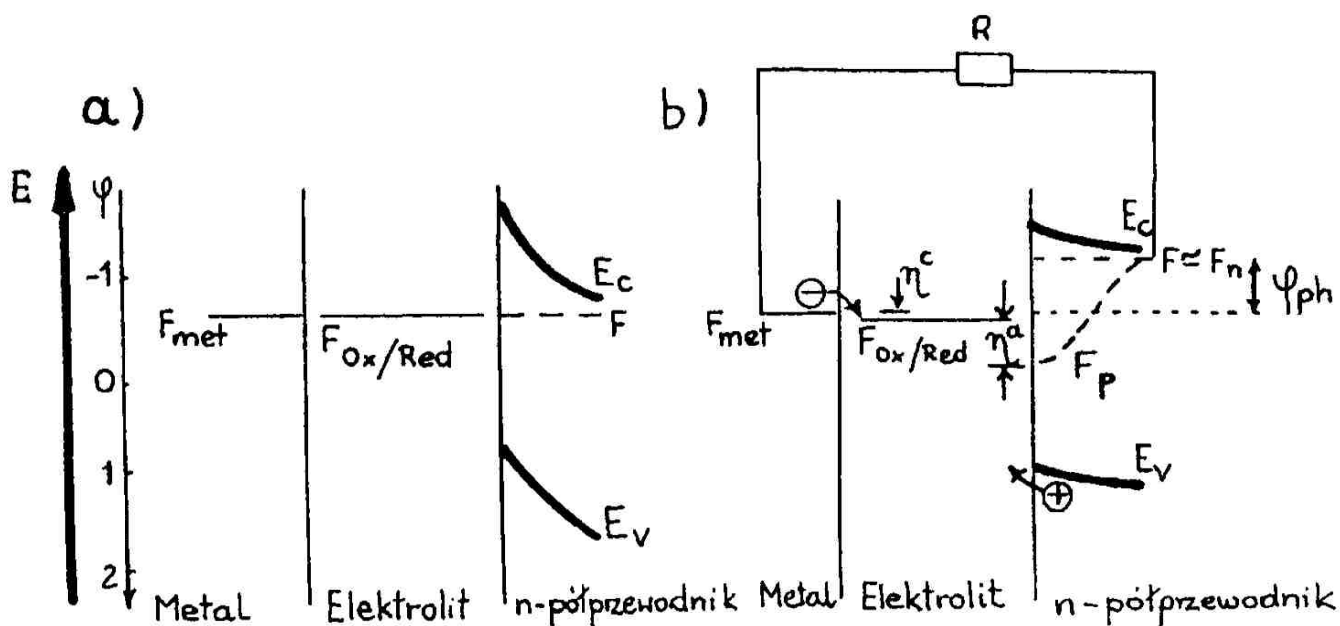


Obydwie elektrody przyjmują równowagowy potencjał tego utleniająco - redukcyjnego układu, tak, że poziomy Fermiego metalu, półprzewodnika typu-n i Redox w roztworze wyrównują się - rys. 11a.

Dla dobrego rozdzielenia generowanych światłem elektronów i dziur, koniecznym jest, aby w półprzewodniku tworzyła się zubożona w nośniki ładunku warstwa, a do tego odwracalny potencjał redox powinien być dodatni i wyższy od potencjału płaskich pasm półprzewodnika $\varphi_{\text{Redox}}^0 > \varphi_{\text{fb}}$. (potencjał elektrody, dla której spadek potencjału w obszarze ładunku przestrzennego równa się zero nosi nazwę potencjału pasm płaskich).

Przy oświetleniu fotoogniwa pasma wyprostowują się (rys. 11b) i poziom Fermiego F półprzewodnika przesuwają się, co objawia się zmianą potencjału elektrody. Jak widać na rys.11 zmiana potencjału elektrody (fotoelektrody) φ_{ph} równa jest przesunięciu poziomu Fermiego po oświetleniu fotoelektrody. W prostym przypadku, który jest najczęściej realizowany, wielkość skoku potencjału w warstwie Helmholtza przy oświetleniu jest porównywalna z wielkością skoku potencjału w ciemności. (Warstwa Helmholtza, to część warstwy elektrochemicznej

utworzonej przez jony przylegające ciasno do powierzchni półprzewodnika).



Rys. 11. Schemat pasm energetycznych fotoogniwa z półprzewodnikową elektrodą typu -n w roztworze utleniająco-redukcyjnym, a) ogniwo w ciemności, b) ogniwo oświetlone [62]

Fig. 11. Diagram of energetic bands of the photocell with semiconducting n-type photoelectrode in the oxidizing-reducing solution, a) cell in the darkness, b) cell illuminated [62]

Skok potencjału w warstwie Helmholtza nie zależy też od wielkości potencjału redox $\varphi_{\text{Redox}}^{\circ}$. Oznacza to, że granice pasm energetycznych na powierzchni półprzewodnika są "utrwalone". W tych warunkach maksymalna wartość fotopotencjału przy rozwartym zewnętrznym obwodzie $\varphi_{\text{ph}}^{\text{oc}}$ równa jest wyjściowemu skokowi potencjału w warstwie przestrzeni obdarzonej ładunkiem w ciemności lub różnicy między potencjałem redox $\varphi_{\text{Redox}}^{\circ}$ a potencjałem płaskich pasm półprzewodnika φ_{fb} .

Dlatego należy wybierać takie połączenia półprzewodnik/roztwór utleniająco redukcyjny, aby ta różnica była jak największa. W niektórych przypadkach skok potencjału w warstwie Helmholtza nie pozostaje stały przy oświetleniu lub przy zmianie $\varphi^{\circ}_{\text{Redox}}$. W rezultacie tego fotopotencjał okazuje się niższy niż $(\varphi^{\circ}_{\text{Redox}} - \varphi_{\text{fb}})$. I tak na elektrodach z krzemu i arsenku galu w roztworze utleniająco redukcyjnym, mimo, że ich odwracalne potencjały $\varphi^{\circ}_{\text{Redox}}$ różnią się o ponad 1,5 V, to wielkość fotopotencjałów przy ogniwie rozwartym okazała się praktycznie jednakowa i równa $0,4 \div 0,5$ V [50]. Przyczyną takiej zmiany potencjału na granicy rozdziału, która istotnie pogarsza charakterystyki fotoelementów jest wysoka gęstość powierzchniowych stanów lub chemiczne oddziaływanie półprzewodnika ze składnikami roztworu. Na przykład w układzie z wysokim $\varphi^{\circ}_{\text{Redox}}$ zachodzi utlenienie powierzchni krzemowej fotoelektrody, którego rezultatem jest przesunięcie potencjału pasm płaskich. Dlatego też nie zawsze można powiedzieć, że wielkość potencjału pasm płaskich półprzewodnika φ_{fb} nie zależy od potencjału redox $\varphi^{\circ}_{\text{Redox}}$.

W rezultacie fotogeneracji par elektron-dziura kwazipozioomy Fermiego mniejszościowych i większościowych nośników F_p i F_n przesuwać się jak pokazano na rys. 11b. Przy tym dla podstawowych nośników-elektronów można przyjąć $F_n \approx F$. Ponieważ $F_p < F_{\text{Ox/Red}}$, a $F_n > F_{\text{Ox/Red}}$ to przy oświetleniu, przyspieszeniu ulegają tak anodowe jak i katodowe reakcje cząstkowe w układzie Ox-Red. Doprowadza to do "elektrochemicznej rekombinacji" utworzonych światłem nierównowagowych nośników i w rezultacie tego pochłonięta energia przez fotoelement z rozwartym obwodem zewnętrznym przekształca się w ciepło.

Po zwarceniu fotoogniwa i obciążeniu go zewnętrznym oporem R następuje rozdzielenie anodowej i katodowej reakcji: dziury przechodzą z półprzewodnikowej fotoanody do roztworu, powodując utlenienie Red do Ox, a elektrony przez zewnętrzny obwód przenoszą się na metaliczną przeciwelektrodę (katodę), gdzie przywracają Ox do Red. Różnica potencjałów na

zewnętrznym obciążeniu równa jest wielkości $i_{ph}R$, gdzie i_{ph} - fotoprąd, zależny od intensywności światła i od wielkości oporu obciążenia R . Wielkość obciążenia zewnętrznego należy tak dobierać, aby odpowiadała punktowi maksymalnej mocy na charakterystyce prądowo-napięciowej fotoogniwa - rys. 10.

Jak widać z rys. 11b dla ogniwa fotoelektrochemicznego można zapisać:

$$F_n - F_p = e(i_{ph}R + \eta^a + \eta^c),$$

gdzie: F_n i F_p - kwazipoziom Fermiego podstawowy i niepodstawowy,

i_{ph} - fotoprąd,

R - wielkość oporu obciążenia,

η^a i η^c - nadnapięcie elektrochemicznych reakcji na fotoelektrodzie i przeciwelektrodzie występujące w warstwie Helmholtza.

Zaznaczyć należy, że na wielkość oporu obciążenia R wchodzi również wewnętrzny opór ogniwa (omowy opór elektrod w roztworze), który zwykle udaje się znacznie obniżyć.

Ogniwo fotoelektrochemiczne z półprzewodnikową fotokatodą typu-p funkcjonuje analogicznie. Konieczne jest tutaj jedynie wypełnienie warunku aby odwracalny potencjał redox był niższy od potencjału płaskich pasm półprzewodnika $\varphi_{Redox}^o < \varphi_{fb}$. Ogniwa fotoelektrochemiczne mogą zawierać nie jedną a dwie fotoczułe elektrody, z których jedna jest typu-n, a druga typu-p tworząc układ półprzewodnik-n/elektrolit/półprzewodnik-p. Sumaryczna siła fotoelektromotoryczna składa się z fotopotencjałów powstających na obu elektrodach.

8. MATERIAŁY PÓLPRZEWODNIKOWE I ROZTWORY UTLENIAJĄCO-REDUKCYJNE DLA OGNIW FOTOELEKTROCHEMICZNYCH

8.1. Wymagania dla materiału na fotoelektrodę półprzewodnikową

Przy wyborze materiału półprzewodnikowego na fotoelektrodę należy uwzględnić szereg parametrów.

A. Szerokość przerwy energetycznej

Szerokość przerwy energetycznej E_g materiału półprzewodnikowego absorbującego promieniowanie świetlne jest parametrem o największym znaczeniu. Fotony o energii mniejszej niż E_g nie mogą generować fotoprądu poprzez wytwarzanie par elektron-dziura. Fotony o energiach przewyższających E_g generują odpowiednią ilość par elektron-dziura, powodując jednak, że nadmiarowa energia prowadzi do strat związanych z ogrzaniem sieci krystalicznej. Gdyby natężenie światła słonecznego było stałe dla wszystkich długości fali, wybór materiału na fotoelektrodę byłby szeroki. Różne pasma absorpcji w atmosferze ziemskiej powodują silną zależność natężenia promieniowania słońca od długości fali [81, 83].

Na podstawie obliczeń zależności sprawności teoretycznej fotoogniwa od szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika absorbującego promieniowanie słoneczne poprzez atmosferę ziemską ustalono optymalną wartość E_g dla ogniw stałych na poziomie $1,1 \div 1,4$ eV [59].

Wartość przerwy energetycznej może być też inna po uwzględnieniu takich danych jak wielkość ziarn

półprzewodnika, przepuszczalność światła przez roztwór Ox-Red [4, 5].

B. Współczynnik absorpcji

W ogniwach słonecznych wykorzystywana jest absorpcja fotonów, które wywołują przejścia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Energia fotonów zaabsorbowanych w inny sposób zmienia się w energię cieplną. Rozróżnia się dwa typy przejść elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa: te, w których biorą udział tylko fotony i te, przy których energia jest pobierana jeszcze od sieci krystalicznej albo też jest jej oddawana. Oznacza to, że jednocześnie z absorpcją fotonu emitowany lub absorbowany jest jeszcze jeden lub więcej fononów. Pierwszy typ przejść nazywa się prostymi, drugi typ - przejściami skośnymi. Pożądanymi materiałami na fotoelektrody są półprzewodniki o przejściach prostych. Duża wartość współczynnika absorpcji oznacza, że fotony absorbowane są już blisko powierzchni absorbenta. Umożliwia to wykonanie fotoelektrody w postaci cienkiej warstwy, a tym samym zużycie mniejszej ilości materiału [20, 83].

C. Długość drogi dyfuzji

Generowane w półprzewodniku absorbującym światło nośniki prądu muszą być zdolne do przemieszczania się i osiągnięcia regionu granicy faz półprzewodnik/elektrolit. Nośniki, które ulegają rekombinacji przed dotarciem do granicy faz półprzewodnik/elektrolit są stracone dla efektu fotowoltaicznego. Nośniki mniejszościowe poruszają się ruchem dyfuzyjnym i dlatego długość drogi dyfuzji jest bardzo ważnym parametrem dla materiału na fotoelektrodę. Długość drogi dyfuzji L może być wyrażona odpowiednio dla półprzewodnika typu n i p zależnością [114]:

$$L_{n,p} = \left[\left(\frac{kT}{q} \right) \mu_{n,p} \tau_{n,p} \right]^{\frac{1}{2}},$$

gdzie: k - stała Stefana - Boltzmana,

q - ładunek elektronu,

μ - ruchliwość nośników mniejszościowych,

τ - czas życia nośników mniejszościowych.

Można oczekiwać, że długość drogi dyfuzji zależy też od:

- koncentracji zanieczyszczeń [77, 100],
- stanu krystalicznego (monokrystaliczny, polikrystaliczny amorficzny) [102],
- orientacji krystalograficznej [167],
- koncentracji defektów struktury [53],
- stechiometrii [6].

Istotnym dla ogniw słonecznych z polikrystaliczną fotoelektrodą jest rozproszenie nośników mniejszościowych na granicach ziarn. Dlatego też ziarna powinny mieć wymiary przewyższające długość drogi dyfuzji nośników mniejszościowych [28].

D. Czas życia nośników mniejszościowych

Czas życia nośników ładunku w materiale przeznaczonym na fotoelektrodę powinien być jak najdłuższy. Wpływają na niego:

- rodzaj i koncentracja pułapek rekombinacyjnych,
- koncentracja domieszek,
- położenie poziomu energii pułapki rekombinacyjnej,
- nadmiarowa koncentracja nierównowagowych nośników ładunku,
- temperatura [88, 175].

E. Domieszkowanie

Koncentracja domieszek ma wpływ na szerokość przerwy energetycznej, na absorpcję promieniowania świetlnego, długość drogi dyfuzji [74] i czas życia nośników mniejszościowych. Domieszkowanie pozwala obniżyć rezystancję i umożliwia sterowanie fotowoltaiczną aktywnością półprzewodników [130].

F. Rekombinacja powierzchniowa

Po oświetleniu fotoelektrody największa liczba generowanych nośników znajduje się na jej powierzchni i zmniejsza się w głębi materiału. Na powierzchni w wyniku chemicznego współdziałania materiału ze środowiskiem otaczającym go znajduje się też największa liczba różnych poziomów energetycznych: akceptorowych, donorowych i pułapkowych. Prowadzi to do rekombinacji powierzchniowej zmniejszającej koncentrację nierównowagowych nośników ładunku. Szybkość rekombinacji powierzchniowej określoną liczbą nośników ulegających rekombinacji na powierzchni w jednostce czasu można zmniejszyć utleniając powierzchnię półprzewodnika i wytwarzając na niej bardzo cienką warstwę naturalnego tlenku. Ujemne skutki rekombinacji powierzchniowej można także zmniejszyć przez zastosowanie dużego gradientu koncentracji domieszki skierowanego tak aby wytworzone pole elektryczne zmuszało nośniki do dryfu w kierunku złącza [69, 83, 110].

8.2. Wymagania dla elektrolitu ogniwa fotoelektrochemicznego

A. Spełnienie zależności $\varphi_{\text{Redox}}^{\circ} > \varphi_{\text{fb}}$ (dla półprzewodnika typu-n) lub $\varphi_{\text{Redox}}^{\circ} < \varphi_{\text{fb}}$ (dla półprzewodnika typu-p).

gdzie: $\varphi^{\circ}_{\text{Redox}}$ - potencjał utleniająco redukcyjny roztworu,
 φ_{fb} - potencjał płaskich pasm półprzewodnika.

B. Spełnienie zależności $\varphi^{\circ}_{\text{Redox}} < \varphi^{\circ}_{\text{dec,p}}$ lub $\varphi^{\circ}_{\text{Redox}} > \varphi^{\circ}_{\text{dec,n}}$.

gdzie: $\varphi^{\circ}_{\text{dec,p}}$ - potencjał fotoroztworzenia półprzewodnika z udziałem dziur w paśmie walencyjnym,

$\varphi^{\circ}_{\text{dec,n}}$ - potencjał fotoroztworzenia półprzewodnika z udziałem elektronów pasma przewodnictwa.

C. Dobra odwracalność reakcji na obu elektrodach fotoogniwa.

D. Dobra przepuszczalność światła przez roztwór.

E. Niska oporność omowa elektrolitu.

Oprócz powyższych wymagań dla efektywnej pracy fotoogniwa konieczna jest dobra wymiana masy w roztworze między przyanodowym i przykatodowym obszarem. Osiąga się to budując fotoogniwo o cienkowarstwowej konstrukcji, w którym grubość warstwy roztworu jest bardzo mała i naturalna konwekcja oraz dyfuzja zabezpiecza dobre przenoszenie utleniająco - redukcyjnych składników między elektrodami [3, 50].

9. OTRZYMYWANIE CHALKOGENIDKÓW WOLFRAMU INTERKALOWANYCH OBCYMI ATOMAMI W POSTACI POLIKRYSTALICZNYCH CIENKICH WARSTW

9.1. Wprowadzenie

Prowadzone dotąd badania naukowe poświęcone zagadnieniom interkalacji dotyczyły głównie warstwowych struktur grafitu, TiS_2 , TaS_2 , CdJ_2 , NbS_2 , $Mn_2P_2S_6$ [7, 29, 33, 34, 58, 63, 78-80, 82, 115, 118, 119, 121, 132, 134, 135, 155, 158, 174, 175, 183].

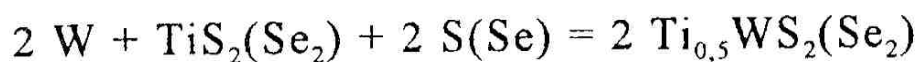
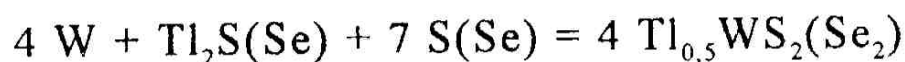
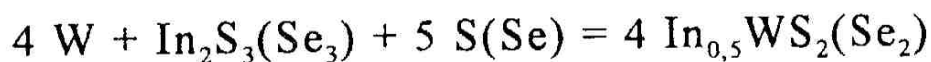
Nie w pełni poznane są jeszcze właściwości elektryczne, magnetyczne i fotoelektryczne interkalowanych dwuchalkogenidków wolframu. Pierwsze prace na ich temat wykonane zostały przez autora niniejszej pracy [140, 141, 143, 145]. Brak jest informacji w dostępnej literaturze naukowej na temat zależności pomiędzy potencjałem jonizacyjnym atomów użytych do interkalacji a wielkością przewodnictwa właściwego uzyskanych interkalatów oraz wielkością wytwarzanego fotoprądu.

Znalezienie tych zależności powinno dać znaczne korzyści dla technologii elektronowej.

9.2. Otrzymywanie interkalatów

Otrzymywanie interkalatów chalkogenidków wolframu prowadzono wykorzystując reakcje chemiczne utlenienia i redukcji między wolframem, siarką i selenem

i chalcogenidkami metali wchodzącymi stosunkowo łatwo w takie reakcje i dające trwałe produkty.



Reakcje te przeprowadzono w kwarcowych ampułkach o długości 120 ÷ 150 mm i 16 mm średnicy, przedtem oczyszczonych dokładnie roztworem HF, HNO₃ i wody w stosunku objętościowym jak 1:2:1, następnie wypłukanych wodą podwójnie destylowaną. Aby zapobiec przyleganiu interkalatów do ścianek ampułki, po wysuszeniu wewnętrzne ścianki ampułek pokryto cienką warstwą węgla, przez wyprażenie wprowadzonych tam par acetonu. Pozostałe produkty prażenia acetonu usunięto sprężonym argonem. Do tak przygotowanych ampułek wprowadzono stechiometryczne ilości sproszkowanych, roztartych, wymieszanych i sprasowanych w tabletki o średnicy 10 mm i grubości około 5 mm substratów: W, S lub Se i siarczku lub selenku interkalującego metalu.

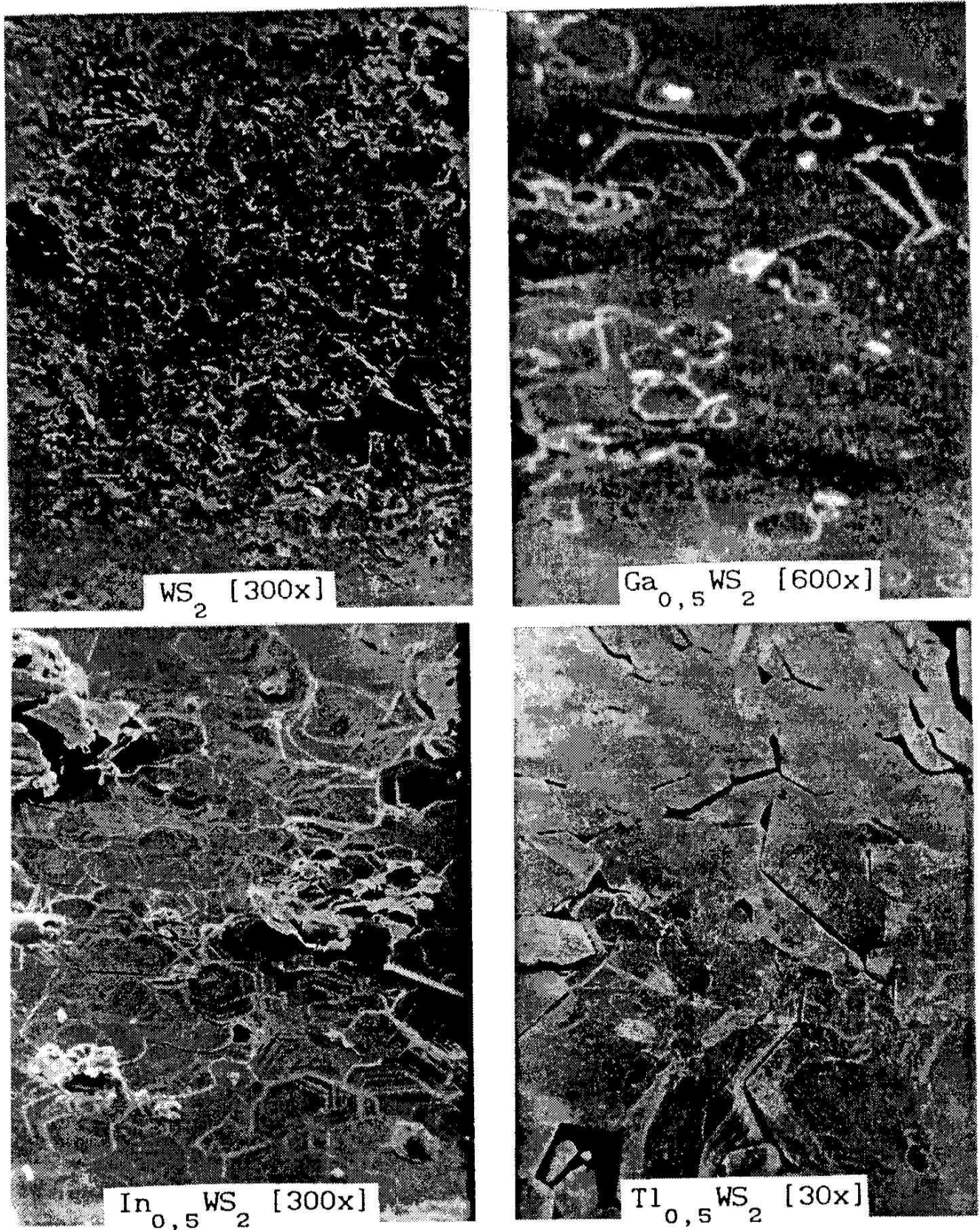
Z ampułek odpompowano powietrze do 10⁻⁴ Tr i umieszczono je w komorowym piecu mufowym, w pozycji horyzontalnej, ogrzewając stopniowo siarczki do temperatury 1323 K, a selenki do 1373 K, utrzymując je w tych temperaturach bez przerwy 7 dni.

