

---

WALERY SIENICKI

---

INTERKALOWANE  
DISIARCZKI  
I DISELENKI  
MOLIBDENU  
I WOLFRAMU

---



**INTERKALOWANE DISIARCZKI I DISELENKI  
MOLIBDENU I WOLFRAMU**



**POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA**

**WALERY SIENICKI**

**INTERKALOWANE DISIARCZKI I DISELENKI  
MOLIBDENU I WOLFRAMU**

**KOSZALIN 2001**



MONOGRAFIA WYDZIAŁU MECHANICZNEGO  
NR 81

ISSN 0239-7129

Przewodniczący Uczelnianej Rady Wydawniczej  
*Szymon Palkowski*

Opiniodawcy  
*Henryk Scholl*  
*Wiesław Wojnowski*

Redaktor  
*Bronisław Słowiński*

Projekt okładki  
*Tadeusz Walczak*

© Copyright by Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej  
Koszalin 2001

WYDAWNICTWO UCZELNIANE POLITECHNIKI KOSZALIŃSKIEJ  
75-620 Koszalin, ul. Raclawicka 15-17

---

Koszalin 2001, wyd. I, ark. wyd. 5,2, format B-5, nakład 150 egz.  
Druk: INTRO-DRUK. Koszalin



**Walery Sienicki**  
**INTERKALOWANE DISIARCZKI I DISELENKI**  
**MOLIBDENU I WOLFRAMU**

**Streszczenie**

Praca zawiera opracowanie zagadnienia wykorzystania procesu interkalacji do otrzymywania nowych związków chemicznych o zaplanowanych właściwościach elektrofizycznych, przeznaczonych do zastosowania w urządzeniach elektronicznych. Opracowano metodę interkalacji warstwowych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu z wykorzystaniem chemicznych reakcji *red-ox*, otrzymując interkalowane związki chemiczne;  $M_x\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $M_x\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  w postaci polikrystalicznych cienkich warstw, gdzie  $M=\text{Ga,In,Tl}$ ,  $x=0,5$ .

Przedstawiono charakterystykę procesów interkalacji związków o budowie warstwowej oraz metody interkalacji.

Wyznaczono optymalne warunki procesu otrzymywania interkalowanych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu w postaci polikrystalicznych cienkich warstw.

Określono właściwości chemiczne interkalatów. Przeprowadzono badania struktury krystalicznej rentgenowską metodą dyfraktometryczną, oznaczając układ krystalograficzny, grupę przestrzenną, budowę i stałe sieciowe komórki elementarnej oraz zmiany zachodzące w sieci krystalicznej po interkalacji.

Przedstawiono proces narastania kryształów tworzących lite polikrystalicity warstwowe, przez tworzenie kolejnych warstw na jego powierzchni, wzrost wokół osi dyslokacji śrubowej oraz wzrost spowodowany obecnością dyslokacji mieszanych typu śrubowo-krawędziowych.

Przeprowadzono badania właściwości elektrycznych, stosując metody statystyczne określenia ilości powtórzeń pomiarów. Opracowano matematyczny model do badań przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury.

Określono zależność wartości elektrycznego przewodnictwa właściwego od temperatury, wartość przerwy energetycznej, energii aktywacji poziomów domieszkowych oraz rodzaj nośników większościowych prądu elektrycznego. Wykazano półprzewodnikowy charakter badanych związków o akceptorowym typie przewodnictwa.

Optycznie zbadano charakter przejść elektronowych pasmowej struktury energetycznej i wykazano, że interkalacja jest swoistą metodą ingerencji we właściwości materii inną niż typowe domieszkowanie.

Stwierdzono istnienie zależności wartości przewodnictwa właściwego i wartości generowanego fotoprądu przez interkalaty, od energii jonizacji atomu interkalującego.



Wykonano badania fotoelektryczne dla otrzymanych półprzewodników, wykazując ich fotoaktywność pod wpływem działania fotonów świetlnych.

Trzynasty rozdział pracy poświęcono ogniwo fotowoltaicznym, opisując dotychczasowe osiągnięcia w dziedzinie ogniw słonecznych. Przedstawiono różne formy konwersji energii słonecznej w energię elektryczną; zachodzące w półprzewodnikowych ogniwach słonecznych - stałych oraz w ogniwach fotoelektrochemicznych z ciekłym elektrolitem. Dokonano podziału fotoogniw pod względem występujących w nich złącz. Opisano wielkości charakteryzujące fotoogniwa. Otrzymane interkalaty półprzewodnikowe w postaci polikrystalicznych cienkich warstw użyto do budowy ogniw fotowoltaicznych jako fotoelektrod. Zbudowano stałe fotoogniwo cienkowarstwowe  $n\text{-CdS}/p\text{-In}_x\text{MoSe}_2$  i ogniwo fotoelektrochemiczne z ciekłym elektrolitem  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn} / \text{KI}/\text{I}_2, \text{H}_2\text{O}/p\text{-In}_x\text{WS}_2$ ,  $x=0,5$ . Zbadano charakterystyki prądowo-napięciowe tych fotoogniw, wyznaczono podstawowe parametry elektryczne oraz współczynnik konwersji energii promieniowania słonecznego w energię elektryczną. Wyjaśniono mechanizm działania tych fotoogniw.

## Spis treści

Streszczenie .....	5
Wykaz skrótów i oznaczeń .....	8
1. Wstęp .....	11
2. Rozwój badań w zakresie interkalacji struktur warstwowych .....	13
3. Charakterystyka krystalograficzna warstwowych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu .....	19
4. Otrzymywanie interkalowanego disiarczku i diselenku molibdenu oraz wolframu z atomami pierwiastków 13 grupy .....	23
5. Optymalizacja procesu otrzymywania interkalowanych związków w postaci polikrystalicznych warstw .....	25
5.1. Preparatyka i aparatura .....	28
6. Właściwości chemiczne oraz struktura krystaliczna interkalowanych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu .....	31
6.1. Wyniki badań. Dyskusja .....	32
7. Mechanizm powstawania interkalowanych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu w postaci polikrystalicznych warstw .....	37
8. Termiczna analiza różnicowa procesu narastania polikrystalicznych warstw interkalowanego disiarczku i diselenku molibdenu i wolframu .....	39
9. Struktura powierzchni wzrostowych polikrystalicznych warstw interkalowanych związków .....	44
10. Właściwości elektryczne półprzewodników .....	47
10.1. Disiarczki i diselenki molibdenu i wolframu jako półprzewodniki przyszłościowe .....	49
10.2. Metodyka badań właściwości elektrycznych .....	51
10.3. Statystyczne metody w badaniach właściwości elektrycznych interkalowanych związków .....	52
10.4. Ustalenie liczebności powtórzeń .....	53
10.5. Modelowanie matematyczne obiektu badań .....	55
10.6. Analiza wyników .....	60
11. Właściwości optyczne półprzewodników .....	64
11.1. Metodyka badań absorpcji światła .....	67
11.2. Omówienie wyników badań optycznych .....	68
12. Właściwości fotoelektryczne półprzewodnikowych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu interkalowanych atomami 13 grupy .....	70
12.1. Metodyka badań właściwości fotoelektrycznych .....	71
12.2. Omówienie wyników badań .....	72
13. Interkalowane związki chemiczne alternatywnymi materiałami w technologii ogniw słonecznych .....	75



13.1. Dotychczasowe osiągnięcia w dziedzinie ogniw słonecznych . . . . .	75
13.2. Procesy fotoelektrochemicznej przemiany energii słonecznej . . . . .	78
13.3. Podział ogniw słonecznych według rodzaju występujących w nich złącz . . . . .	82
13.4. Wielkości charakteryzujące ogniwa słoneczne . . . . .	84
13.5. Fotoogniwa z zastosowaniem interkalowanego disiarczku i diselenku molibdenu i wolframu . . . . .	87
14. Podsumowanie . . . . .	92
15. Literatura . . . . .	97
<i>Abstract</i> . . . . .	104