Elementy grzejne tego pieca umieszczone były u góry komory. Po wyłączeniu pieca temperaturę ampułek obniżono do temperatury otoczenia z szybkością samoczynnego stygnięcia pieca ≈ 24 h. Po rozbiciu ampułek ze ścianek zdjęto produkt w postaci cienkich błyszczących płytek o powierzchni około 2cm^2 i grubości $0,02\text{ mm} \div 0,2\text{ mm}$.

Uzyskane na elektronowym mikroskopie scanningowym obrazy powierzchni tych cienkich warstw wykazują miejscami wyraźny wzrost epitaksjalny. Wyróżnić można również poszczególne krystality ograniczone powierzchniami często o zupełnie przypadkowym kształcie - rys. 12, 13, 14.

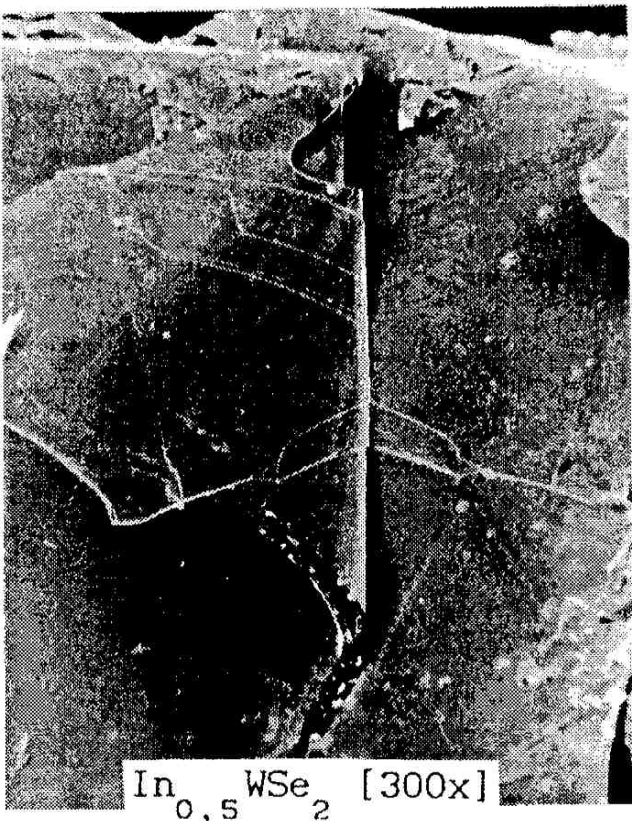
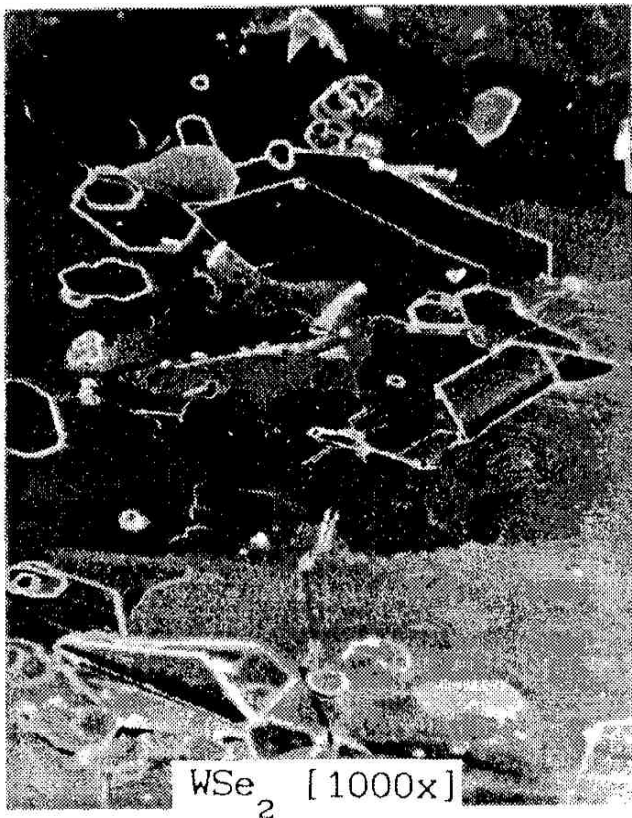
Metoda bezpośredniego wprowadzenia obcych atomów lub jonów w przestrzenie międzywarstwowe sieci WS_2 i WSe_2 przez zanurzenie tych substancji w stopionym metalu lub roztworze wodnym, zawierającym jony tych metali, jak i interkalacja z zastosowaniem elektrolizy nie zapewnia interkalacji w całej objętości sieci krystalicznej. Dlatego też autor zrezygnował z tych metod.

Przeprowadzone próby otrzymania dwutellurku wolframu i jego interkalatów nie powiodły się, co tłumaczyć można małym elektrycznym charakterem telluru i dużym promieniem jonowym [49].



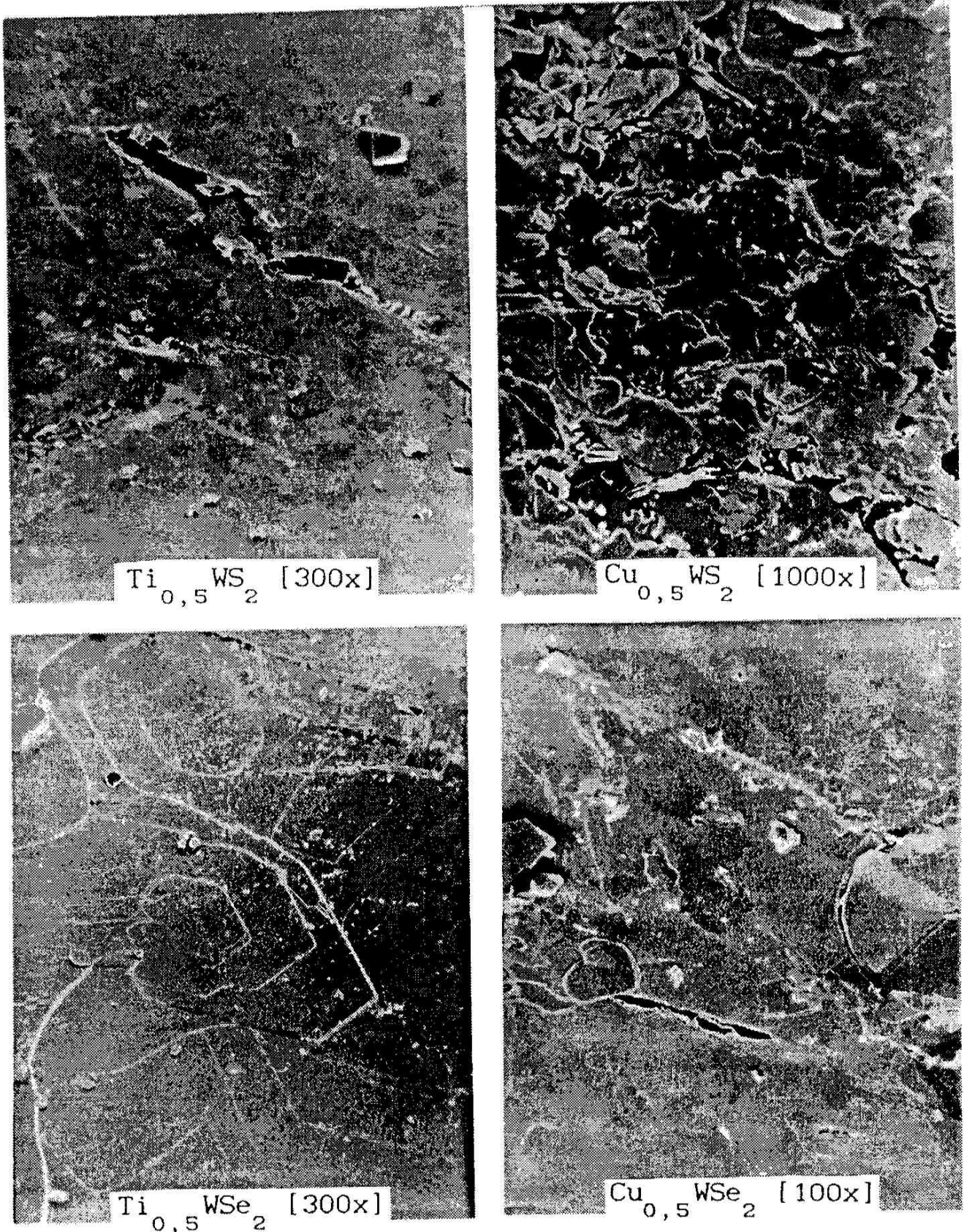
Rys. 12. Obraz powierzchni polikrystalicznych cienkich warstw uzyskanych na elektronowym mikroskopie scanningowym

Fig. 12. Picture of the surfaces of polycrystalline thin layers obtained with electron scanning microscope



Rys. 13. Obraz powierzchni polikrystalicznych cienkich warstw uzyskanych na elektronowym mikroskopie scanningowym

Fig. 13. Picture of the surfaces of polycrystalline thin layers obtained with electron scanning microscope

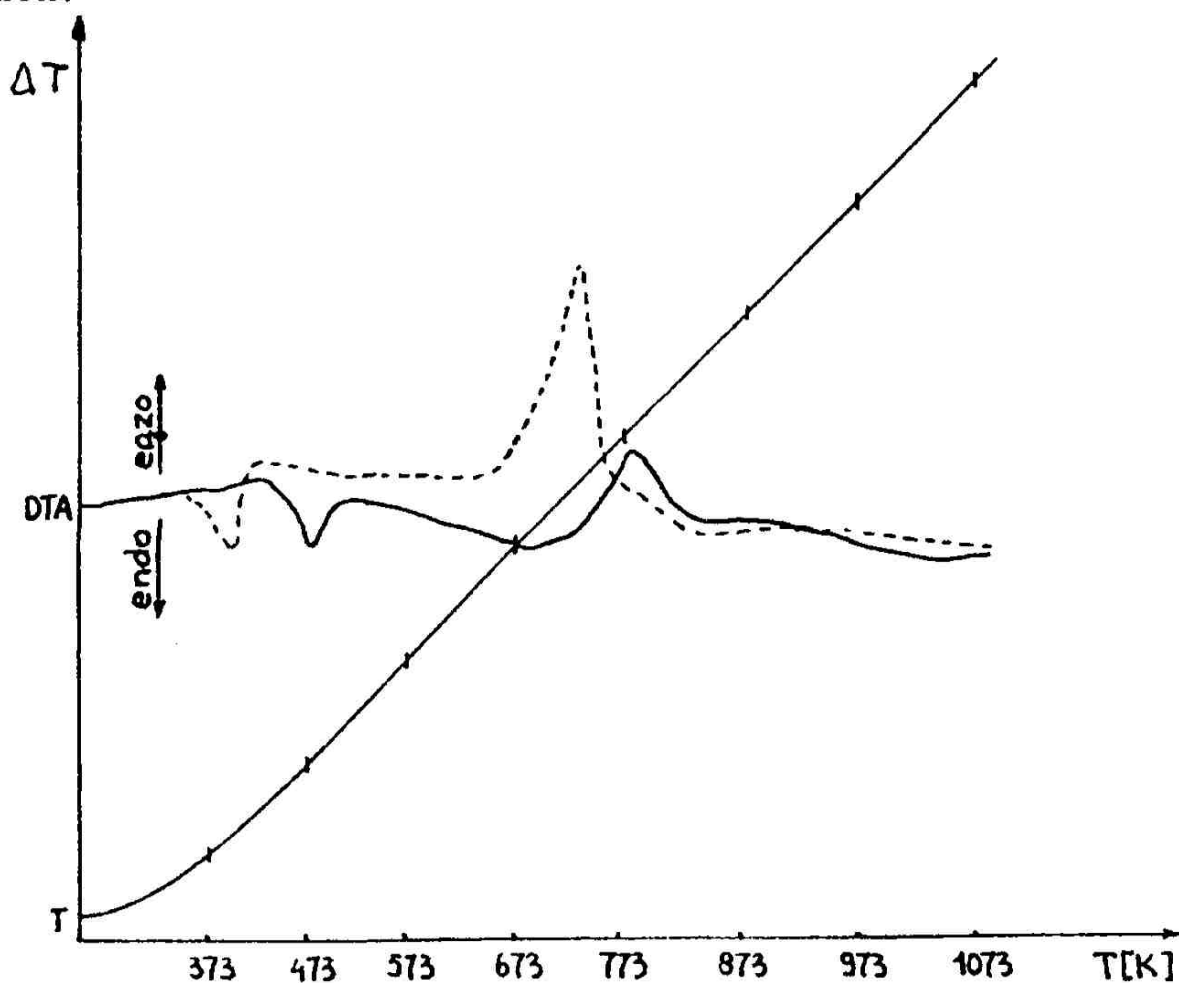


Rys. 14. Obraz powierzchni polikrystalicznych cienkich warstw uzyskanych na elektronowym mikroskopie scanningowym

Fig. 14. Picture of the surfaces of polycrystalline thin layers obtained with electron scanning microscope

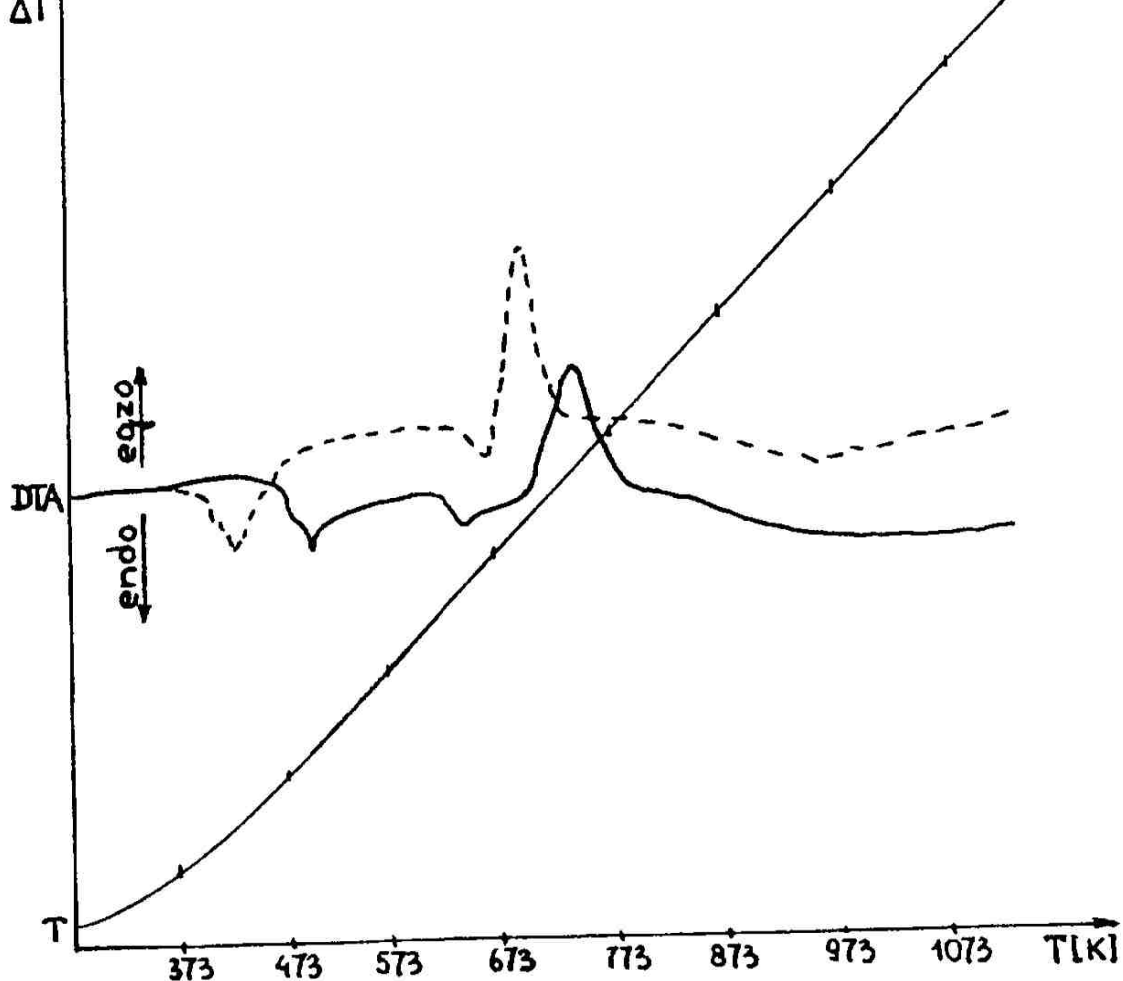
9.3. Badanie mechanizmu procesu tworzenia chalcogenidków wolframu interkalowanych obcymi atomami

Proces tworzenia chalcogenidków wolframu interkalowanych obcymi atomami poddano różnicowej analizie termicznej DTA [136] i analizie termogravimetrycznej TG [116, 122]. Pomiary przeprowadzono w próżni i przy dostępie powietrza. Uzyskane krzywe DTA dla pomiarów w próżni (rys. 15, 16) wykazują, że cały proces przebiega w czterech etapach.



Rys. 15. Krzywa DTA w próżni dla reakcji otrzymywania interkalatów $\text{In}_{0.5}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$, ----- dla układu $4\text{W} + \text{In}_2\text{S}_3 + 5\text{S}$, — dla $4\text{W} + \text{In}_2\text{Se}_3 + 5\text{Se}$

Fig. 15. DTA curve in vacuum for reaction of obtaining of intercalates $\text{In}_{0.5}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$, ----- for the system $4\text{W} + \text{In}_2\text{S}_3 + 5\text{S}$, — for $4\text{W} + \text{In}_2\text{Se}_3 + 5\text{Se}$



Rys. 16. Krzywa DTA w próżni dla reakcji otrzymywania interkalatów $Tl_{0,5}WS_2(Se_2)$, ----- dla układu $4W + Tl_2S + 7S$, — dla układu $4W + Tl_2Se + 7Se$

Fig. 16. DTA curve in vacuum for reaction of obtaining of intercalates $Tl_{0,5}WS_2(Se_2)$, ----- for the system $4W + Tl_2S + 7S$, — for the system $4W + Tl_2Se + 7Se$

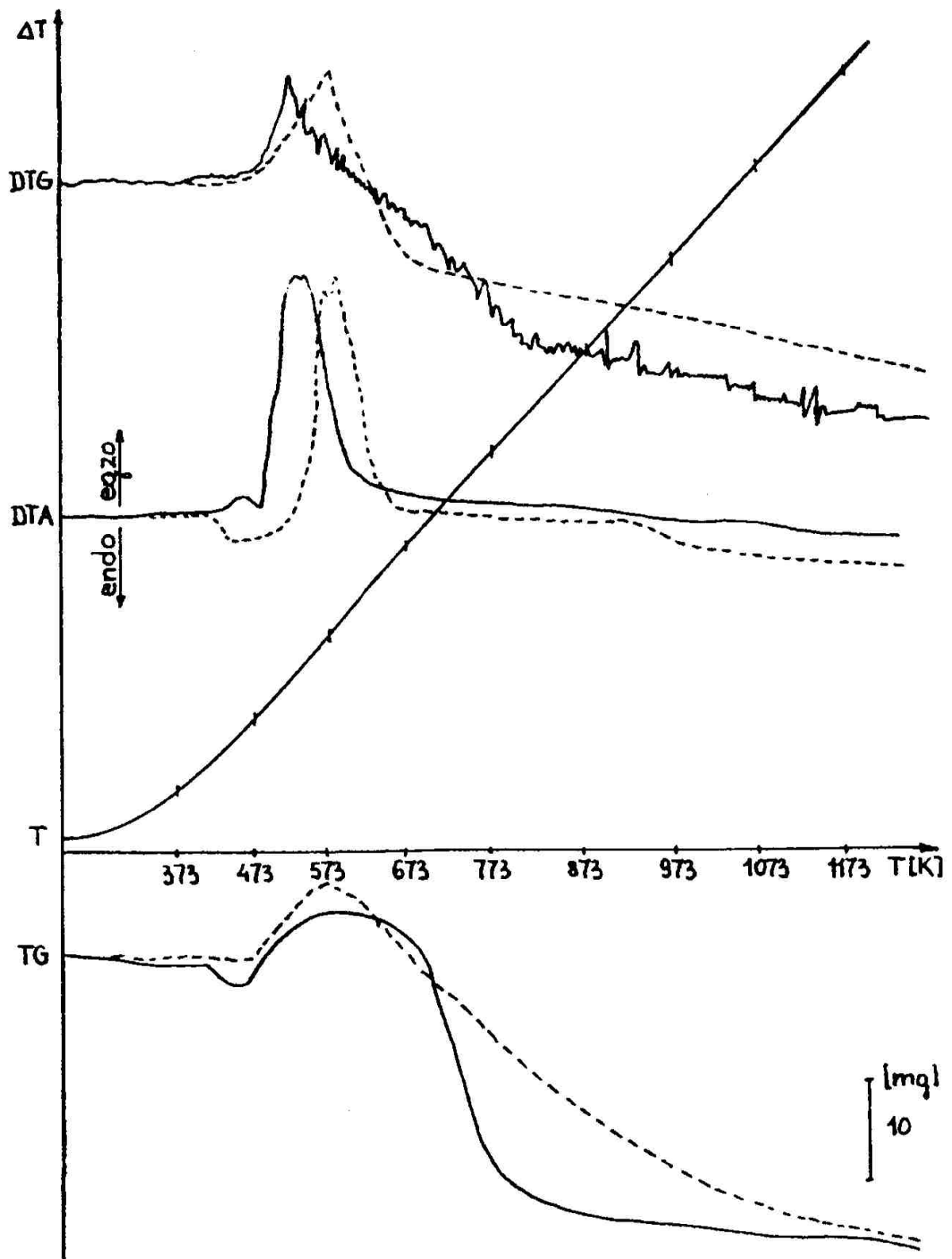
W pierwszym etapie procesu następuje stopnienie siarki lub selenu z ujemnym efektem cieplnym, w drugim etapie stopnienie siarczku lub selenku metalu, również z ujemnym efektem energetycznym. W trzecim etapie gwałtowna reakcja siarki lub selenu z wolframem z wyraźnym pikiem egzotermicznym i w czwartym etapie powolny proces interkalacji z łagodnym efektem ujemnym. Pierwszy pik endotermiczny odpowiada temperaturze topnienia siarki (selenu). Przy dalszym ogrzewaniu siarczki (selenki) metalu topią się lub ulegają

rozkładowi i w chwilę po tym w temperaturze odpowiednio 663 K lub 693 K zachodzi gwałtowna reakcja egzotermiczna wolframu z wolną siarką (selenem) i jonami S^{-2} (Se^{-2}) pochodzącymi ze stopionych siarczków (selenków) metali. W następnej fazie reakcji kationy zredukowane do wolnego metalu dyfundują w głąb przestrzeni międzywarstwowych powstałego przed chwilą WS_2 (WSe_2) tworząc w temperaturze około 973 K interkalaty $M_{0,5}WS_2(Se_2)$, M - Ga, In, Tl, Cu, Ti. Mechanizm tworzenia interkalatów z wszystkimi użytymi metalami jest podobny.