## Wykaz skrótów i oznaczeń

$a$	- współczynnik w matematycznym modelu obiektu badań
$a, c$	- długość krawędzi komórki elementarnej, stałe sieciowe
$\alpha$	- współczynnik absorpcji, poziom istotności
$c$	- stężenie nośników prądu, prędkość światła
$c_i$	- stężenie $i$ -tego składnika
$D$	- średnica cylindra reaktora
$D_{i,x}$	- współczynnik dyfuzji $i$ -tego składnika wzdłuż kierunku $x$
$D_o$	- współczynnik częstości przeskoku atomu, wyznaczony doświadczalnie
$D_h$	- współczynnik dyfuzji dziur
$D_e$	- współczynnik dyfuzji elektronów
$DTA$	- termiczna analiza różnicowa
$DTG$	- metoda termogravimetryczna różniczkowa
$d$	- maksymalny dopuszczalny błąd szacunku
$d_{obs}$	- odległość międzypłaszczyznowa obserwowana
$d_{obl}$	- odległość międzypłaszczyznowa obliczona
$e$	- ładunek elementarny
$E_g$	- przerwa energetyczna
$E_d$	- energia aktywacji poziomów domieszkowych
$E_v$	- natężenie pola elektrycznego
$F$	- poziom Fermiego
$FF$	- współczynnik wypełnienia
$f$	- stopnie swobody
$h, k, l$	- wskaźniki Millera
$H$	- natężenie pola magnetycznego
$H_v$	- entalpia powstawania jednego mola luk
$h$	- stała Plancka
$I_T$	- strumień masy
$i_{ph}$	- wartość fotoprądu

$J$	- natężenie prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik
$J_d$	- prąd ciemny
$J_{sc}$	- fotoprąd zwarcia
$J_m$	- fotoprąd w warunkach maksymalnego obciążenia
$J_h$	- gęstość prądu dziurowego
$J_e$	- gęstość prądu elektronowego
$J_{ph}$	- gęstość fotoprądu
$J_{i,x}$	- strumień dyfuzji i-tego składnika wzdłuż kierunku $x$
<i>ITO</i>	- indium tin oxide $In_2O_3:Sn$
$k$	- stała Boltzmanna, wskaźnik absorpcji
$\lambda$	- długość fali
$L$	- natężenie światła, długość drogi dyfuzji
$L_h$	- średnia droga dyfuzji dla dziur
$L_e$	- średnia droga dyfuzji dla elektronów
$M$	- metal
$m$	- liczba wyrazów równania regresji
$m_h$	- masa efektywna dziury
$m_e$	- masa efektywna elektronu
$N$	- liczba punktów pomiaru
$N_v$	- stężenie luk sieci krystalicznej
$n$	- półprzewodnik donorowy, minimalna liczebność powtórzeń pomiaru, współczynnik załamania
$n_o$	- pierwsze przybliżenie wymaganej liczebności pomiarów, równowagowa koncentracja elektronów
<i>Ox</i>	- akceptorowy (utleniający) składnik elektrolitu
$P_{max}$	- maksymalna moc fotoogniwa
$P_{in}$	- moc promieniowania świetlnego
$p$	- półprzewodnik akceptorowy
$p_o$	- równowagowa koncentracja dziur
$q$	- ładunek elektronu
$R$	- stała gazowa, współczynnik korelacji, współczynnik odbicia
$R_L$	- rezystancja obciążenia
<i>Red</i>	- donorowy (redukujący) składnik elektrolitu
$R_H$	- stała Halla
$S$	- wariancja
$s$	- odległość między sondami
$S_v$	- entropia powstawania jednego mola luk
SEM	- Scanning Electron Micrograph
<i>solv</i>	- ciekły elektrolit
X	- siarka, selen
$x$	- 0,5
$\mu$	- ruchliwość nośników mniejszościowych



---

$\mu_{\text{rtg}}$	- gęstość rentgenograficzna kryształu
$\mu_{\text{pik}}$	- gęstość oznaczona piknometrycznie
$I_0$	- intensywność linii, obserwowana
$e^-$	- elektron
$\eta$	- współczynnik konwersji promieniowania świetlnego w energię elektryczną, wydajność
$\nu$	- częstość drgań elektromagnetycznych
$\sigma$	- oporność właściwa
$T$	- temperatura K, transpozycja wektora lub macierzy
$TG$	- metoda termograwimetryczna
$T$	- transpozycja macierzy lub wektora
$t_a$	- wartość zmiennej rozkładu $t$ -Studenta
$U$	- zmienne kodowe, napięcie
$U_{oc}$	- napięcie fotoelektryczne w obwodzie otwartym
$U_m$	- napięcie fotoelektryczne w warunkach maksymalnego obciążenia
$u$	- wektor kolumnowy
$V$	- objętość
$V_{oc}$	- napięcie obwodu otwartego
$V_{ph}$	- fotonapięcie
$\delta$	- przewodnictwo właściwe
$\alpha$	- współczynnik absorpcji, poziom istotności