Omawiany wyżej proces nie może być prowadzony przy dostępie powietrza. Przeprowadzono dla tych reakcji pomiary DTA, DTG, TG przy dostępie powietrza przykładowo pokazane na rys. 17 wykazują, że jeszcze przed wejściem w reakcje wolframu z siarką (selenem) składniki mieszaniny reagują ze składnikami powietrza. Następuje powierzchniowe utlenienie powodujące przyrost masy i dodatni efekt cieplny.

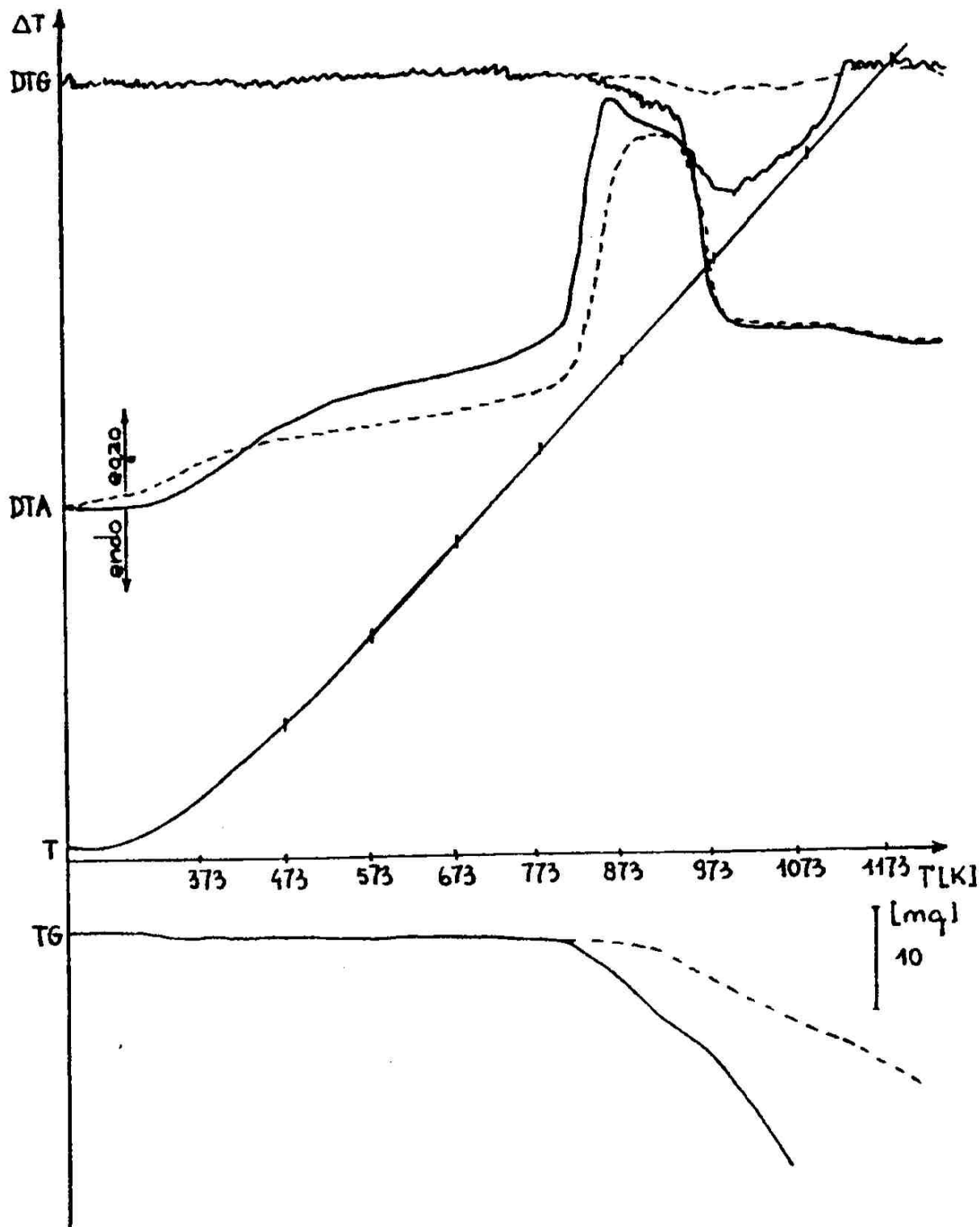
Od temperatury około 543 K obserwujemy ubytek masy spowodowany ulatnianiem się produktów utlenienia oraz ujemny efekt cieplny. Otrzymane w próżni interkalaty $M_{0,5}WS_2(Se_2)$ są substancjami stosunkowo odpornymi na działanie powietrza. Przeprowadzone dla nich pomiary DTA, DTG, TG przy dostępie powietrza wykazują, że do temperatury około 773 K substancje te nie ulegają istotnym przemianom. Dopiero powyżej tej temperatury obserwujemy ubytek masy tych substancji na skutek utlenienia się produktów powierzchniowej reakcji próbki ze składnikami powietrza.

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że nieco trwalszymi termicznie są siarczki niż selenki - rys. 18, 19.



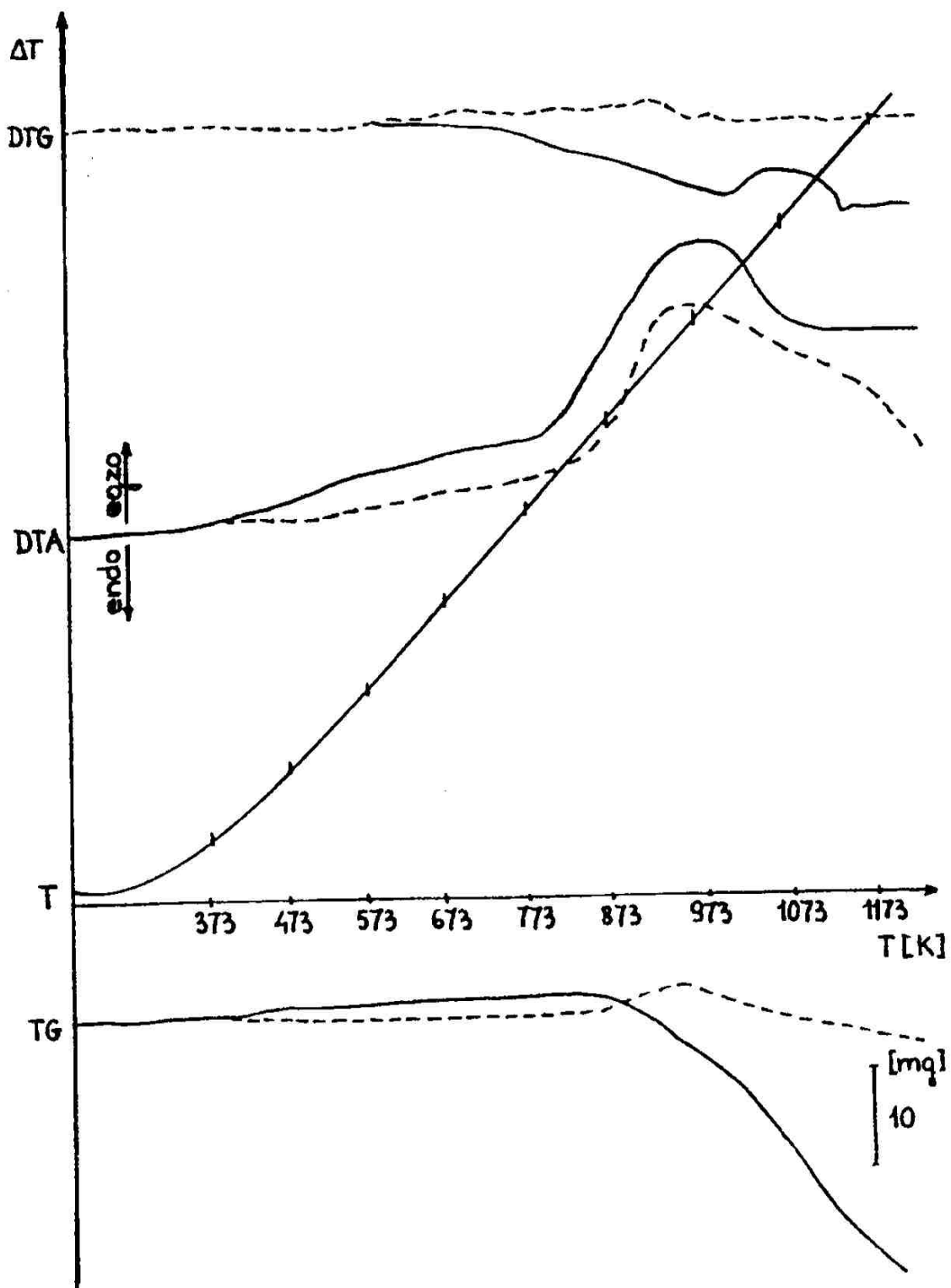
Rys. 17. DTA, TG i DTG dla układu ----- $4W + Tl_2S + 7S$
i — $4W + Tl_2Se + 7Se$ przy dostępie powietrza

Fig. 17. DTA, TG and DTG for the system ----- $4W + Tl_2S + 7S$
and — $4W + Tl_2Se + 7Se$ at the air access



Rys. 18. Krzywa DTA, TG i DTG dla ----- $\text{Ga}_{0.5}\text{WS}_2$
i — $\text{Ga}_{0.5}\text{WSe}_2$ przy dostępie powietrza

Fig. 18. DTA, TG and DTG curves for ----- $\text{Ga}_{0.5}\text{WS}_2$
and — $\text{Ga}_{0.5}\text{WSe}_2$ at the air access



Rys. 19. DTA, TG i DTG ----- $\text{In}_{0.5}\text{WS}_2$ i — $\text{In}_{0.5}\text{WSe}_2$ przy dostępie powietrza

Fig. 19. DTA, TG and DTG curves for ----- $\text{In}_{0.5}\text{WS}_2$ and — $\text{In}_{0.5}\text{WSe}_2$ at the air access

9.4. Analiza chemiczna otrzymanych interkalatów w postaci cienkich warstw

Otrzymane interkalaty w postaci cienkich warstw poddano klasycznej analizie chemicznej na mokro w celu stwierdzenia składu ilościowego oraz właściwości chemicznych.

Przeprowadzenie tych substancji do roztworu ciekłego sprawia wiele kłopotów, ponieważ nie rozpuszczają się one w powszechnie stosowanych kwasach ani zasadach na zimno i na gorąco. Jest to dobra prognoza na zastosowanie ich w urządzeniach elektronicznych z zastosowaniem elektrolitu ciekłego. Dopiero gotowanie cienkich warstw o masie około 0,05 g przez 6 godzin w stężonym kwasie azotowym prowadzi do powstania żółtego osadu kwasu wolframowego H_2WO_4 i przejście do roztworu jonów pozostałych pierwiastków. Powstały osad H_2WO_4 użyto do określenia zawartości wolframu, a roztwór do oznaczania ilościowego siarki i selenu. Zawartość interkalującego metalu określono za pomocą spektralnej analizy chemicznej spektrometrem do absorpcji atomowej IL 257. Po oznaczeniu ciężaru właściwego metodą piknometryczną w toluenie (tab. 1) określono rzeczywiste wzory chemiczne tych substancji jako $M_{0,5}WS_2(Se_2)$, gdzie M - Ga, In, Tl, Cu, Ti.

9.5. Rentgenowska analiza strukturalna

Badania dyfrakcyjne struktury przeprowadzono metodą proszkową Debay'a - Scherrera z zastosowaniem promieniowania $Cu K\alpha$ na dyfraktometrze typu Dron - 2,0 [35, 84].

Uzyskane dyfraktogramy użyto do określenia kątów odbłyску θ z dokładnością do $0,1^\circ$.

Dla określenia wskaźników Millera, intensywności prążków i grupy przestrzennej zastosowano komputerowy program

LAZY-PULVERIX przystosowany do obliczeń krystalograficznych [180, 181].

Czysty WS_2 i WSe_2 krystalizują w układzie heksagonalnym o strukturze warstwowej typu molibdenitu w grupie przestrzennej $P 6_3/mmc$ [125]. Można oczekiwać, że interkalacja tych kryształów (0,5 gramoatomu obcego pierwiastka na gramocząsteczkę WS_2 lub WSe_2) spowoduje przejście ich do grupy przestrzennej $P 6 2 2$ [40, 41].

Uzyskane substancje tworzą polikrystaliczne cienkie warstwy, których pojedyncze kryształy krystalizują w układzie heksagonalnym o budowie warstwowej.

Znając układ krystalograficzny i wskaźniki Millera odpowiadające odpowiednim kątom odbłyску θ obliczono stałe sieciowe a i c [139].

Wprowadzenie obcych atomów między warstwy powoduje rozciągnięcie stałej sieciowej "c" w stosunku do wartości występujących w czystym WS_2 i WSe_2 . Stałe sieciowe "a" wynoszące: dla siarczków $a = 316,0$ pm, a dla selenków 330,0 pm, nie ulegają zmianie.

W tab. 1 zawarto zestawienie stałych sieciowych i ciężarów właściwych, wyliczonych z danych krystalograficznych i ciężarów właściwych oznaczonych metodą piknometryczną z zastosowaniem toluenu jako cieczy porównawczej.

Ciężary właściwe nieco niższe w przypadku oznaczeń metodą piknometryczną wykazywałyby na zdefektowanie kryształów.

Zestawienie wyników rentgenowskiej analizy strukturalnej obliczonych z programu LAZY-PULVERIX i obserwowanych na dyfraktogramach zawierają tabele 2, 3, 4.

Tabela 1. Zestawienie wzorów chemicznych otrzymanych chalcogenidków, ciężarów właściwych, stałych sieciowych i innych danych krystalograficznych

Table 1. Juxtaposition of chemical formulae of the obtained chalcogenides of density, lattice contents and other crystallographic data

Wzór chem. związku	Stałe sieciowe		Ciężar wł. μ w [g/cm ³]		Układ krystal.	Grupa przestrzen- na
	a [pm]	c [pm]	μ_{rtg}	μ_{pik}		
WS ₂	316,0	1236,0	7,70	7,53	h e k s a g o n a l n y	P 6 ₃ /mmc
Ga _{0,5} WS ₂	316,0	1406,0	7,34	7,21		P 6 2 2
In _{0,5} WS ₂	316,0	1465,0	7,40	7,26		P 6 2 2
Tl _{0,5} WS ₂	316,0	1586,0	7,49	7,33		P 6 2 2
Cu _{0,5} WS ₂	316,0	1364,0	7,52	7,42		P 6 2 2
Ti _{0,5} WS ₂	316,0	1412,0	7,13	7,04		P 6 2 2
WSe ₂	330,0	1297,0	9,27	9,07		P 6 ₃ /mmc
Ga _{0,5} WSe ₂	330,0	1587,0	8,04	7,86		P 6 2 2
In _{0,5} WSe ₂	330,0	1616,0	8,19	8,03		P 6 2 2
Tl _{0,5} WSe ₂	330,0	1706,0	8,32	8,18		P 6 2 2
Cu _{0,5} WSe ₂	330,0	1528,0	8,31	8,13		P 6 2 2
Ti _{0,5} WSe	330,0	1590,0	7,89	7,75		P 6 2 2

Tabela 2. Odległości międzypłaszczyznowe, wskaźniki Millera i intensywności prążków badanych faz siarczkowych. $\lambda = 154.178$ pm. Układ heksagonalny

Table 2. Interplanar distances, Miller indices and striae intensities of sulphide phases investigated. $\lambda = 154.178$ pm; hexagonal system

WS ₂ a=316,0pm c=1236,0pm						Ga _{0,5} WS ₂ a=316,0pm c=1406,0pm					
		h	k	l	Intens. linii obs.			h	k	l	Intens. linii obs.
d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]				[%]	d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]				[%]
619,6	617,6	0	0	2	100	708,1	702,5	0	0	2	100
271,9	273,6	1	0	0	40	283,1	281,3	0	0	5	40
265,9	267,6	1	0	1	10	271,4	273,0	1	0	0	20
251,5	250,3	1	0	2	80	268,3	268,3	1	0	1	50
227,9	227,9	1	0	3	5	254,2	254,9	1	0	2	2
206,1	205,9	0	0	6	10	247,5	243,6	1	0	3	40
205,8	204,9	1	0	4	60	222,2	220,1	1	0	4	20
183,1	183,4	1	0	5	2	175,2	175,9	0	0	8	20
158,1	158,5	1	1	0	20	161,6	162,7	1	0	7	10
154,6	154,5	0	0	8	10	158,3	158,0	1	1	0	20
152,8	153,1	1	1	2	20	154,0	154,2	1	1	2	20
140,5	140,7	1	1	4	10	143,5	144,5	1	1	4	40
129,6	129,8	2	0	3	1	129,9	131,2	1	1	6	10
125,2	125,4	1	1	6	10	126,9	127,5	2	0	4	5
125,1	125,1	2	0	4	20	113,5	113,0	2	0	7	5
In _{0,5} WS ₂ a=316,0pm c=1465,0pm						Tl _{0,5} WS ₂ a=316,0pm c=1586,0pm					
		h	k	l	Intens. linii obs.			h	k	l	Intens. linii obs.
d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]				[%]	d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]				[%]
731,4	737,5	0	0	2	100	795,6	793,0	0	0	2	100
294,9	292,1	0	0	5	10	534,0	527,7	0	0	3	10
273,0	273,0	1	0	0	10	393,4	396,5	0	0	4	70
267,5	268,3	1	0	1	40	317,5	316,4	0	0	5	2
153,6	256,4	1	0	2	1	271,4	273,0	1	0	0	1
245,5	244,2	0	0	6	20	227,6	226,5	0	0	7	1
223,3	219,1	1	0	4	10	206,7	207,7	1	0	5	20
206,8	209,4	0	0	7	5	172,2	174,6	1	0	7	15
183,1	183,1	0	0	8	20	158,3	158,5	0	0	10	1
164,7	166,4	1	0	7	20	157,3	158,0	1	1	0	15
158,0	158,0	1	1	0	30	152,1	151,4	1	1	3	2
157,6	157,0	1	1	1	10	141,2	141,5	1	1	5	1
154,6	154,6	1	1	2	20	125,2	125,8	2	0	5	5
153,7	152,3	1	0	8	5	123,6	123,6	1	1	8	15
140,4	140,0	1	0	9	20	117,0	117,0	2	0	7	5

Tabela 3. Odległości międzypłaszczyznowe, wskaźniki Millera i intensywności prążków badanych faz selenkowych. $\lambda = 154.178$ pm. Układ heksagonalny

Table 3. Interplanar distances, Miller indices and striae intensities of selenide phases investigated. $\lambda = 154.178$ pm; hexagonal system

WSe ₂ a=330,0pm c=1297,0pm						Ga _{0,5} WSe ₂ a=330,0pm c=1587,0pm					
d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]	h	k	l	Intens. linii obs. [%]	d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]	h	k	l	Intens. linii obs. [%]
651,1	648,2	0	0	2	100	395,1	396,8	0	0	4	100
284,9	285,8	1	0	0	20	281,4	281,4	1	0	1	80
277,9	279,2	1	0	1	60	264,4	265,2	0	0	6	5
262,2	261,6	1	0	2	80	250,8	250,8	1	0	3	50
237,9	238,4	1	0	3	40	225,4	226,5	0	0	7	10
216,6	216,2	0	0	6	20	197,3	198,1	0	0	8	40
191,8	192,1	1	0	5	20	195,3	194,1	1	0	6	5
164,7	165,0	1	1	0	60	163,7	164,2	1	1	1	20
162,4	162,1	0	0	8	20	161,8	161,6	1	1	2	5
159,5	159,9	1	1	2	30	145,9	146,3	1	1	5	20
142,3	142,9	2	0	0	5	142,7	143,1	2	0	0	10
135,2	135,7	2	0	3	10	130,5	130,2	2	0	5	10
130,8	131,1	1	1	6	20	128,7	128,7	1	0	11	10
125,1	125,1	2	0	5	2	127,2	126,9	1	1	8	50
115,7	115,6	1	1	8	40	114,2	114,3	1	1	10	2
In _{0,5} WSe ₂ a=316,0pm c=1465,0pm						Tl _{0,5} WSe ₂ a=316,0pm c=1586,0pm					
d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]	h	k	l	Intens. linii obs. [%]	d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]	h	k	l	Intens. linii obs. [%]
285,7	286,7	1	0	0	40	283,9	284,9	0	0	6	20
266,7	269,8	1	0	2	20	237,9	237,9	1	0	4	40
249,5	252,2	1	0	3	100	217,1	219,1	1	0	5	90
215,1	214,1	1	0	5	80	213,2	213,2	0	0	8	80
201,4	202,3	0	0	8	70	191,0	189,5	0	0	9	2
179,9	179,7	0	0	9	2	164,5	164,7	1	1	0	100
164,7	164,7	1	1	0	90	162,3	162,1	1	1	2	30
162,1	161,6	1	1	2	10	159,3	158,5	1	1	3	10
135,1	134,7	2	0	4	10	149,0	148,4	1	1	5	10
130,8	130,8	2	0	5	20	135,2	135,4	2	0	4	5
127,9	127,8	1	1	8	90	130,8	130,5	1	1	8	90
124,5	124,4	0	0	13	5	127,5	127,2	1	0	12	5
115,4	115,4	1	1	10	5	124,7	124,4	1	1	9	5
104,3	104,4	1	1	12	60	107,2	107,2	2	1	2	10
93,7	93,8	2	0	13	2	104,6	104,7	2	1	4	5

Tabela 4. Odległości międzypłaszczyznowe, wskaźniki Millera i intensywności prążków badanych faz siarczkowych i selenkowych. $\lambda = 154.178$ pm. Układ heksagonalny

Table 4. Interplanar distances, Miller indices and striae intensities of sulphide and selenide phases investigated. $\lambda = 154.178$ pm; hexagonal system

Cu _{0,5} WS ₂ a=316,0pm c=1364,0pm						Ti _{0,5} WS ₂ a=316,0pm c=1412,0pm							
		h	k	l	Intens. linii obs.			h	k	l	Intens. linii obs.		
d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]					[%]	d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]					[%]
686,2	680,9	0	0	2	100	696,9	702,5	0	0	2	100		
272,3	273,0	1	0	0	40	284,9	283,1	0	0	5	20		
252,2	253,6	1	0	2	2	272,6	273,0	1	0	0	30		
228,1	227,6	0	0	6	20	267,2	268,3	1	0	1	60		
175,2	174,6	1	0	6	1	253,6	254,9	1	0	2	5		
158,3	158,5	1	0	7	20	216,6	216,1	1	0	4	30		
153,3	152,7	1	1	2	20	202,9	201,4	0	0	7	10		
143,7	143,7	1	1	4	60	157,9	158,0	1	1	0	40		
136,5	136,1	2	0	1	10	154,6	154,2	1	1	2	20		
130,9	131,1	2	0	3	10	148,4	148,4	1	0	8	10		
129,4	129,6	1	1	6	20	140,8	141,2	0	0	10	5		
124,2	124,1	0	0	11	2	135,9	136,1	2	0	2	1		
113,8	113,7	0	0	12	10	128,8	128,4	0	0	11	5		
104,9	104,9	1	0	12	5	124,1	124,4	1	1	7	10		
103,5	103,4	2	1	0	5	123,2	123,0	2	0	5	5		
Cu _{0,5} WSe ₂ a=330,0pm c=1528,0pm						Ti _{0,5} WSe ₂ a=330,0pm c=1590,0pm							
		h	k	l	Intens. linii obs.			h	k	l	Intens. linii obs.		
d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]					[%]	d _{obs.} [pm]	d _{obl.} [pm]					[%]
286,3	286,4	1	0	0	90	285,8	286,7	1	0	0	80		
267,6	268,3	1	0	2	10	268,3	268,3	1	0	2	100		
217,1	218,1	0	0	7	20	226,5	227,6	0	0	7	30		
190,7	191,0	0	0	8	80	213,2	212,2	1	0	5	50		
165,0	164,7	1	1	0	100	165,0	164,7	1	1	0	90		
161,0	161,0	1	1	2	5	161,3	161,6	1	1	2	5		
158,8	159,0	1	0	8	30	146,7	146,3	1	1	5	20		
134,9	134,7	1	0	10	0	143,5	143,1	2	0	0	10		
131,2	131,5	1	1	7	20	130,4	130,2	2	0	5	10		
127,1	127,2	0	0	12	20	126,8	126,9	1	1	8	80		
124,5	124,7	2	0	6	0	115,9	116,1	2	0	8	10		
107,8	107,7	2	1	1	10	107,7	107,7	2	1	1	10		
107,2	106,9	2	1	2	0	107,1	106,9	2	1	2	0		
104,3	104,4	2	0	10	0	104,1	104,2	2	1	4	80		
93,5	93,7	3	0	3	10	99,5	99,3	1	0	15	5		

10. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE

10.1. Wprowadzenie

Wprowadzenie obcych atomów w przestrzenie międzywarstwowe sieci krystalicznej (interkalacja) powoduje również zmianę właściwości elektrycznych materiału (przewodnictwo właściwe, szerokość przerwy energetycznej i inne).

Na wielkość zmian właściwości elektrycznych istotny wpływ powinny mieć potencjały jonizacyjne atomów użytych do interkalacji. Pierwsze potencjały jonizacyjne dla tych atomów, wyrażone w elektronowoltach eV, wynoszą: Ga = 6,0, In = 5,8, Tl = 6,1, Cu = 7,7, Ti = 6,9 [93].

Do pomiaru przewodnictwa właściwego otrzymanych polikrystalicznych cienkich warstw, spośród wielu metod, wybrano zmodyfikowaną metodę czterosondową Van der Pauwa [89, 92, 173].

Wyższość tej metody nad innymi polega na tym, że nie wymaga ona przygotowania specjalnych kontaktów omowych do badania materiałów i pozwala na stosowanie bardzo małych prądów w czasie pomiarów. Pomiar można wykonać w szerokim zakresie temperatur, a więc jest możliwa do zastosowania przy określeniu zależności oporu właściwego od temperatury. Ponadto, pozwala na pomiary oporu właściwego próbek o różnych kształtach i wymiarach, mających jedną powierzchnię płaską.

Pomiar przewodnictwa właściwego wykonano w zakresie temperatur od 83 do 500 K z wykorzystaniem ciekłego azotu.

10.2. Statystyczne opracowanie wyników badań

W badaniach rozpoznawczych ustalono, że zależność przewodnictwa właściwego δ od odwrotności temperatury absolutnej $\frac{1}{T}$ opisuje funkcja wykładnicza. Wyróżniono trzy przedziały zmienności temperatury, w których obowiązuje różna postać wykładnika.

Model matematyczny $\delta = \delta\left(\frac{1}{T}\right)$ badanego obiektu zapisujemy więc w postaci:

$$\delta = \begin{cases} e^{a_1 + a_2 \cdot \frac{1}{T}} & , \text{ jeżeli } \frac{1}{T} \cdot 10^{-3} \in [P_1, P_2) \\ e^{a_3 + a_4 \cdot \frac{1}{T} + a_5 \cdot \frac{1}{T^2}} & , \text{ jeżeli } \frac{1}{T} \cdot 10^{-3} \in [P_2, P_3) \\ e^{a_6 + a_7 \cdot \frac{1}{T}} & , \text{ jeżeli } \frac{1}{T} \cdot 10^{-3} \in [P_3, P_4) \end{cases} \quad (1)$$

W celu określenia współczynników a_1, \dots, a_7 w modelu (1) przeprowadzono badania identyfikacyjne zgodnie z pięciopoziomowym planem rotalnym [98, 99].

Ustalono trzykrotną powtarzalność badań dla każdego punktu planu [8].

Wyniki eksperymentu opracowano statystycznie wykorzystując program komputerowy [91].

Algorytm obliczeń jest następujący:

1. Określenie postaci funkcji regresji (1)

W tym celu:

- przeprowadzono eliminację wyników pomiarów obarczonych błędem grubym za pomocą statystyk b_6^+ i b_6^- [182],
- sprawdzono jednorodność wariancji dla poszczególnych punktów planu badań, za pomocą testu Cochran,

- c) obliczono współczynniki a_1, \dots, a_7 w funkcji (1) minimalizując sumę kwadratów błędów,
- d) sprawdzono istotność każdego współczynnika w funkcji regresji (1) za pomocą testu t-Studenta. Jeżeli wpływ badanego współczynnika jest nieistotny, wówczas zawierający go składnik można pominąć, upraszczając postać funkcji regresji.
2. Ustalenie stopnia dopasowania otrzymanej funkcji do wyników pomiarów (obiektu rzeczywistego).
Miarą stopnia dopasowania opracowanego modelu matematycznego (funkcji regresji) do wyników eksperymentu jest współczynnik korelacji R.
Badanie istotności współczynnika R polega na sprawdzeniu hipotezy o prawdziwych współczynnikach funkcji regresji. Hipotezę tę sprawdza się wykorzystując test F-Snedecora, oparty na analizie wariancji w równaniu regresji.
3. Ustalenie adekwatności modelu.
Adekwatność modelu matematycznego do obiektu sprawdza się testem F-Fischera, stosunku wariancji adekwatności do wariancji charakteryzującej błąd doświadczenia.
4. Określenie przedziału ufności funkcji regresji.
Przedział ten zależy od wielkości wejścia i wynosi:

$$\delta = \hat{\delta} \pm t_{kr} s(\hat{\delta}) \quad , \quad (2)$$

gdzie:

t_{kr} - wielkość odczytana z tablic statystycznych rozkładu t-Studenta [176] np. dla poziomu istotności α i stopni swobody $f = N - m$, przy czym N jest liczbą punktów planu eksperymentu, zaś m jest liczbą wyrazów równania regresji łącznie z wyrazem wolnym. W rozważanym przypadku $\alpha = 0,05$, $N = 7$, $m = 3$, zatem $t_{kr}(0,05; 4) = 2,7764$

$S^2(\hat{\delta})$ - wariancja prognozowanej wartości funkcji regresji.
Wariancję $S^2(\hat{\delta})$ zapowiadanej funkcji regresji można określić na podstawie wzoru:

$$S^2(\hat{\delta}) = S^2(\bar{\delta} - \hat{\delta}) [u^T(U^T U)^{-1} u] , \quad (3)$$

gdzie: $S^2(\bar{\delta} - \hat{\delta})$ jest wariancją uogólnioną wariancji odpowiadających poszczególnym punktom planu, u jest wektorem wartości argumentów $\frac{1}{T}$, U jest macierzą planu eksperymentu, znak "-" oznacza wielkość średnią, znak "^" oznacza wielkość aproksymowaną, znak T oznacza transpozycję macierzy lub wektora. W rozważanym przypadku otrzymamy:

$$S^2(\hat{\delta}) = S^2(\bar{\delta} - \hat{\delta}) \cdot (0,375 \cdot 4^4 - 0,310 \cdot 4^2 + 0,321) . \quad (4)$$

Ostatecznie otrzymano następującą postać modelu:

$$\hat{\delta} = \begin{cases} e^{a_1 + a_2 \cdot \frac{1}{T}} \pm 2,7764 \cdot S^{(1)}(\bar{\delta} - \hat{\delta}) \cdot \sqrt{0,375U_1^4 - 0,310U_1^2 + 0,321} , \\ \text{jeśli } \frac{1}{T} \cdot 10^{-3} \in [P_1, P_2) \\ e^{a_3 + a_4 \cdot \frac{1}{T} + a_5 \cdot \frac{1}{T^2}} \pm 2,7764 \cdot S^{(2)}(\bar{\delta} - \hat{\delta}) \cdot \sqrt{0,375U_2^4 - 0,310U_2^2 + 0,321} , \\ \text{jeśli } \frac{1}{T} \cdot 10^{-3} \in [P_2, P_3) \\ e^{a_6 + a_7 \cdot \frac{1}{T}} \pm 2,7764 \cdot S^{(3)}(\bar{\delta} - \hat{\delta}) \cdot \sqrt{0,375U_3^4 - 0,310U_3^2 + 0,321} , \\ \text{jeśli } \frac{1}{T} \cdot 10^{-3} \in [P_3, P_4] \end{cases} \quad (5)$$

gdzie U_1 , U_2 , U_3 są zmiennymi kodowanymi zdefiniowanymi wzorami:

$$\begin{aligned}
 U_1 &= \frac{\frac{1}{T} - U_1^0}{\Delta U_1}, & U_1^0 &= \frac{P_1 + P_2}{2}, & \Delta U_1 &= \frac{P_2 - P_1}{2,378} \\
 U_2 &= \frac{\frac{1}{T} - U_2^0}{\Delta U_2}, & U_2^0 &= \frac{P_2 + P_3}{2}, & \Delta U_2 &= \frac{P_3 - P_2}{2,378} \\
 U_3 &= \frac{\frac{1}{T} - U_3^0}{\Delta U_3}, & U_3^0 &= \frac{P_3 + P_4}{2}, & \Delta U_3 &= \frac{P_4 - P_3}{2,378}
 \end{aligned} \tag{6}$$

przy czym ΔU_1 , ΔU_2 , ΔU_3 są wartościami bezwzględnymi wzdłuż osi $\frac{1}{T}$ w skali naturalnej, U_1^0 , U_2^0 , U_3^0 są punktami centralnymi.

Wartości współczynników a_1, \dots, a_7 , wariancje $S^{(1)}(\bar{\delta} - \hat{\delta})$, $S^{(2)}(\bar{\delta} - \hat{\delta})$, $S^{(3)}(\bar{\delta} - \hat{\delta})$, zapowiadanych wartości funkcji, współczynniki korelacji i przedziały P_1, \dots, P_4 zmienności argumentu $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$ występujące w równaniu (5) dla badanych substancji zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Zestawienie współczynników a_1, \dots, a_7 , przedziałów P_1, \dots, P_4 zmienności odwrotności temperatury $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$ i współczynników korelacji R_1, \dots, R_3

Table 5. Juxtaposition of coefficients a_1, \dots, a_7 , intervals P_1, \dots, P_4 of variability of reciprocal temperatur $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$ and correlation coefficients R_1, \dots, R_3

Związek chemiczny	WSPÓŁCZYNNIKI							Przedziały zmienności $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$				Współczynniki korelacji		
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	P_1	P_2	P_3	P_4	R_1	R_2	R_3
WS_2	7,6470	-3,4666	5,3528	-3,8599	0,2417	0	0	2,0	4,0	7,5	-	0,9987	0,9942	-
$In_{0,5}WS_2$	6,7299	-3,0061	5,8247	-3,6120	0,4345	0,1343	-0,4582	2,0	2,3	3,9	12,0	0,9978	0,9982	0,9993
$Ga_{0,5}WS_2$	6,7914	-3,0312	4,5945	-2,8412	0,3022	-0,0844	-0,4624	2,0	2,4	4,0	12,0	0,9854	0,9848	0,9926
$Tl_{0,5}WS_2$	7,2409	-3,2615	4,5172	-2,9649	0,3171	-0,4770	-0,4477	2,0	2,5	4,0	12,0	0,9979	0,9896	0,9978
$Ti_{0,5}WS_2$	7,4145	-3,3503	5,1172	-3,3930	0,3562	-0,7965	-0,4857	2,0	2,6	4,3	12,0	0,9878	0,9912	0,9897
$Cu_{0,5}WS_2$	7,4539	-3,3719	5,5466	-3,7649	0,3836	-1,5680	-0,4600	2,0	2,8	4,4	12,0	0,9988	0,9886	0,9896
WSe_2	8,2568	-3,3569	2,8164	-2,4001	0,1123	0	0	2,0	3,9	10,8	-	0,9847	0,9970	-
$In_{0,5}WSe_2$	7,8962	-3,1881	4,0574	-2,0811	0,2360	0,8037	-0,3263	2,0	2,3	3,9	12,0	0,9943	0,9897	0,9975
$Ga_{0,5}WSe_2$	7,7853	-3,1116	3,7445	-2,0887	0,2373	0,4740	0,3244	2,0	2,5	3,9	12,0	0,9985	0,9897	0,9834
$Tl_{0,5}WSe_2$	7,8455	-3,1571	2,2039	-1,3020	0,1210	0,1995	-0,3163	2,0	2,6	4,2	12,0	0,9948	0,9955	0,9566
$Ti_{0,5}WSe_2$	8,1218	-3,2894	4,2204	-2,6741	0,3072	-0,2812	-0,3196	2,0	2,7	4,0	12,0	0,9842	0,9527	0,9912
$Cu_{0,5}WSe_2$	8,0015	-3,2236	3,2006	-2,2677	0,2412	-0,6171	-0,3425	2,0	2,9	4,3	12,0	0,9744	0,9665	0,9936

10.3. Analiza wyników badań

Uzyskane wyniki i otrzymane z komputera wykresy zależności przewodnictwa właściwego od odwrotności temperatury w układzie logarytmicznym (rys. 20, 21) wskazują na półprzewodnikowy charakter zmian przewodnictwa właściwego. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie przewodnictwo właściwe, a zmiana tego przewodnictwa od temperatury jest bardziej wyraźna dla czystego WS_2 i WSe_2 niż dla tych związków z obcymi atomami w przestrzeniach międzywarstwowych. Interkalowanie WS_2 i WSe_2 obcymi atomami powoduje wzrost przewodnictwa właściwego.

Ze wzrostem temperatury przewodnictwo uzyskanych interkalatów w obszarze przewodnictwa samoistnego upodabnia się do przewodnictwa WS_2 i WSe_2 .

Największy wzrost przewodnictwa właściwego spośród użytych do interkalacji pierwiastków powoduje ind, a najmniejszy miedź (rys. 20, 21, tab. 6).

Konsekwencją interkalacji omawianych chalcogenidków jest wprowadzenie poziomów domieszkowych do pasma zabronionego. Dla czystego p- WS_2 w postaci polikrystalicznej cienkiej warstwy przerwa energetyczna $E_g = 1,1944$ eV, a dla uzyskanych interkalatów energia aktywacji poziomów domieszkowych E_d wynosi odpowiednio od 0,1542 eV do 0,1674 eV. Dla czystego p- WSe_2 w postaci polikrystalicznej cienkiej warstwy $E_g = 1,1566$ eV, a po interkalacji E_d w obszarze domieszkowym wynosi odpowiednio od 0,1090 eV do 0,1180 eV.

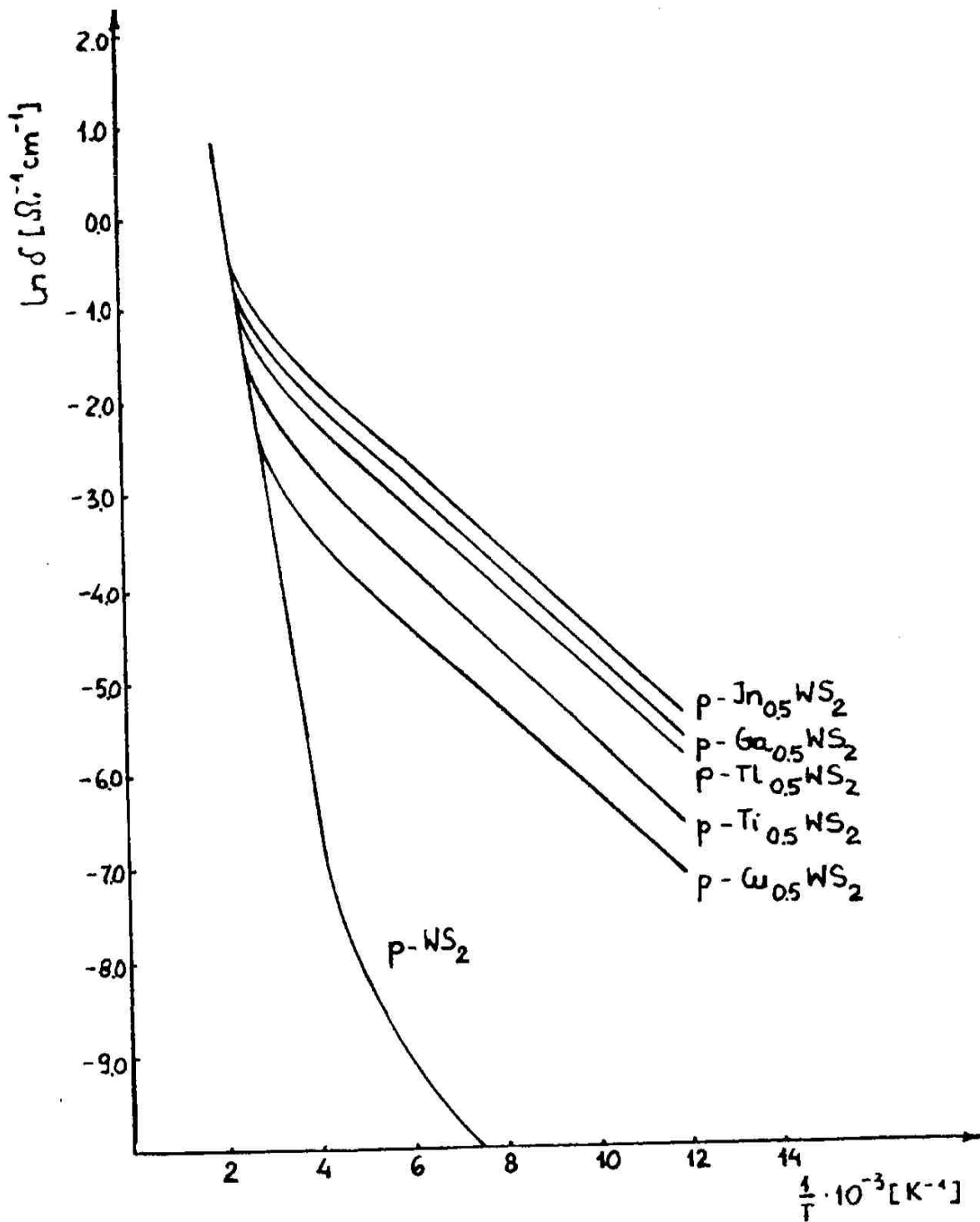
Nachylenie prostych na wykresie (rys. 20, 21) w obszarze przewodnictwa domieszkowego jest dla poszczególnych interkalatów półprzewodnikowych niemal jednakowe, co powoduje, że są one prawie równoległe. Atomy interkalujące posiadają różne struktury elektronowe i trudno jest wytłumaczyć równoległość tych prostych, a tym samym

podobieństwo energii aktywacji poziomów domieszkowych, biorąc pod uwagę tylko atomy interkalujące. Interkalacja powoduje również wprowadzenie pewnej ilości domieszek, nawet przy stosowaniu odczynników chemicznych o wysokim stopniu czystości i doskonałych technologii. Aktywność tych domieszek może w istotny sposób wpływać na właściwości elektryczne półprzewodnika utrudniając jego dokładny opis. Zestawienie uzyskanych wyników przedstawia tabela 6.