## 1. Wstęp

Od czasu zbudowania pierwszego tranzystora, w Laboratoriach Bella w 1948 roku nastąpił bardzo szybki rozwój technologii półprzewodnikowych materiałów elektronicznych. Projektowanie nowoczesnych przyrządów elektronicznych wymaga stosowania wciąż nowych materiałów półprzewodnikowych o z góry założonych, niejednokrotnie unikalnych zespołach właściwości, nieosiągalnych na ogół przez półprzewodniki stosowane dotychczas. Takimi przyszłościowymi związkami chemicznymi są disiarczki i diselenki molibdenu oraz wolframu. Dotychczasowy stan wiedzy na temat tych związków pozwolił na zastosowanie ich w technice jedynie jako stały smar o wysokiej stabilności smarnej oraz jako katalizatory w syntezach organicznych.

Warstwowa struktura heksagonalna  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  umożliwia w procesie zwanym interkalacją, na wprowadzenie dodatkowych atomów, między warstwy, a tym samym zmianę ich budowy krystalicznej oraz właściwości elektrycznych, magnetycznych, optycznych i innych. Pozwala to na otrzymanie materiału o określonych właściwościach.

Przez wiele lat największym powodzeniem w technologii przyrządów elektronicznych cieszyły się materiały monokrystaliczne o wysokim stopniu czystości oraz monokryształy z wprowadzonymi do sieci krystalicznej domieszkami zmieniającymi właściwości elektryczne tego kryształu. Jednak wysokie koszty produkcji monokryształów oraz powszechne dążenie do miniaturyzacji urządzeń elektronicznych przyczyniły się do podejmowania prac nad zastąpieniem ich innymi, tańszymi choć krystalograficznie mniej doskonałymi materiałami w postaci polikrystalicznych cienkich warstw. Obniża to znacznie koszty wytwarzania przyrządów elektronicznych, zmniejsza zużycie materiału i znacznie poszerza ilość substancji mogących znaleźć zastosowanie w elektrotechnice.

Spośród różnych elektronicznych urządzeń półprzewodnikowych, szczególne wymagania dla zastosowanych półprzewodników stawiane są w przypadku ogniw fotowoltaicznych. Dużą rolę w otrzymywaniu takich materiałów odgrywa wiedza o materiałach ukształtowana przez chemię ciała stałego. Na reakcjach chemicznych w fazie stałej oparta jest między innymi produkcja nowoczesnych materiałów półprzewodnikowych o specjalnych właściwościach elektrycznych, optoelektronicznych, termicznych, chemicznych i innych, bez których niemożliwy byłby rozwój elektroniki.

Przeprowadzone badania wykazały, że przez interkalację  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  istnieje możliwość otrzymania nowych materiałów półprzewodnikowych w postaci polikrystalicznych warstw, o właściwościach i powierzchni umożliwiającej zastosowanie w elektrotechnice bez potrzeby monokrystalizacji.

Publikowane dotąd prace nie pozwalają jednoznacznie określić



czy interkalujące atomy spełniają rolę domieszki (jak np. bor w krzemie), czy też jest to innego rodzaju ingerencja w materię, prowadząca do całkowitej zmiany materiału o nowej budowie sieci krystalicznej i swoistej pasmowej strukturze energetycznej. Brak jest też wyjaśnienia; jaka jest korelacja pomiędzy wielkością energii jonizacji atomów użytych do interkalacji, a właściwościami elektrycznymi i fotoaktywnością powstałych interkalatów? W pracy podjęto próby wyjaśnienia tych zagadnień.

Zastosowano statystyczne metody w badaniach właściwości elektrycznych, otrzymanych półprzewodnikowych związków interkalowanych.