Tabela 6. Opór właściwy i przewodnictwo właściwe w temperaturze pokojowej oraz przerwa energetyczna chalcogenidków wolframu interkalowanych obcymi atomami w postaci polikrystalicznych cienkich warstw

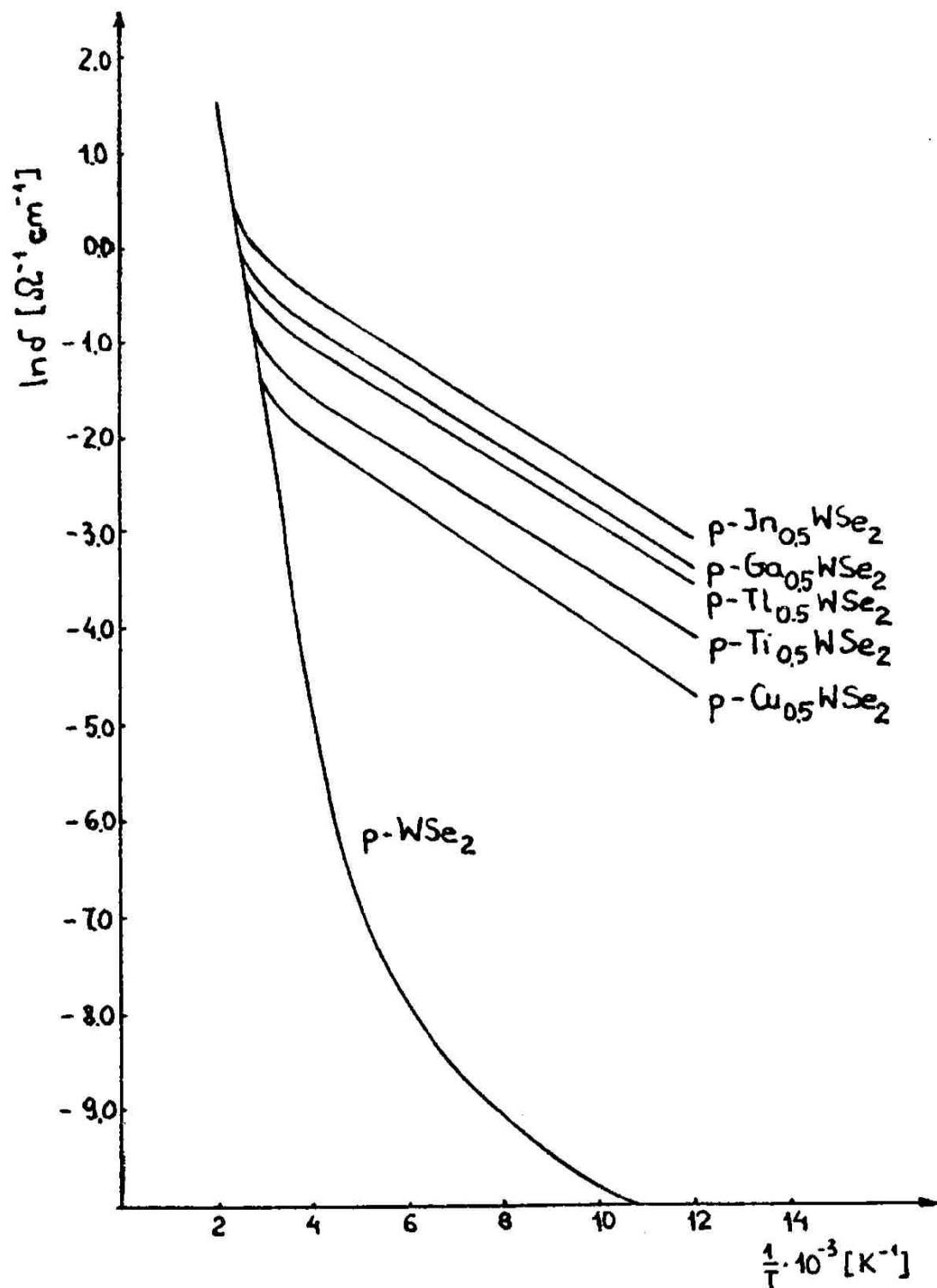
Table 6. Specific resistance and conductivity at room temperature and energetic gap of tungsten chalcogenides intercalated with strange atoms in the form of polycrystalline thin layers

Związek chemiczny	Opór właściwy [Ω cm]	Przewodnictwo właściwe [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	E_g Szerokość przerwy energetycznej eV	E_d Energia aktywacji poziomów domieszkowych eV
p- WS_2	60,5341	0,0165	1,1944	-
p- $\text{Ga}_{0,5}\text{WS}_2$	5,5081	0,1815	1,0446	0,1594
p- $\text{In}_{0,5}\text{WS}_2$	4,0551	0,2466	1,0358	0,1578
p- $\text{Tl}_{0,5}\text{WS}_2$	6,8234	0,1465	1,1238	0,1542
p- $\text{Ti}_{0,5}\text{WS}_2$	10,2802	0,0973	1,1544	0,1674
p- $\text{Cu}_{0,5}\text{WS}_2$	16,3305	0,0612	1,1618	0,1584
p- WSe_2	28,5759	0,0349	1,1566	-
p- $\text{Ga}_{0,5}\text{WSe}_2$	1,7219	0,5808	1,0722	0,1118
p- $\text{In}_{0,5}\text{WSe}_2$	1,4060	0,7112	1,0986	0,1124
p- $\text{Tl}_{0,5}\text{WSe}_2$	2,4210	0,4130	1,0878	0,1090
p- $\text{Ti}_{0,5}\text{WSe}_2$	3,8994	0,2564	1,1334	0,1102
p- $\text{Cu}_{0,5}\text{WSe}_2$	6,0813	0,1644	1,1108	0,1180



Rys. 20. Zależność przewodnictwa właściwego od temperatury w układzie logarytmicznym dla dwusiarczku wolframu i jego interkalatów w postaci polikrystalicznych cienkich warstw

Fig. 20. Relationship of conductivity on temperature in the logarithmic system for tungsten disulphide and for its intercalates in the form thin polycrystalline layers



Rys. 21. Zależność przewodnictwa właściwego od temperatury w układzie logarytmicznym dla dwuselenku wolframu i jego interkalatów w postaci polikrystalicznych cienkich warstw

Fig. 21. Relationship of conductivity on temperature in the logarithmic system for tungsten diselenide and for its intercalates in the form thin polycrystalline layers

Wzrost przewodnictwa właściwego zależy od potencjału jonizacyjnego użytych do interkalacji atomów. Dla badanych w niniejszej pracy interkalatów wzrost przewodnictwa właściwego jest tym wyższy im niższy jest potencjał jonizacyjny interkalującego atomu - tab. 7.

Tabela 7. Potencjał jonizacyjny interkalujących atomów, przewodnictwo właściwe uzyskanych interkalatów i wielkości uzyskiwanych fotoprądów przy napięciu 1V

Table 7. Ionizing potential of intercalating atoms, conductivity of the intercalates obtained and the magnitudes of photocurrents obtained at voltage 1V

Atomy interkalujące	I potencjały jonizacyjne [eV]	Przewod. właściwe interkalatów $M_{0,5}WS_2$ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	Przewod. właściwe interkalatów $M_{0,5}WSe_2$ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	Fotoprądy dla interkalatów $M_{0,5}WS_2$ [$mAcm^{-2}$]	Fotoprądy dla interkalatów $M_{0,5}WSe_2$ [$mAcm^{-2}$]
In	5,8	0,2466	0,7112	24,3	30,2
Ga	6,0	0,1815	0,5808	21,6	24,4
Tl	6,1	0,1465	0,4130	19,0	20,4
Ti	6,9	0,0973	0,2564	16,1	19,3
Cu	7,7	0,0612	0,1644	14,5	18,1

Równolegle z pomiarem przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury wykonano pomiar efektu Halla stosując pole magnetyczne o indukcji magnetycznej 800 mT. Uzyskane dodatnie wartości stałej Halla wskazują na akceptorowy typ przewodnictwa dla wszystkich badanych związków [89, 170].

Występowanie przewodnictwa typu p w tych związkach zostało potwierdzone po wykonaniu pomiarów znaku siły termoelektrycznej metodą Seebecka [14, 89, 161].

11. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE

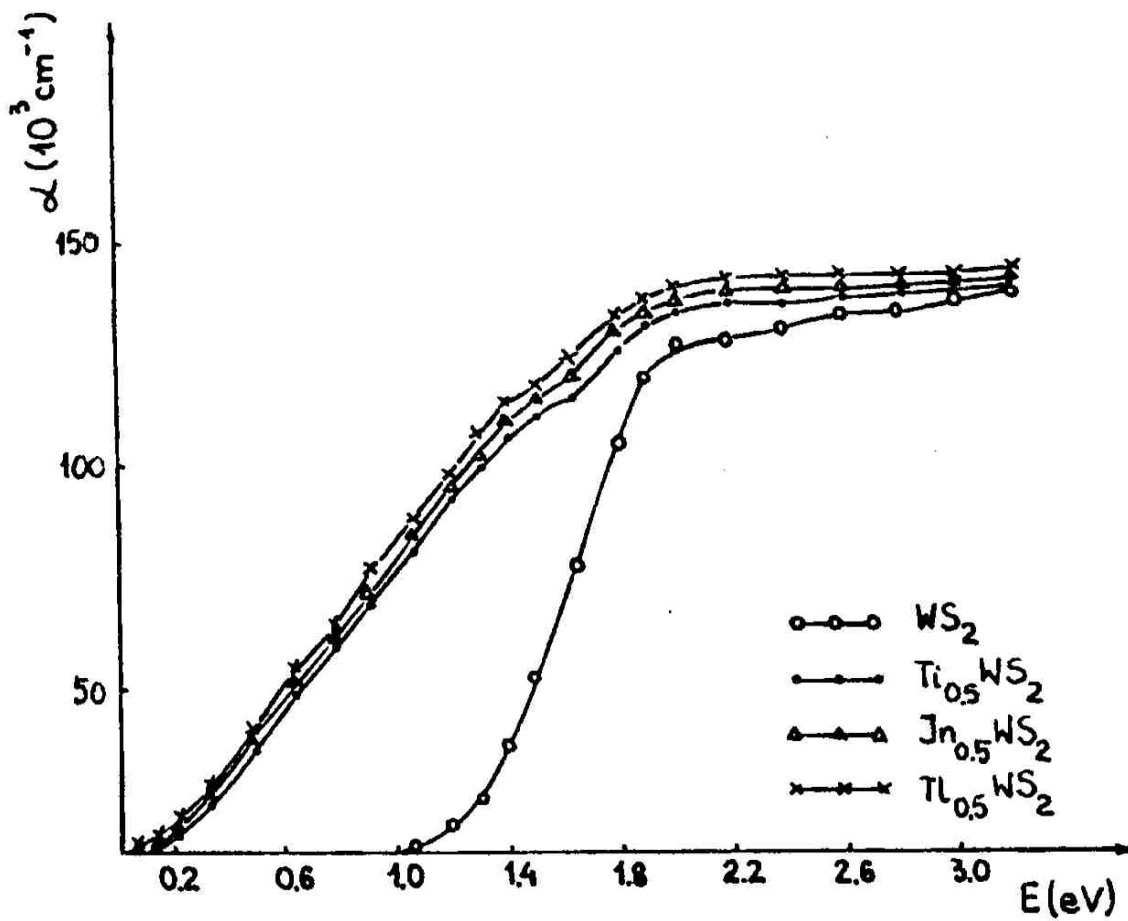
Prezentowane w pracy chalcogenidki poddano badaniom absorpcji optycznej w zakresie promieniowania widzialnego oraz podczerwieni.

Do pomiarów użyto drobno sproszkowanych chalcogenidków wymieszanych z bromkiem potasowym KBr w stosunku wagowym 1:5, sprasowanych w tabletki o średnicy 10 mm i grubości 1 mm. Pomiar absorpcji w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni wykonano spektrofotometrem VSU-2P Carl Zeiss Jena, a dla fal z zakresu średniej podczerwieni spektrometrem typu SPECORD M80 firmy Carl Zeiss. Temperatura pomiaru wynosiła 21°C.

Uzyskane wyniki oraz sporządzone wykresy zależności współczynnika absorpcji α od energii fotonów $h\nu$ (rys. 22, 23) wykazują liniowy przebieg $\alpha = f(h\nu)$ w obszarze absorpcji.

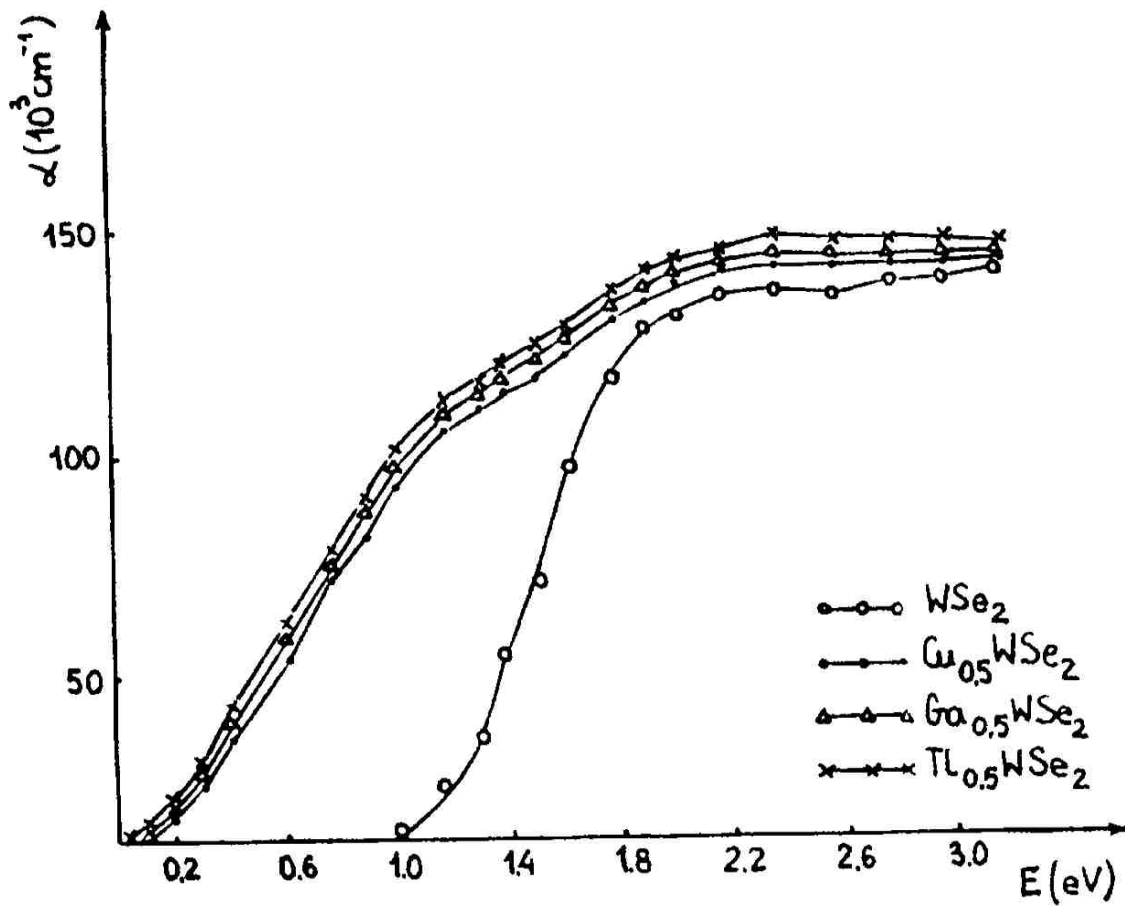
Wykresy przedstawione na rys. 22, 23 pozwalają określić optyczne szerokości pasma zabronionego, które tylko nieznacznie przekraczają wartość przerw energetycznych wyznaczonych metodą termiczno-elektryczną.

Nie obserwujemy w obszarze krawędzi absorpcji zwiększenia współczynnika absorpcji spowodowanego zawartością domieszek. Wskazuje to na to, że mamy do czynienia z międzypasmowymi przejściami prostymi. Wprowadzone w przestrzenie międzywarstwowe atomy w temperaturze pokojowej nie zachowują się jak domieszki, lecz tworzą z WS_2 i WSe_2 nowe materiały o swoistej pasmowej strukturze stanów energetycznych elektronów w kryształach tych półprzewodników.



Rys. 22. Zależność współczynnika absorpcji od energii fotonów dla dwusiarczku wolframu i jego interkalatów

Fig. 22. Relationship of absorption coefficient on the photon energy for tungsten disulphide and its intercalates



Rys. 23. Zależność współczynnika absorpcji od energii fotonów dla dwuselenku wolframu i jego interkalatów

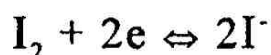
Fig. 23. Relationship of absorption coefficient on the photon energy for tungsten diselenide and its intercalates

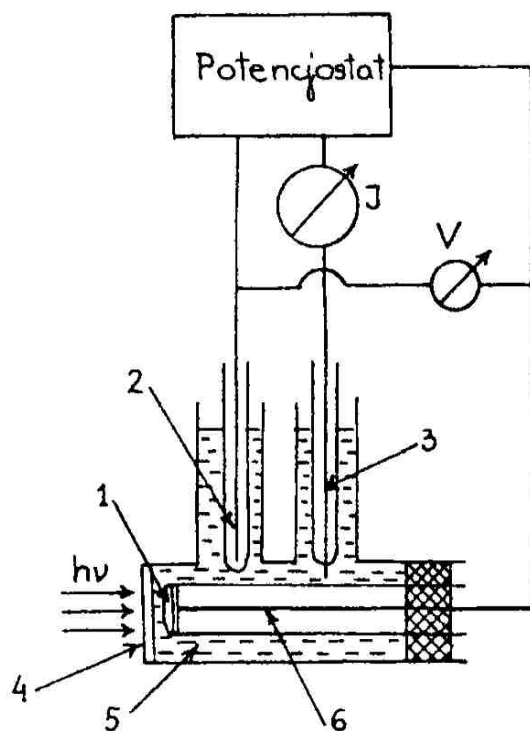
12. WŁAŚCIWOŚCI FOTOELEKTRYCZNE

Otrzymane półprzewodniki w postaci polikrystalicznych cienkich warstw poddano badaniom fotoelektrycznym celem określenia ich przydatności na fotoelektrody do ogniw fotoelektrochemicznych. W tym celu sporządzono układ do pomiaru fotoprądów z zastosowaniem standardowej metody potencjostatycznej trzech elektrod: fotoelektrody, grafitowej przeciwelektrody i elektrody kalomelowej jako elektrody porównawczej [145, 164].

Jedną powierzchnię cienkowarstwowej fotoelektrody połączono z układem pomiarowym przewodem miedzianym przymocowanym za pomocą przewodzącej pasty srebrowej. Powierzchnia przeciwna połączona została elektrycznie do układu pomiarowego przez bezpośredni kontakt z elektrolitem w postaci 0,1 M roztworu wodnego KI/I₂. Złącze fotoelektroda/roztwór naświetlono białym światłem przez kwarcowe okienko za pomocą lampy wolframowo-jodowej o natężeniu napromieniowania świetlnego 80 mW/cm². Zbudowany układ pomiarowy stanowi fotoelektrochemiczne ogniwo pomiarowe, które przedstawia rys. 24.

Odczytu wartości uzyskanych fotoprądów dokonywano zawsze po ustabilizowaniu się fotoogniwa (po 5 sekundach naświetlania). Ogniwo to jest ogniwnem odwracalnym. W czasie naświetlania generowane w fotoelektrodzie elektrony redukują jod do jodku I⁻, natomiast w ciemności zachodzi proces odwrotny, jony jodkowe utleniają się do wolnego jodu:





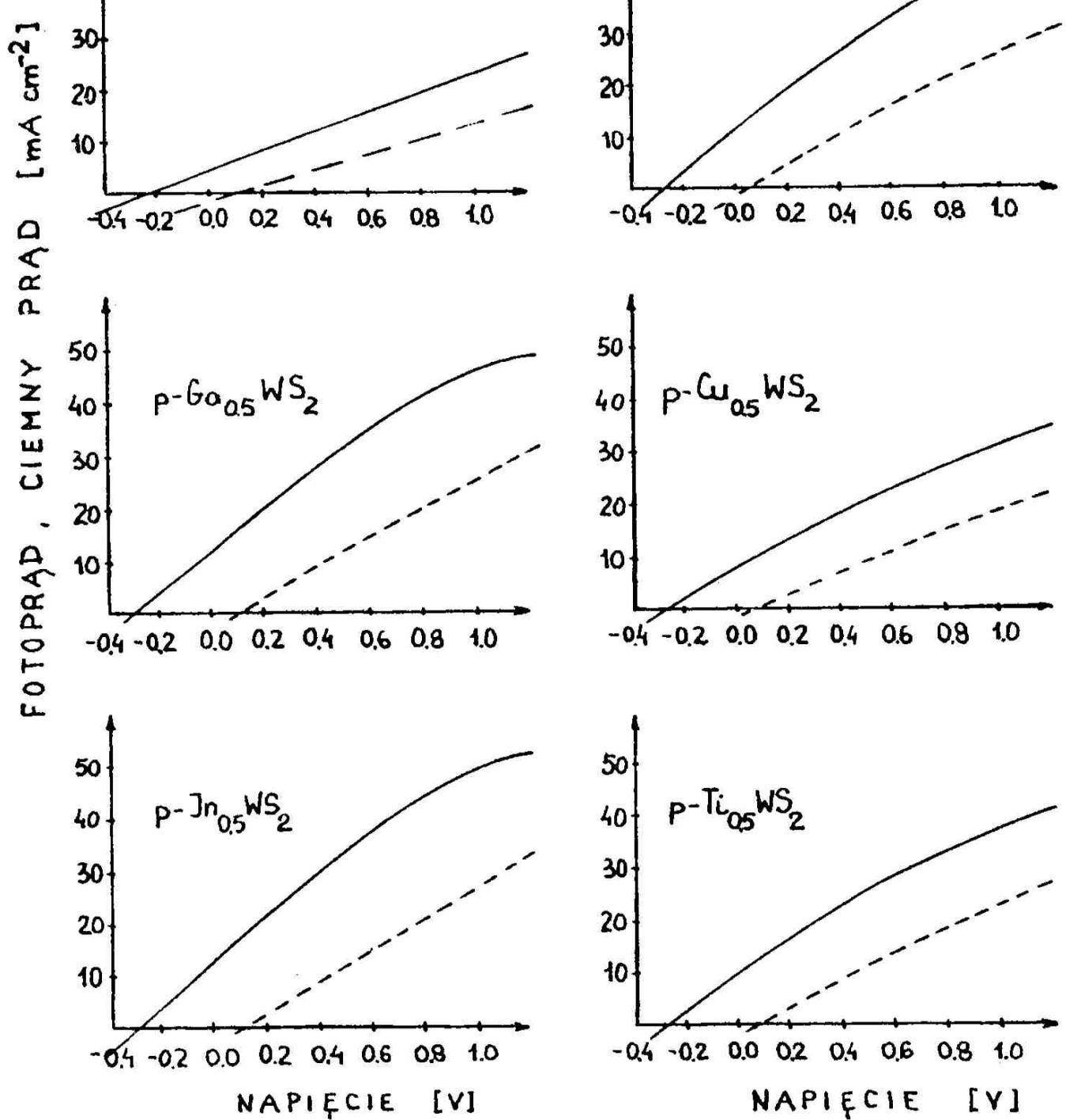
Rys. 24. Schemat układu do pomiaru fotoprądów:

- 1 - cienkowarstwowa fotoelektroda,
- 2 - kalomelowa elektroda odniesienia,
- 3 - kontrelektroda grafitowa,
- 4 - okienko kwarcowe,
- 5 - roztwór 0,1 M I_2 w KI,
- 6 - miedziany przewód

Fig. 24. System schematic to measure photocurrents:

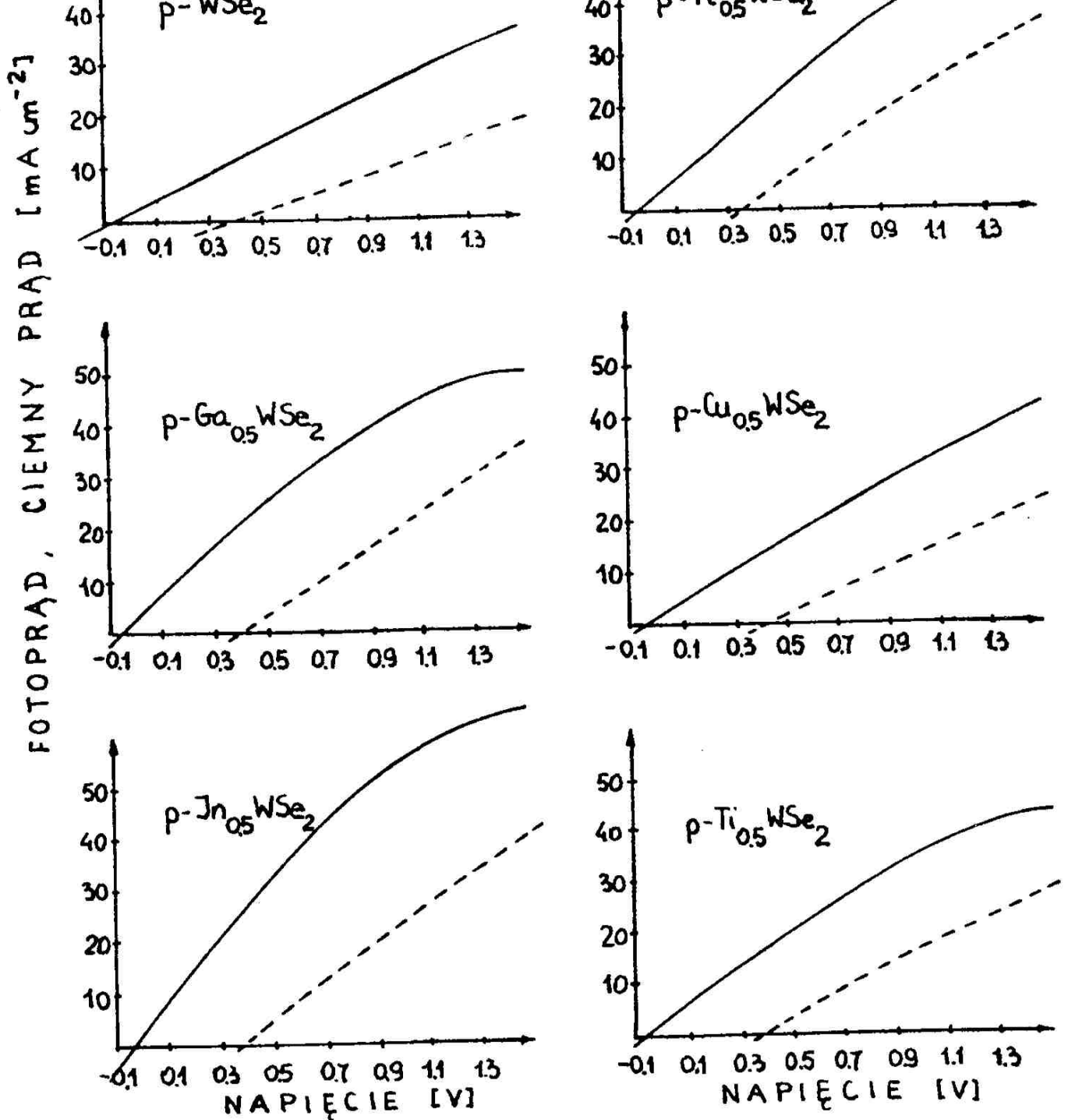
- 1 - thin-layer photoelectrode,
- 2 - calomel reference electrode,
- 3 - graphite counter electrode,
- 4 - quartz window,
- 5 - solution of 0.1 M I_2 in KI,
- 6 - copper conductor

Charakterystyki prądowo-napięciowe uwzględniające wielkość fotoprądu i ciemnego prądu w zależności od zastosowanych fotoelektrod przedstawia rys. 25, 26.



Rys. 25. Charakterystyka fotoprądu i ciemnego prądu w funkcji napięcia dla p-M_{0.5}WS₂ w elektrolicie I⁻/I₂, M - Ga, In, Tl, Cu, Ti, — fotoprąd, ---- ciemny prąd. Oświetlenie światłem białym 80 mW/cm² za pomocą lampy wolframo-jodowej

Fig. 25. Characteristics of photocurrent and dark current versus voltage for p-M_{0.5}WS₂ in the electrolyte I⁻/I₂, M - Ga, In, Tl, Cu, Ti, — photocurrent, ---- dark current. Illumination with white light of 80 mw/cm² by means of tungsten-iodine lamp



Rys. 26. Charakterystyka fotoprądu i ciemnego prądu w funkcji napięcia dla $p\text{-M}_{0.5}\text{WSe}_2$ w elektrolicie I/I_2 , M - Ga, In, Tl, Cu, Ti. Oświetlenie światłem białym $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$;
 — fotoprąd, ---- ciemny prąd

Fig. 26. Characteristics of photocurrent and dark current versus voltage for $p\text{-M}_{0.5}\text{WSe}_2$ in the electrolyte I/I_2 , M - Ga, In, Tl, Cu, Ti. Illumination with white light of $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$;
 — photocurrent, ---- dark current

Oświetlając złącze półprzewodnikowa fotoelektroda/elektrolit fotoogniwa pomiarowego największe fotoprądy dochodzące do 30 mA/cm^2 uzyskano dla $\text{p-In}_{0,5}\text{WSe}_2$ - rys. 27.

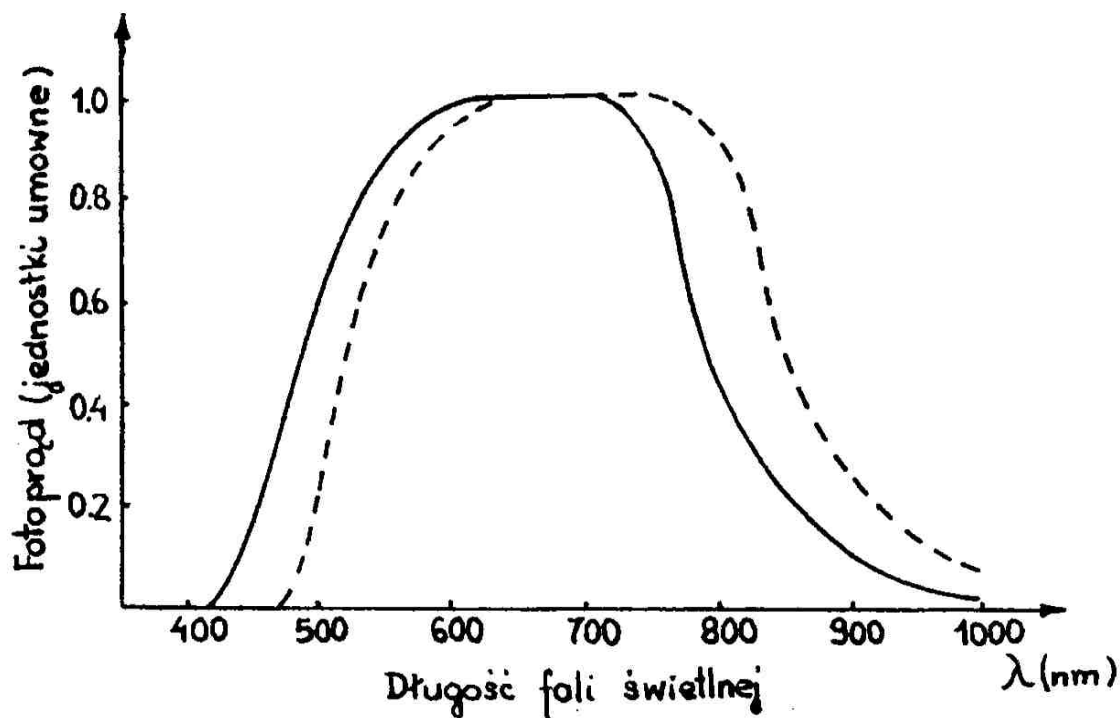
Wszystkie fotoelektrody wykonane z cienkowarstwowego siarczku i selenku wolframowego interkalowane Ga, In, Tl, Ti lub Cu dają większe fotoprądy niż czysty WS_2 i WSe_2 .

Największe fotoprądy uzyskały dwuchalkogenidki wolframu interkalowane atomami o niższych pierwszych potencjałach jonizacyjnych. Atomy o większych pierwszych potencjałach jonizacyjnych wpływają w mniejszym stopniu na zwiększenie fotoprądu - tab. 7.

Uzyskane fotoprądy są wyższe od fotoprądów uzyskanych przez Hofmanna i Lawrenz'a w fotoogniwach podobnego typu z zastosowaniem fotoelektrody MoSe_2 [73].

Przeprowadzono badania zależności wielkości uzyskanego fotoprądu od długości fali świetlnej użytej do oświetlania fotoogniwa pomiarowego. Do badań użyto układu pomiarowego przedstawionego na rys. 24 oraz źródła światła o regulowanej długości fali pochodzącego ze spektrofotometru VSU - 2P Carl Zeiss Jena. Najlepsze efekty uzyskano przy naświetlaniu falą świetlną o długości $620 \div 720 \text{ nm}$ dla badanych siarczków i $630 \div 760 \text{ nm}$ dla selenków - rys. 27. Sporządzony wykres jest zredukowany do jednakowej maksymalnej wartości fotoprądu.

W omawianym fotoogniwie pomiarowym kontrelektrodę grafitową można zastąpić kontrelektrodą platynową bez widocznej zmiany wyników. Jako ciekłego elektrolitu można użyć również innych związków chemicznych jak K_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$. Największe fotoprądy uzyskano jednak stosując jako elektrolit $\text{I}_2/\text{KI}/\text{H}_2\text{O}$ [72].



Rys. 27. Zależność powstającego fotoprądu od długości fali świetlnej użytej do oświetlenia fotoogniwa pomiarowego $p\text{-M}_{0,5}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ /elektrolit I_2 w KI/grafit;
 — siarczki, ----- selenki

Fig. 27. Relationship of generated photocurrent on the light wavelenght used to illuminate measuring photocell $p\text{-M}_{0,5}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ /electrolyte I_2 in KI/graphite;
 — sulphides, ----- selenides

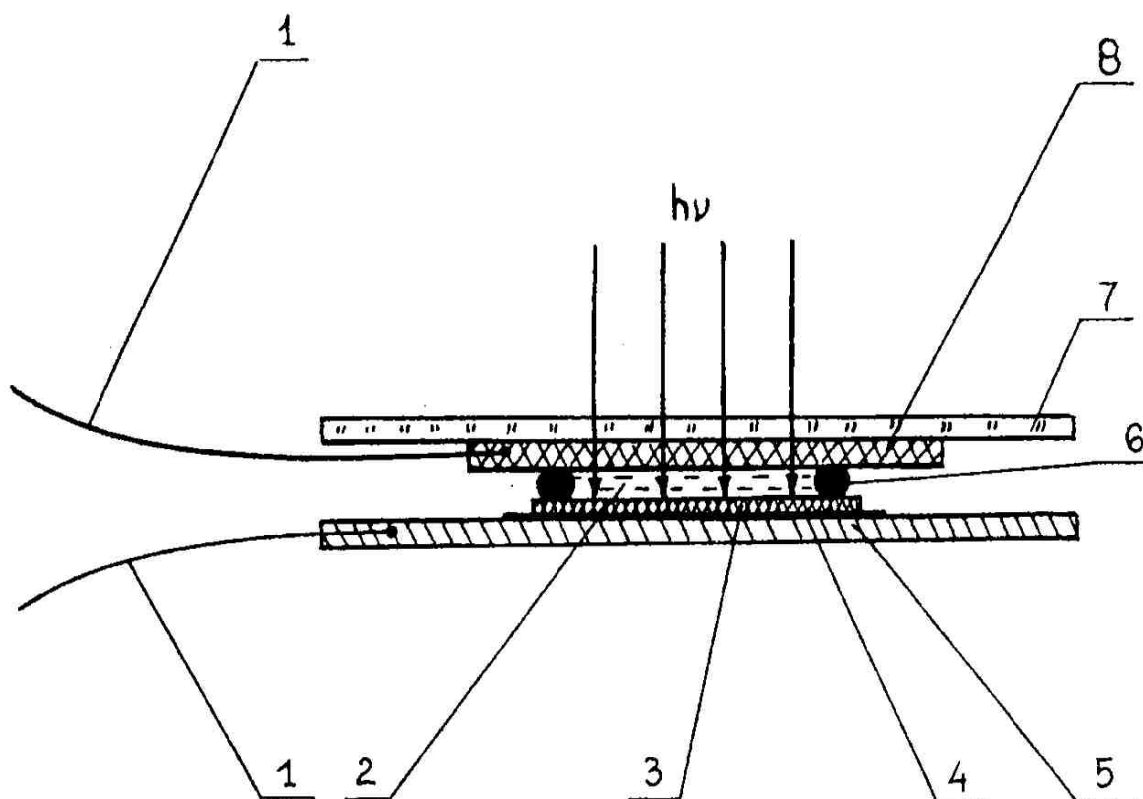
13. SŁONECZNE OGNIWO FOTOELEKTROCHEMICZNE Z CIENKOWARSTWOWYMI ELEKTRODAMI I CIEKŁYM ELEKTROLITEM

Do budowy ogniwa fotoelektrochemicznego użyto cienkowarstwowej fotoelektrody o powierzchni około 1 cm^2 i grubości $0,1 \text{ mm}$ z selenku wolframu interkalowanego indem $p\text{-In}_{0,5}\text{WSe}_2$. Fotoelektrody te dawały największe fotoprądy w fotoogniwie pomiarowym (rys. 25, 26). Jako przeciwelektrody użyto cienkiej warstwy ITO (indium tin oxide), przewodzącej prąd elektryczny i przepuszczającej światło [117, 137, 156]. Warstwę tę naparowano na cienką płytkę kwarcową, stanowiącą okno dla padającego na fotoelektrodę światła. Jako elektrolitu użyto $0,1 \text{ M}$ roztworu KI/I_2 w wodzie. Elektrolit ten wprowadzono między warstwę fotoelektrody $\text{In}_{0,5}\text{WSe}_2$ i warstwę kontrelektrody ITO, zabezpieczając go przed wylaniem za pomocą gumowego pierścienia o średnicy 1 cm i grubości 2 mm .

Elektryczny kontakt z fotoelektrodą uzyskano łącząc ją z folią miedzianą za pomocą pasty srebrowej, a do folii przylutowano przewód miedziany. Drugi przewód przylutowano do przeciwelektrody ITO - rys. 28.

Taka konstrukcja fotoogniwa powoduje, że padające fotony przenikają przez przezroczystą przeciwelektrodę i elektrolit oraz są absorbowane na fotoelektrodzie bardzo blisko granicy rozdziału półprzewodnik/elektrolit, gdzie generowane są też pary elektron-dziura. Umożliwia to szybkie przejście elektronów do roztworu elektrolitu i redukcję wolnego jodu I_2 do jonów jodkowych I^- .

Po zwarceniu tego fotoogniwa obwodem zewnętrznym i oświetleniu fotoelektrody półprzewodnikowej $p\text{-In}_{0,5}\text{WSe}_2$, wskutek absorpcji fotonów o energii większej od przerwy



Rys. 28. Ogniwo fotoelektrochemiczne

1. przewód miedziany, 2. elektrolit KI/I₂,
3. cienka warstwa p-In_{0,5}WSe₂, 4. pasta Ag,
5. folia Cu, 6. uszczelka, 7. szkło kwarcowe,
8. warstwa ITO (indium tin oxide)

Fig. 28. Photoelectrochemical cell

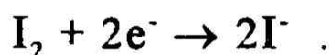
1. copper conductor, 2. electrolyte KI/I₂,
3. thin layer of p-In_{0,5}WSe₂, 4. Ag paste,
5. Cu foil, 6. gasket, 7. quartz glass,
8. ITO film (indium tin oxide)

energetycznej półprzewodnika, generowane pary elektron-dziura ulegają rozdzielaniu pod wpływem wewnętrznego, lokalnego pola elektrycznego występującego w złączu

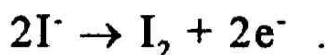
elektrolit-półprzewodnik, czyli w tzw. złączu Schottky'ego. Dziury migrują w kierunku obwodu zewnętrznego, gdzie są rekombinowane, powodując napływ nowych elektronów i ładując dodatnio przeciwelektrodę ITO. Elektrony jako nośniki mniejszościowe dążą do granicy rozdziału półprzewodnik/elektrolit, gdzie są wstrzykiwane do stanów akceptorowych elektrolitu redukując wolny jod I_2 do jonów jodkowych $2I^-$.

Jony jodkowe I^- przepływają do naładowanej dodatnio przeciwelektrody, przekazując jej elektrony i utleniając się do wolnego jodu I_2 . Powstały w elektrolicie gradient stężeń wymusza przepływ jodu I_2 do obszaru fotoelektrody, gdzie następuje ponowna jego redukcja. Proces ten powtarza się a obwodem zewnętrznym płynie prąd elektryczny.

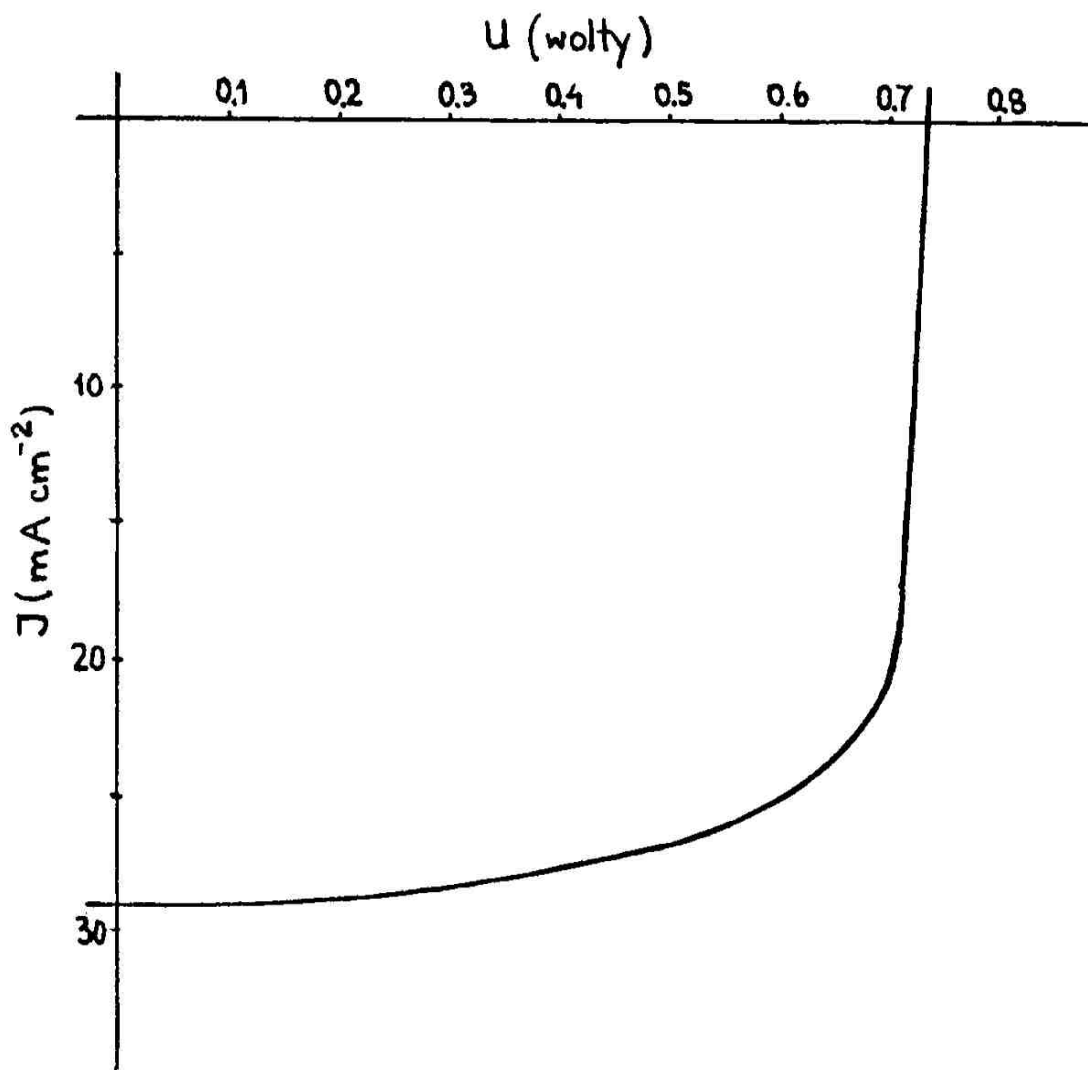
Na fotoelektrodzie p- $In_{0,5}WSe_2$ (katodzie) zachodzi reakcja redukcji:



Na przeciwelektrodzie ITO (anodzie) zachodzi reakcja utlenienia:



Naświetlając to fotoogniwo lampą wolframowo-jodową o natężeniu napromieniowania świetlnego 80 mWcm^{-2} oraz zmieniając opór zewnętrzny uzyskano jego charakterystykę prądowo-napięciową (rys. 29).