**Praca jest syntetycznym ujęciem teoretycznych rozważań i doświadczalnych wyników badań procesów interkalacji disiarczku (diselenku) molibdenu i wolframu atomami 13 grupy oraz prac nad ich otrzymywaniem w postaci polikrystalicznych cienkich warstw, strukturą krystaliczną, właściwościami chemicznymi, elektrofizycznymi, optycznymi i fotoelektrycznymi. Rozdział 13 pracy poświęcony jest ogniom fotowoltaicznym, ze szczególnym uwzględnieniem ogniw fotoelektrochemicznych, ze względu na nieliczne opracowania na ich temat w literaturze obcej i brak takich opracowań w języku polskim. W pracy przedstawiono sposób otrzymywania fotoogniw, na bazie otrzymanych przez autora pracy interkalowanych związków półprzewodnikowych. Przedstawiono mechanizm działania tych fotoogniw oraz ich charakterystykę fotoelektryczną. Prezentowane jest cienkowarstwowe fotoogniwo heterozłączone  $p-n$  z półprzewodnikiem bazowym w postaci polikrystalicznej cienkiej warstwy interkalowanego indemu disiarczku molibdenu oraz ogniwo fotoelektrochemiczne z fotoelektrodą w postaci polikrystalicznej warstwy interkalowanego indemu disiarczku wolframu i ciekłym elektrolitem, o stosunkowo wysokiej sprawności oraz tanim wytwarzaniu.**

**Praca niniejsza przedstawia udział badań własnych w rozszerzeniu wiedzy dotyczącej przedstawionej wyżej tematyki na tle badań innych autorów.**

Opracowanie to powstało na podstawie opublikowanych wcześniej prac:

1. **W. Sienicki** - Semiconductor properties of molybdenumdiselenide intercalated with atoms of the III-A group elements. *Materials Chemistry and Physics*. 68, 119-123, 2001.
2. **W. Sienicki** – Statistical methods of investigation on the electrical properties of molybdenum disulphide intercalates. *Materials Chemistry and Physics*. 72, 347-351, 2001.
3. **W. Sienicki, T. Hryniewicz** - Tungsten diselenide heterojunction photoelectrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 43, 67-72, 1996.
4. **T. Hryniewicz, W. Sienicki** – Preparation and properties of tungsten disulphide polycrystalline thin films intercalated with guest atoms. *Materials Chemistry and Physics*. 44, 211-214, 1996.

5. **W. Sienicki** - Effect of intercalation on electrical properties of tungsten diselenide. *Materials Science*. XIX, 1-4, 1993/95.
6. **W. Sienicki** - Photoelectrochemical cells polycrystalline thin p-Ga<sub>0.5</sub>WS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>) films as photoelectrodes. *Polish Journal of Chemistry*. 66, 1139-1142, 1992.
7. **W. Sienicki** - Polikrystaliczne cienkie warstwy jako fotoelektrody w ogniwach słonecznych. *Materiały Elektroniczne*. 2, 74, 13-16, 1991.
8. **W. Sienicki** - Investigation of tungsten disulphide and diselenide intercalated by thalium. *Physica Status Solidi (a)* 106, 157-160, 1988.
9. **W. Sienicki** - Obtaining and study of tungsten dichalcogenides intercalated by indium. *Physica Status Solidi (a)*. 103, 103-105, 1987.

## 2. Rozwój badań w zakresie interkalacji struktur warstwowych

Niektóre warstwowe struktury krystaliczne mogą w sposób odwracalny wbudowywać między warstwy swojej sieci pewne obce atomy, jony lub cząsteczki. Proces taki nazywa się interkalacją, a powstałe w ten sposób nowe związki chemiczne interkalatami lub „kompleksami interkalacyjnymi” [1].

Interkalaty, to stałe fazy powstałe w wyniku wniknięcia obcych jonów, atomów lub cząsteczek między warstwy substancji krystalicznej, przy czym oryginalna struktura jest trwała także w przypadku nieobecności interkalującej substancji.

Wprowadzenie w przestrzenie międzywarstwowe sieci krystalicznej dodatkowych atomów lub jonów, tzw. „gości”, umożliwia wpływ na właściwości elektrofizyczne tych związków. Dużą grupę związków chemicznych, tworzących struktury warstwowe o różnej koordynacji metalu oraz różnym ułożeniu warstw, stanowią tlenki, siarczki i selenki metali przejściowych.