Rys. 29. Prądowo-napięciowa charakterystyka oświetlonego fotoogniwa $p\text{-In}_{0,5}\text{WSe}_2/\text{KI}, \text{I}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{ITO}$

Fig. 29. Current-voltage characteristics of illuminated photocell $p\text{-In}_{0,5}\text{WSe}_2/\text{KI}, \text{I}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{ITO}$

Zmierzone i wyliczone wielkości charakteryzujące to fotoogniwo (patrz rozdz. 6) wynoszą:

Fotoprąd zwarcia $I_{sc} = 29,1 \text{ mAcm}^{-2}$

Napięcie fotoelektryczne w obwodzie otwartym $U_{oc} = 0,73 \text{ V}$

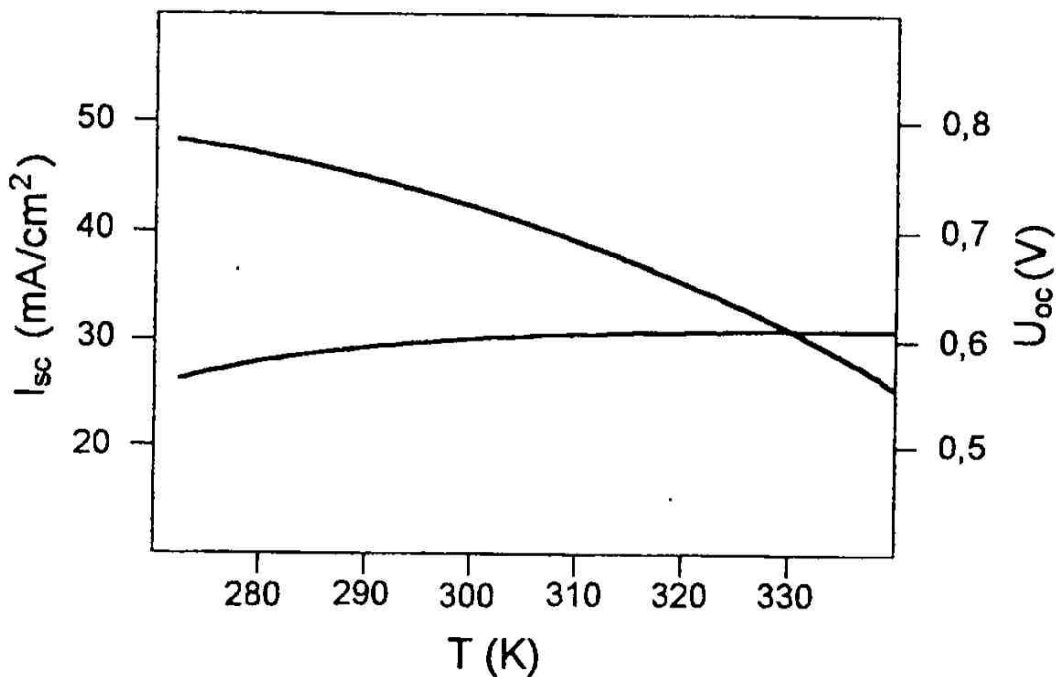
Fotoprąd w warunkach maksymalnego obciążenia
 $I_m = 24,4 \text{ mAcm}^{-2}$

Napięcie fotoelektryczne w warunkach maksymalnego obciążenia $U_m = 0,625$ V

Współczynnik wypełnienia $FF = 0,718$

Współczynnik konwersji promieniowania świetlnego w energię elektryczną $\eta = 19,06\%$.

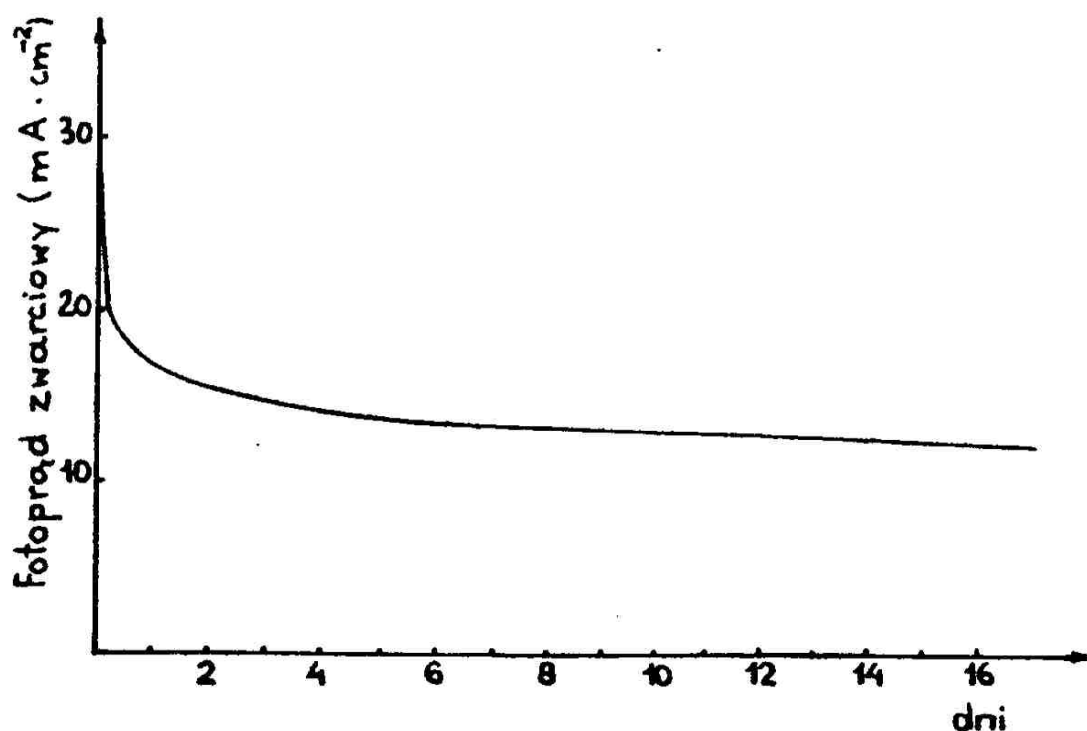
Określono zależność fotoprądu zwarcia I_{sc} i napięcia fotoelektrycznego obwodu otwartego U_{oc} fotoogniwa od temperatury (rys.30). Fotoprąd zwarcia nieznacznie rośnie ze wzrostem temperatury ze względu na przesunięcie się krawędzi absorpcji w kierunku niższych energii. Natomiast napięcie fotoelektryczne obwodu otwartego ze wzrostem temperatury wyraźnie maleje, ponieważ zmniejsza się gęstość prądu ciemnego ze wzrostem temperatury.



Rys.30. Zależność fotoprądu zwarcia I_{sc} i napięcia fotoelektrycznego obwodu otwartego U_{oc} fotoogniwa $In_{0,5}WSe_2/KI,I_2,H_2O/ITO$ od temperatury

Fig.30. Dependence of short-circuit photocurrent I_{sc} and open-circuit voltage V_{oc} of solar cell $In_{0,5}WSe_2/KI,I_2,H_2O/ITO$ on temperature

Dużą techniczną przeszkodą jaką należy pokonać przy konstruowaniu ogniw fotoelektrochemicznych jest niszczenie półprzewodnikowych fotoelektrod w rezultacie korozji i fotokorozji [36, 56, 163]. Użyta fotoelektroda powinna oprócz wymagań omówionych w rozdziale 8.1. być odporną na korozję, fotokorozję oraz posiadać stabilne właściwości elektryczne co zapewniałoby możliwie długą pracę fotoogniwa. Przeprowadzono pomiar fotoprądu zwarciovego w funkcji czasu przy ciągłym oświetlaniu fotoogniwa światłem o natężeniu napromieniowania 80 mWcm^{-2} - rys. 31.



Rys. 31. Wykres prądu zwarciovego fotoogniwa $\text{p-In}_{0.5}\text{WSe}_2/\text{KI, I}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{ITO}$ w funkcji czasu przy ciągłym oświetleniu światłem 80 mWcm^{-2}

Fig. 31. Short-circuit plot of photocell $\text{p-In}_{0.5}\text{WSe}_2/\text{KI, I}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{ITO}$ versus time at continuous light illumination of 80 mWcm^{-2}

Natężenie fotoprądu zwarciovego w pierwszych 30 minutach spada z 29 mA do 20 mA. Po tym czasie ogniwo stabilizuje się i spadek natężenia jest znacznie mniejszy. Po upływie 5 dni ciągłej pracy fotoogniwo to wytwarza prąd o natężeniu zmniejszającym się prawie nieznacznie z czasem.

Po 17 dniach eksperymentu nie zaobserwowano żadnych wizualnych zmian na elektrodach. W celu zregenerowania fotoogniwa umieszczono je w ciemności na 12 godzin. Po tym czasie fotoogniwo ponownie zaczęło wytwarzać fotoprąd, którego wartość wyraźnie wzrosła chociaż nie osiągnęła poziomu sprzed 17 dni. Była o 5 mAcm^{-2} niższa. Ogniwo uległo regeneracji w około 83%. Przedstawiona na rys. 26 charakterystyka potwierdza trafność doboru materiału na fotoelektrodę w postaci polikrystalicznej cienkiej warstwy $\text{p-In}_{0,5}\text{WSe}_2$. Nie zaobserwowano korozyjnego niszczenia fotoelektrody, a wytwarzany fotoprąd po początkowym ustabilizowaniu płynie zmniejszając łagodnie swoje natężenie wraz z upływem kolejnych dni.

Inne ogniwo tego samego typu pozostawiono w naturalnym cyklu dobowym, oświetlane tylko naturalnym światłem słonecznym w dzień i regenerujące się w nocy wytwarza fotoprąd o natężeniu zależnym od natężenia napromieniowania światła słonecznego. Po przerwaniu eksperymentu zaobserwowano mniejszy spadek natężenia fotoprądu niż w fotoogniwie pracującym ciągle przy świetle sztucznym w tym samym czasie. Fotoogniwo to może pracować w sposób ciągły jak i okresowo. Po dłuższym czasie eksploatacji wskazane jest pozostawienie go w ciemności na kilka godzin celem regeneracji.

14. DYSKUSJA WYNIKÓW

Przeprowadzone badania i studia literaturowe wskazują, że w celu wykorzystania WS_2 i WSe_2 do budowy ogniw słonecznych niekoniecznym jest uzyskanie tych związków jedynie w postaci monokryształów. Dzięki budowie warstwowej ich sieci krystalicznej, związki te pozwalają się interkalować obcymi atomami przechodząc w niestechiometryczne związki $M_{0,5}WS_2(Se_2)$, $M = Ga, In, Tl, Cu, Ti$. Można otrzymać je w postaci polikrystalicznych cienkich warstw, uzyskując materiał o grubości od 0,02 mm do 0,2 mm i powierzchni około 2 cm^2 oraz właściwościach możliwych do wykorzystania w ogniwach słonecznych.

Badane interkalaty w postaci polikrystalicznych cienkich warstw uzyskano w wyniku chemicznej reakcji utleniania i redukcji między metalicznym wolframem, siarczkiem lub selenkiem metalu i wolną siarką lub selenem.

Otrzymane w pracy interkalaty zawierają maksymalne ilości obcych atomów w przestrzeniach międzywarstwowych bez wydzielania dodatkowych faz. Interkalacja heksagonalnego WS_2 i WSe_2 powoduje przejście tych związków z grupy przestrzennej $P 6_6/mmc$ do grupy przestrzennej $P 6 2 2$. Rozciągnięciu ulega stała sieciowa "c" przeciętnie o 17,04% dla siarczków i o 23,77% dla selenków.

Stała sieciowa "a" nie ulega zmianie. Przeprowadzone próby otrzymania dwutellurku wolframu i jego interkalatów nie powiodły się co tłumaczyć można stosunkowo mało elektroujemnym charakterem telluru i dużym promieniem jonowym Te^{-2} .

Otrzymane w postaci polikrystalicznych cienkich warstw WS_2 i WSe_2 jak i ich interkalaty są półprzewodnikami typu p.

Interkalacja obcymi atomami nie spowodowała zmiany przewodnictwa z akceptorowego na donorowe. Nie

zaobserwowano też wystąpienia przewodnictwa jonowego. Wskazywałoby to, że jony obcych metali wchodząc w przestrzenie międzywarstwowe stają się akceptorami elektronów redukując się do wolnych atomów. Zaobserwowano po interkalacji znaczny wzrost wielkości przewodnictwa właściwego oraz zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej.

Przeprowadzone badania absorpcji optycznej wykazują, że wprowadzone w wyniku interkalacji atomy nie wykazują cech typowej domieszki lecz tworzą z WS_2 i WSe_2 nowe związki o swoistej energetycznej strukturze pasmowej.

Istnieje wyraźna zależność między potencjałem jonizacyjnym interkalujących atomów a przewodnictwem właściwym uzyskanych interkalatów. Atomy pierwiastków o niższym potencjale jonizacyjnym powodują większy wzrost przewodnictwa właściwego niż atomy o potencjale jonizacyjnym wyższym.

Największy wzrost przewodnictwa właściwego spośród badanych pierwiastków powoduje interkalacja indem (I pot. jon. $In = 5,8$ eV), a najmniejszy miedzią (I pot. jon. $Cu = 7,7$ eV), dla siarczku jak i dla selenku wolframu.

W temperaturze pokojowej czysty p- WS_2 w postaci polikrystalicznej warstwy posiada przewodnictwo właściwe równe $0,0165 \Omega^{-1}cm^{-1}$ a po interkalacji powstały p- $In_{0,5}WS_2$ uzyskuje przewodnictwo właściwe $0,2466 \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Jeszcze większy przyrost przewodnictwa właściwego obserwuje się w przypadku interkalacji selenków.

Dla p- WSe_2 wynosi ono $0,0349 \Omega^{-1}cm^{-1}$ a dla p- $In_{0,5}WSe_2$ $0,7112 \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Szerokość przerwy energetycznej dla p- WS_2 wynosi $1,19$ eV, natomiast energia aktywacji poziomów domieszkowych dla uzyskanych interkalatów siarczkowych ma wartość około $0,16$ eV. Dla czystego p- WSe_2 przerwa energetyczna wynosi

1,15 eV, a energia aktywacji poziomów domieszkowych uzyskanych interkalatów selenkowych około 0,11 eV.

Badane związki są substancjami odpornymi na działanie powietrza i nie ulegają istotnym przemianom do temperatury około 773 K. W temperaturze pokojowej nie rozpuszczają się w kwasach ani zasadach. Są odporne na korozyjne niszczenie.

Dwusiarczek, dwuselenek wolframu oraz ich interkalaty w postaci polikrystalicznych cienkich warstw są półprzewodnikami wskazującymi fotoaktywność i mogą znaleźć zastosowanie jako fotoelektrody w ogniwach fotoelektrochemicznych.

Oświetlając fotoogniwo pomiarowe z użyciem otrzymanych cienkowarstwowych, polikrystalicznych związków jako fotoelektrod, światłem o natężeniu napromieniowania świetlnego 80 mWcm^{-2} , symulującego naturalne promienie słoneczne, uzyskano fotoprądy o natężeniu $10 \div 30 \text{ mAcm}^{-2}$ w zależności od użytych do interkalacji atomów. Ind, posiadający najniższy pierwszy potencjał jonizacyjny, spośród użytych do interkalacji atomów wpływa najskuteczniej na wzrost fotoprądu. Największe fotoprądy uzyskano dla fotoelektrody z $\text{p-In}_{0,5}\text{WSe}_2$. Wielkość konwersji energii świetlnej w energię elektryczną zależy od długości fali świetlnej. Najlepsze efekty uzyskuje się przy naświetlaniu falą świetlną o długości $620 \div 720 \text{ nm}$ dla fotoelektrody siarczkowej i $630 \div 720 \text{ nm}$ dla fotoelektrody selenkowej.

Ogniwo fotoelektrochemiczne z polikrystaliczną cienkowarstwową fotoelektrodą $\text{p-In}_{0,5}\text{WSe}_2$, przeciwelektrodą w postaci cienkiej warstwy ITO i elektrolitu KI/I_2 w H_2O przetwarza energię świetlną w energię elektryczną z 19,06% sprawnością. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że ogniwa słoneczne nie mają w ogóle zbyt wielkiej sprawności i wydajność powyżej 10% uważana jest w tej dziedzinie za dużą.

Fotoogniwa takie są fotoogniwami odwracalnymi. W czasie ich oświetlania generowane w fotoelektrodzie elektrony przechodzą

do roztworu redukując jod do anionów jodkowych I^- . W ciemności zachodzi proces odwrotny, jony jodkowe oddają elektrony fotoelektrodzie utleniając się do wolnego jodu. Ogniwa fotoelektrochemiczne z ciekłym elektrolitem w porównaniu z ogniwami zbudowanymi wyłącznie z ciał stałych wyróżniają się prostotą wykonania. Półprzewodnikową fotoelektrodę zanurza się do ciekłego roztworu elektrolitu otrzymując natychmiast złącze półprzewodnik-elektrolit. Nie ma konieczności przygotowania często kłopotliwego złącza p-n, a także elektrycznego kontaktu powierzchni roboczej fotoelektrody, który zastępuje tu przeciwelektroda zanurzona w roztworze. Istnieją większe możliwości efektywnego stosowania różnych materiałów półprzewodnikowych do ogniw słonecznych.

Wymienione zalety wykazują, że ogniwa fotoelektrochemiczne z ciekłym elektrolitem mogą obok ogniw wykonanych wyłącznie z ciał stałych stać się również powszechnie stosowanymi ogniwami słonecznymi.

Dotychczasowy stan wiedzy oraz badania własne na temat fotoogniw z ciekłym elektrolitem przedstawione w monografii dają racjonalną podstawę dla projektowania i praktycznego zastosowania tych fotoogniw.

15. WNIOSKI

1. Dwusiarczek i dwuselenek wolframu ulegają łatwo interkalacji obcymi atomami tworząc niestechiometryczne związki chemiczne $M_{0,5}WS_2(Se_2)$, $M = Ga, In, Tl, Cu, Ti$.
2. Związki te krystalizują w układzie heksagonalnym, a interkalacja powoduje zwiększenie stałej sieciowej c w stosunku do WS_2 i WSe_2 .
3. W wyniku interkalacji następuje wzrost przewodnictwa właściwego. Wzrost ten jest wyższy po interkalacji atomami o niższym pierwszym potencjale jonizacyjnym.
4. WS_2 i WSe_2 jak i ich interkalaty w postaci polikrystalicznych cienkich warstw są substancjami stosunkowo odpornymi na działanie powietrza oraz powszechnie stosowanych elektrolitów.
5. Otrzymane materiały są półprzewodnikami typu p. Interkalacja nie spowodowała zmiany typu przewodnictwa na n.
6. Interkalujące atomy tworzą z WS_2 i WSe_2 związki chemiczne o nowej, swoistej energetycznej strukturze pasmowej.
7. WS_2 i WSe_2 oraz ich interkalaty są fotoaktywne. Mogą znaleźć zastosowanie do budowy fotoogniw. Spośród zbadanych związków najwyższy fotoprąd uzyskano w przypadku naświetlania p- $In_{0,5}WSe_2$. Większe fotoprądy uzyskuje się po interkalacji atomami o niższym pierwszym potencjale jonizacyjnym.
8. Skonstruowane i zbadane fotoogniwo p- $In_{0,5}WSe_2/KI, I_2/ITO$ uzyskuje sprawność konwersji $\approx 19\%$. Jest ogniwoem odwracalnym.
9. Powierzchnie badanych polikrystalicznych cienkich warstw użytych w fotoogniwie jako fotoelektrody nie ulegają zauważalnym zmianom po kilkunastu dniach ciągłej pracy.

16. LITERATURA

1. ADAMS W.G, DAY R.E.: *Phil. Mag.*, 1, 1877, 295.
2. AKRIDGE J.R., JONES S.D., VOURLIS H.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 135, 1989, 571-584.
3. AKRIDGE J.R., VOURLIS H.: *Solid State Ionics*, 28-30, 1988, 841-846.
4. ARCHER M.: *J. Appl. Electrochem.*, 5, 1975, 17-38.
5. ARCHER M.: *Solar Energy*, 20, 1978, 167-169.
6. ARMANTROUT G.A., YEE J.H., FISCHER-COLBRIE E., LEONG J., MILLER D.E., HSICH E.J., VINDELOV K.E., BROWN T.G.: *Proc. 13th IEEE Photovoltaics Spec. Conf IEEE*, New York 1978, 383-392.
7. BARJ M., LUCAZEAU G.; *J. Molec. Struct.* 79, 1982, 329.
8. BARNET V.: *Elementy teorii pobierania prób*, PWN W-wa 1982.
9. BASOL M.: *Solar Cells*, 23, 1988, 69-88.
10. BECQUEREL E.: *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 9, 1839.
11. BICHON J., DANOT M., ROUXEL J.: *Compt. Renal.*, 2760, 1973, 1283.
12. BIRKMIRE R.W., MC CANDLESS B.E., SHAFARMAN W.N.: *Solar Cells*, 23, 1988, 115-126.
13. BLASS W.H., KIMMERLE J., PFISTERRER F., SCHOCK H.W.: *Proc. 17th IEEE photovoltaic Specialist's Conf.*, Kissimmee, FL, 1984, IEEE, New York 1984, 715.
14. BOURCE R.C.: *J. Electrochem. Soc.* 109, 11, 1962, 142.
15. BRANDHORST H.W.: *Interim Solar Cell Testing Procedures for Terrestrial Application*. NASA TID - 26871, July 1975.
16. BREC R., SCHLEICH D.M.: *Ann. Chim.*, 3, 1978, 347.

17. BREC R., SCHLEICH D.M., OUVRARD G., LOUISY A., ROUXEL J.: *Inorg. Chem.*, 18, 1979, 1814.
18. BROWN B.E.: *Acta Cryst.*, 20, 1966, 268.
19. BUBE R.H.: *Solar Cells*, 23, 1988, 1-17.
20. BUBE R.H.: *Photoconductivity in Solids*, John Wiley, New York 1960, 197-254.
21. BUCHER E.: *Appl. Phys.*, 17, 1978, 1-25.
22. CABRERA C.R., ABRŪNA H.D.: *J. Electrochem. Soc.*, 135, 6, 1988, 1436-1442.
23. CABRERA C.R., ABRŪNA H.D., SIMKO S., MURRAY R.W.: *Solar Energy Materials*, 15, 1987, 277-291.
24. CAHEN D., CHEN Y.W., NOUFI R., AHRENKIEL R.K., MATSON R., TOMKIEWICZ M., SHEN W.: *Sol. Cells*, 16, 1986, 529.
25. CAHEN D., TURNER J.A.: *Optoelectronic Characterization of semiconductors by Photo electrochemical methods. Sixth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference.*, London, U.K. 1985, 128-132.
26. CAHEN D., CHEN Y.W.: *Appl. Phys. Lett.*, 45, 1984, 746.
27. CARD H.C., YANG E.S.: *IEEE trans. Elektron Dev.* ED-24, 1977, 397.
28. CARLSON R.O.: *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 1960, 65.
29. CARLOW G.R., JOENSEN P., FRINDT R.F.: *Surface Decoration of Ag-TiS₂. 6th International Symposium on Intercalation Compounds ISIC 6 France 1991.*
30. CHAPIN D.M., FULLERAND C.S., PEARSON G.L.: *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, 676.
31. CHEN W.S., STEWART J.M., STANBERY B.J., DEVANEY W.E., MICKELSEN R.A.: *Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist's Conf.*, New Orleans, LA, 1987, IEEE, New York 1987, 1446.

32. CIEŚLAK J.: Półprzewodnikowe elementy optoelektryczne., MON. W-wa 1981.
33. CLEMENT R.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 647, 1980.
34. CLEMENT R.: J. Am. Chem. Soc.: 103, 1981, 6998.
35. CULLITY B.D.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. PWN W-wa 1964.
36. CURRAN J.S.: J. Electrochem. Soc. 127, 1980, 2063.
37. CYBULSKI Z.: Struktur und Eigenschaften von Chalkogeniden des Type $M^I A^{III} B^{IV} X_4^{IV}$., Friedrich-Schiller-Universität Jena 1988.
38. CYBULSKI Z., SIENICKI W.: Pol. Journ. of Chem., 52, 1978, 643-644.
39. CYBULSKI Z., SIENICKI W.: Materiały Elektroniczne, 1, 21, 1978, 49-51.
40. CYBULSKI Z., STRZELECKA J.: Zeszyty Naukowe ATR, Chemia i Technologia Chemiczna., Bydgoszcz 10, 1991, 5-7.
41. CYBULSKI Z., STRZELECKA J.: Materiały Dorocznego Zjazdu Naukowego PTChISITPCh, Sekcja I-II, Szczecin 1990.
42. DANOT M., ROUXEL J., GOROCHOV O.: Mat. Res. Bull. 9, 1974, 1383.
43. DELMAS C., BRACONNIER J.J., FOUASSIER C., HAGENMULLER P.: Solid State Ionics 3/4, 1981, 165.
44. DEREŃ J., HABER J., PAMPUCH R.: Chemia ciała stałego., PWN W-wa 1977.
45. DEVANEY W.E., MICKELSEN R.A.: Solar Cells 24, 1988, 19-26.
46. DEVANEY W.E., MICKELSEN R.A., CHEN W.S.: Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialist'Conf., Las Vegas, NV, 1985, IEEE New York, 1985, 1733.

47. DEVANEY W.E., MICKELSEN R.A., CHEN W.S., STANBERY B.J., HSIAO Y.R., STEWARD J.M., ROTHWART A.: Cadmium sulfide/copper ternary heterojunction cell research., 5th Quarter Technical Progress Report SERI contract ZL-4-04068-1 March 1986.
48. DISALVO F.J., HULL G.W., SCHWARTZ H.H., VOORHOEVE J.M., WASZCZAK J.V.: J. Chem. Phys. 59, 1973, 1922.
49. DOBROWOLSKI J.: Zeszyty Naukowe P.G. 89, 1966, 561.
50. FAN F., BOOKBINDER D.C., DOMINEY R.: J. Amer. Chem. Soc. 102, 11, 1980, 3683-3689.
51. FOOT P.J.S., NEVETT B.A.: Solid State Ionics, 8, 1983, 169.
52. FOOT P.J.S., SHAKER N.G.: Mat. Res. Bull., 18, 1983, 173.
53. FRAAS L.M.: J. Appl. Phys., 49, 1979, 871.
54. FREDENHAGEN K., CADENBACK G.: Z. anorg. allg. Chem., 158, 1926, 249.
55. FRIEDRICH E.: Z. Physik 31, 1925, 813 i 34, 1925, 637.
56. FRESE K.W.: J. Electrochem. Soc. 130, 1983, 28.
57. GAMBLE F.R., GEBALLE T.H.: Treatise on Solid State Chemistry, Ed.N.B. Hannay, Plenum Press, New York 3, 1976, 125.
58. GANAL P., EVAIN M., BREC R., BUTZ T.: Successive CDW-Phase Transitions Driven by Hydrated Sodium Intercalation into 1T-TaS₂, 6th Int. Sym. Intercalation Compounds, France 1991.
59. GERISCHER H.: Solar power and fuels. J. Bolton, N.Y. Acad. Press., 1977, 77-112.
60. GRABARCZYK J., JAKUBOWSKI W.: Przewodniki superjonowe. Postępy Fizyki, 36, 5, 1985, 415-437.
61. GRAESER S.; Schweiz. Mineral. Petrograph. Mitt., 44, 1964, 121.
62. GÓREWICZ JU.JA., PLESKOW JU.W.: Fotoelektrochimia Połuprowodników. Wydawnictwo "Nauka" Moskwa 1983.

63. GULBIŃSKI W.: Badanie przewodnictwa jonowego kryształów warstwowych typu $Cd_{2-x}Ag_{2x}P_2Se_6$. Praca doktorska. Instytut Fizyki Molekularnej PAN Poznań 1986.
64. GUSEJNOW G.D.: Poisk i fizyčeskije issledowanija nowych połuprowodnikow-analogow, Baku 1969.
65. HANEMAN D., CHU J.W., HAFIZ A.: Solar Energy Materials 18, 1989, 171-177.
66. HANEMAN D.: Solid State and Materials Science, 4, 1988, 377-413.
67. HANEMAN D., SZOT J.: Appl. Phys. Lett. 46, 1985, 778.
68. HEWIG G.H., BLOSS W.H.: Thin Solid Films 45, 1977, 1-7.
69. HILL R.: Active and Passive Thin Film Devices (T.M. Coutts Ed) Academic Press, London 1979, 561.
70. HOFMANN W.K.: Journal of Crystal Growth, 76, 1986, 93-99.
71. HOFMANN W.K., KONENKAMP R., SCHWARZLOSE TH., KUNST M., TRIBUTSCH H., LEWERENZ H.J.: Melt Grown Layered Crystals: Comparison of Optoelectronic Properties. Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie. Weinheim 1986.
72. HOFMANN W.K., LEWERENZ H.J., PETENKAFFER C.: Solar Energy Materials, 17, 1988, 165-178.
73. HOFMANN W.K., LEWERENZ H.J.: Solar Energy Materials, 17, 1988, 369-374.
74. HOVEL H.J.: Solar Cells, Academic Press, New York 1975, 8-110.
75. HULLIGER F.: Structural Chemistry of Layer-Type Phases, Ed. F. Levy, Reidel Dordrecht 1976.
76. IKEGAMI S.: Solar Cells, 23, 1988, 89-105.
77. ILES P.A., SOCLOF S.J.: 10th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. IEEE, New York 1973, 19.

78. INOUE M., HUGHES H.P, YOFFE A.D.: *Advances in Physics*, 38, 5, 1989, 565-604.
79. INOUE M., KOYANO M., NEGISHI H., SASAKI M.: 3d Transition Metal Intercalation Into TiS_2 Layered Crystal. 6 Int. Sym. Intercalation Compounds, France 1991.
80. INOUE M., NEGISHI H.: *J. of Physical Chemistry*. 90, 1986, 235-238.
81. IRELAND P.J., WAGNER S., KAZMERSKI L.L., HULSTROM R.L.: *Science*, 204, 1978, 611.
82. ITOH Y., SUEMATSU H.: Stability of TWO-Dimensional Intercalant Structure in K_xTiS_2 , 6 Int. Sym. Intercalation Compounds, France 1991.
83. JARZĘBSKI Z.M.: *Energia słoneczna. Konwersja Fotowoltaiczna*. PWN W-wa 1990.
84. JELEŃKOWSKI J., WESOŁOWSKI K.: *Ćwiczenia z rentgenowskiej analizy strukturalnej*, PWN W-wa 1971.
85. JORDAN J., ALBRIGHT S.: *Solar Cells*, 23 1988, 107-113.
86. KALIHMAN W.L.: *Neorg. Mater.*, 11, 1975, 1950.
87. KAZMERSKI L.: *Introduction to Photovoltaics Physocs, Materiale and Technology. Solar Materials Science.*, Academic Press. USA 1980, 489-524.
88. KAZMERSKI L.L.: *Annual AVS Symposium San Francisco* 1978.
89. KOWTONIUK N.F., KONCEWOJ J.A.: *Pomiary parametrów materiałów półprzewodnikowych.*, PWN W-wa 1973.
90. KRAGELSKIJ I.W., LJUBORASKIJ I.M., GULJA A.A., GROJANOWSKAJA G.J., UBOWJENKO W.F.: *Trjenije i iznos w wakumie.*, Maszinostr. 1973.

91. KUKIEŁKA L., KUSIAK K.: Planeks-stat., Planowanie eksperymentu, statystyczne opracowanie wyników i identyfikacja modelu matematycznego obiektu badań. Instrukcja użytkownika i listing programu. WSInż, ETO, Koszalin, 1990.
92. LEE H.M.: J. Nuclear Materials, 56, 1975, 81-84.
93. LEE J.D.: Związła Chemia Nieorganiczna., PWN W-wa 1969.
94. LEWERENZ H.J., KOTZ E.R.: J. Appl. Phys. 60, 1986, 1430.
95. LIANG W.Y. i in.: Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter. by D. Reidel Publishing Comp., 1984, 459-478.
96. LLABRES J., DELMAS V.: Cadmium telluride thin films grown by electrochemical deposition. 6th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference. London, U.K. 15-19 April 1985, 831-835.
97. LUX-STEINER M.CH., SPAH R., OBERGFELL M., BUCHER E., SCHOCK H.W., DIMMLER H., BLOSS W.H.: Technical Digest of the International PVSEC-1, Kobe, Japan 1984.
98. MAŃCZAK K.: Metody identyfikacji wielowymiarowych obiektów sterowania. WNT W-wa 1979.
99. MAŃCZAK K.: Technika planowania eksperymentu. WNT W-wa 1976.
100. MARFAING Y.: Solar Energy Conversion and Applications CNRS, Paris, 1978, 671.
101. MASŁAKOWICZ JU.P., SUBASZIJEWA W.K.: Połuprowodnikowyje Preobrazowateli Energii Izłuczenij., Moskwa 1959.
102. MATARE: Defect electronics in Semiconductors. Wiley-Interscience, New York 1971.
103. MATSUMOTO H., KURIBAJASHI K., HUDA H., KOMATSU Y., NAKANO A., IKEGAMI S.: Solar Cells. 11, 1984, 367-373.
104. MATSUMOTO H., UDA H., KOMATSU Y., NAKANO A., IKEGAMI S.: Jpn. J. Appl. Phys., 21, 1982, 103-107.
105. MENEZES S.: Appl. Phys. Lett., 45, 1984, 148.

106. MENEZES S.: Sol. Cells. 16, 1986, 255.
107. MEYERS V.: Solar Cells, 23, 1988, 59-67.
108. MICKELSEN R.A., CHEN W.S.: Development of thinfilm CuInSe₂ solar cells, S.K. Deb and Zunger. Proc. 7th Conf. on Ternary and Multinary Compounds, September 1986. Materials Research Society, Pittsburgh PA 1987.
109. MICKELSEN R.A., CHEN W.S.: Polycrystalline thin film CuInSe₂ solar cells, Proc. 16th IEEE Conf. Photovoltaic Specialists, IEEE, New York, 1982, 781.
110. MJAMLIN W.A., PLESKOW J.W.: Elektrochemia półprzewodników. WNT W-wa 1969.
111. MOLEND A J.: Phys. Stat. Sol., b, 122, 1984, 591-598.
112. MOLEND A J., DELMAS C., HAGENMULLER P.: Solid State Ionics 9, 10, 1983, 431-436.
113. MOLEND A J., DELMAS C., DORDOR P., STOKŁOSA A.: Solid State Ionics 12, 1989, 473-477.
114. MOLL J.L.: Physics of Semiconductors, Mc Graw-Hill, New York 1964, 110-121.
115. MOTIZUKI K., SUZUKI N.: Electronic Structures and Bonding Nature of Intercalation Compounds of 1T-Type TiS₂. 6th Int. Sym. Intercalation Compounds. France 1991.
116. MROWEC S.: Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych., PWN W-wa 1974.
117. MULYADI R., CAMPBELL D.S.: Solar Energy Materials, 19, 1989, 187-198
118. NALIMOWA V.A., AVDEEV V.V., SEMENENKO K.N.: New Alkali Metal-Graphite Intercalation Compounds at High Pressures ISIC 6, France 1991.

119. NEGISKI H., OHARA S., TAKATA Y., YOKOYAMA T., TANIGUCHI M., INOUE M.: Exafs Study of Local Structures in Intercalation Compounds $M_xTiS_2M = (Mn, Fe, Co, Ni)$. 6th Int. Sym. Intercalation Compounds, France 1991.
120. NOUFI R., RAMANATHAN V., MATSON R.J.: Solar Cells, 24, 1988, 11-17.
121. OLBERDING W., BUTZ T., LERF A., BESENHARD J.O.: Electronic Phase Transition in $InTaS_2(2H)$, 6th Int. Sym. Intercalation Compounds, France 1991.
122. OLEŚ A.: Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego., WNT W-wa 1983.
123. OTANI S., SHIMADA M., KANAMURA F., KOIZUMI M.: Inorg. Chem., 19, 1980, 1249.
124. PANKOVE J.I.: Optical Process in Semiconductor Prentice. Hall. Inc Englewood Cliffs. New Jersey 1971.
125. PENKALA T.: Zarys Krystalografii., PWN W-wa 1983.
126. PRUDENZIATI M., MORTEN B.: Sensor and Actuators 10, 1986, 65-82.
127. RAMOS C., LERF A., SAIBENE S., BUTZ T.: Solid State Ionics 31, 1988, 177-185.
128. RAZZINI G., BICELLI L., SCROSATI B., ZANOTTI L.: J. Electrochem. Soc., 133, 1986, 351.
129. REYNOLDS D.C., LEIES G., ANTES L.L., MARBURGER R.E.: Phys. Rev., 96, 1954, 533.
130. ROTWARF A., BOER K.W.: Prog. in Solid-State Chem., 10, 1975, 71.
131. RÜDORFF W.: Chimia, 19, 1965, 489-500.
132. RÜDORFF W., STEGEMANN K.: Z. anorg. all. Chem., 251, 1943, 376.

133. SAMARS I., GUESDON J.P., TSAKIRI M., JULIEN C., BALKANSKI M.: Solid State Ionics, 28-30, 1988, 1506-1509.
134. SCHOLLHORN R., WEISS A.: Z. Naturforsch. 28 b, 1973, 711.
135. SCHOLLHORN R., LERF A.: J. Less Common Met., 42, 1975, 89.
136. SCHULTZE D.: Termiczna analiza różnicowa., PWN W-wa 1974.
137. SERNELIUS BO.E., MORLING M.: Thin Solid Films, 177, 1989, 69-75.
138. SHIRLAND F.A.: A.R.L. Tech. Report 60-293 (Harshaw Chemical Co) 1960.
139. SIENICKI W.: Nowe tiozwiązki wolframu z metalami trzeciej grupy. Praca doktorska. Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej 1979.
140. SIENICKI W.: Phys. Stat. Sol., a 106, 1988, 157-160.
141. SIENICKI W.: Phys. Stat. Sol., a 103, 1987, 103-105.
142. SIENICKI W.: Rozpuszczalność Tl i Tl₂S w WS₂. Materiały III Środ. Konf. Chem. PAN Poznań 119, 1983.
143. SIENICKI W.: Materiały Dorocznego Zjazdu Naukowego PTCH i SITPCH Sekcja I-II. 44 Szczecin 1990.
144. SIENICKI W.: Pol. Journ. of Chem., 66, 1992, 1139-1142.
145. SIENICKI W.: Materiały Elektroniczne, 2,74, 1991, 13-16.
146. SIENICKI W.: Materiały Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh. Warszawa 1994.
147. SIENICKI W.: Materiały Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh. Toruń 1993.
148. SIENICKI W.: Materiały Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh. Białystok 1992.
149. SIENICKI W.: Materiały Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh. Kraków 1991.

150. SIENICKI W.: Materials Science. (w druku) 1-4, 1995.
151. SIENICKI W., Skubała W.: Materiały Zjazdu Naukowego PTChi SITPCh. Łódź, 1988.
152. SMOLEC W.: Promieniowanie słoneczne - obiecującym źródłem energii. Zakład Fizyki Ciała Stałego PAN Zabrze., Problemy 1987.
153. SPÄH R., ELROD U., LUX-STEINER M., BUCHER E., WAGNER S.: Appl. Phys. Lett., 43,1, 1983, 79-81.
154. SPÄH R., LUX-STEINER M., BUCHER E., WAGNER S.: Appl. Phys. Lett., 45,7, 1984, 744-745.
155. STARNBERG H.I., NILSSON P.O.: Photoemission Study of the Ti 3d Electron Pockets in Self Intercalated TiS_2 . 6th Int. Sym. Intercalation Compounds., France 1991.
156. STEWART J.M.: Solar Cells, 19, 1987, 237.
157. STEWART J.M., CHEN W.S., DEVANEY W.E., MICKELSEN R.A.: 7th. Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, September, 1986, Materials Research Society, Pittsburgh, PA 1987.
158. SUZUKI K., ENOKI T.: Synthesis, Structure and Physical Properties of Incommensurate Layered Compounds $(RES)_xTaS_2$. 6th Int. Sym. Intercalation Compounds., France 1991.
159. SZOT J., HANEMAN D.: J. Appl. Phys., 59, 1986, 2249.
160. TAKEUCHI Y., NOWACKI W.: Schweiz. Mineral. Petrograph. Mitt., 44, 1964, 105.
161. TAUC J.: Zjawiska fotoelektryczne i termoelektryczne w półprzewodnikach., PWN W-wa 1966.
162. TERSOFF J.: Phys. Rev. Lett., 56, 1986, 25.
163. TRESE K.W., CANFIELD D.: J. Electrochem. Soc. 132, 1985, 1649.
164. TRIBUTSCH H.: Solid State Ionics, 9, 10, 1983, 41-58.

165. TROJANOWSKA B.I., ŁOBOWA T.A., CERGEEWA T.A.: Powyszenie iznostojkosti i sroka służby maszin. Kijew 1970.
166. TUTTLE J., ALBIN D., GORAL J., KENNEDY C., NOUFI R.: Solar Cells, 24, 1988, 67-79.
167. WANG S.: Solid-State Electronics. Mc Graw-Hill, New York 1966, 275-308.
168. WELLS A.F.: Structural inorganic chemistry, Oxford, Clarendon Press, 1984.
169. WERNER Z.: Postępy Fizyki, 32, 4, 1981.
170. WERT CH.A., THOMSON R.M.: Fizyka ciała stałego., PWN W-wa 1974.
171. WIEGERS G.A., BOUWMEESTER H.J.M., GERARDS A.G.: Solid State Ionics, 16, 1985, 155.
172. WILLIAMS E.W.: Gold Bulletin 3, 1980, 13.
173. WIT J.H.W.: J. Solid State Chemistry 8, 1973, 142.
174. WHITTINGHAM M.S.: Solid. St. Chem., 12, 1972, 41-99.
175. WHITTINGHAM M.S.: ed. Intercalation Chemistry., New York 1982.
176. WHITTINGHAM M.S.: J. Electrochem. Soc., 123, 1976, 315.
177. WHITTINGHAM M.S.: Electrochim. Acta, 20, 1975, 575.
178. WHITTINGHAM M.S.: Solid Electrolytes, Ed. W. von Gool and P. Hegenmuller, Academic Press, New York 1977.
179. WHITTINGHAM M.S., GAMBLE F.R.: Mat. Res. Bull., 10, 1975, 363.
180. YVON K., JEITSCHKO W., PARTHÉ E.: J. Appl. Cryst., 10, 1977, 73.

181. YVON K., JEITSCHKO W., PARTHR.: LAZY PULVERIX. A Programme to Calculate Theoretical X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns, Lab. de Crist. aux Rayons-x Universite de Geneve, 1977.
182. ZIELIŃSKI R.: Tablice statystyczne., PWN W-wa 1972.
183. ZHOU O.Z., FISCHER J.E., LIANG K.S.: Pressure-Induced Stage and Polytype Transitions in M_xTiS_2 ($M = Ag, Li$)., 6th Int. Sym. Intercalation Compounds., France 1991.

INTERKALOWANE CHALKOGENIDKI WOLFRAMU JAKO FOTOELEKTRODY PÓLPRZEWODNIKOWE

Streszczenie

Przeprowadzono proces interkalacji dwusiarczku i dwuselenku wolframu otrzymując interkalaty w postaci polikrystalicznych cienkich warstw $p\text{-M}_{0,5}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ti}$.

Podano ich podstawową charakterystykę krystalograficzną. Zbadano właściwości elektryczne, optyczne, fotoelektryczne i chemiczne. Określono zależność między pierwszym potencjałem jonizacyjnym atomu użytego do interkalacji a wielkością przewodnictwa właściwego i wytwarzanego fotoprądu przez otrzymane interkalaty. Przeprowadzono próby wykazujące możliwość wykorzystania tych interkalatów na fotoelektrody w ogniwach fotoelektrochemicznych. Zbudowano ogniwo fotoelektrochemiczne $p\text{-In}_{0,5}\text{WSe}_2/\text{KI}, \text{I}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{ITO}$, dokonano jego charakterystyki elektrycznej i sprawnościowej oraz wyjaśniono mechanizm powstawania prądu elektrycznego w tym ogniwie.

INTERCALATED TUNGSTEN CHALKOGENIDES AS SEMICONDUCTING PHOTOELECTRODES

Abstract

The process of intercalation of tungsten disulphides and diselenides has been carried out and intercalates in the form of polycrystalline thin layers of $p\text{-M}_{0.5}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$, $M = \text{Ga, In, Tl, Cu, Ti}$ obtained.

Their basic crystallographic characteristics are given. Electrical, optical, photoelectrical and chemical properties have been investigated. Relationship between the first ionizing potential of the atom used to intercalation and the magnitude of conductivity and the photocurrent produced by the obtained intercalates have been determined. Some tests showing a possibility to use the intercalates as electrodes in the photoelectrochemical cells have been carried out. A photoelectrochemical cell $p\text{-In}_{0.5}\text{WSe}_2/\text{KI, I}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{ITO}$ was built and its electrical and efficiency characteristics performed and the mechanism of electric current generation in the cell, explained.