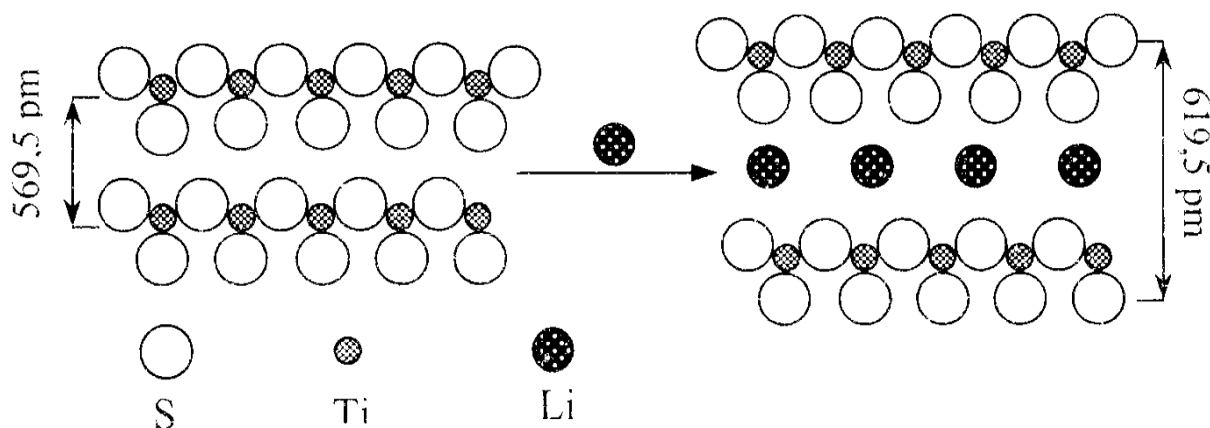
Pierwszym badaczem, który prowadził prace nad wprowadzaniem obcych atomów w przestrzenie międzywarstwowe krystalicznych struktur warstwowych był Fredenhagen. W 1926 roku otrzymał on pierwsze interkalaty grafitu, zawierające w przestrzeniach międzywarstwowych jony metali alkalicznych. Pierwsze prace na temat interkalacji chalcogenidków molibdenu i wolframu atomami metali alkalicznych opublikował W. Rüdorff w 1959 roku [2], a w 1965 roku opisał ich budowę krystaliczną [3]. Obecnie 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 [4,5].

Interkalacja może nastąpić po zanurzeniu kryształu o budowie warstwowej w odpowiedniej cieczy, może być wynikiem reakcji chemicznej [4,6,7,8],



skutkiem elektrolizy [9,10] lub fotointerkalacji [11]. Najlepsze wyniki, zapewniające interkalację w całej objętości sieci krystalicznej uzyskuje się stosując interkalację chemiczną.

Typowym związkiem interkalowanym jest  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), który powstaje w wyniku reakcji:  $x\text{Li} + \text{TiS}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{TiS}_2$ . Disiarczek tytanu jest związkiem warstwowym, w którym kolejne warstwy  $\text{TiS}_2$  związane są ze sobą, podobnie jak w graficie, słabymi siłami Van der Waalsa [12]. Wprowadzenie atomów litu pomiędzy warstwy powoduje wzrost odległości między nimi, co schematycznie przedstawia rysunek 1.



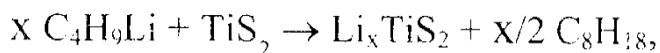
Rys. 1. Wpływ interkalacji disiarczku tytanu atomami litu na wzrost stałej sieciowej  $c$  (rys. własny)

Fig. 1. Influence of intercalation of titanium disulphide with lithium atoms on an increase in the lattice constant  $c$  (own Fig.)

Interkalacja pozwala w sposób kontrolowany otrzymać materiał o określonych właściwościach półprzewodnikowych. Chalkogenidki wolframu są najczęściej półprzewodnikami o dziurowym mechanizmie przewodzenia prądu. Wprowadzając atomy odpowiedniego pierwiastka w przestrzeń międzywarstwowe można zwiększać lub zmniejszać koncentrację dziur, a nawet zmienić typ przewodnictwa na elektronowy o różnym stężeniu elektronów [5].

W przypadku interkalacji metodą 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 elektronowo-jonowym przewodnictwem i mogą służyć jako elektrody w ogniwach elektrochemicznych [12].

Mechanizm interkalacji może polegać na reakcji z przeniesieniem elektronu [13,14,15,16,17] lub reakcji z przeniesieniem jonu [18,19]. Przykładem reakcji z przeniesieniem elektronu jest interkalacja zachodząca w układzie  $\text{Li-TiS}_2$ , prowadząca do otrzymania  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ):  
 - na drodze chemicznej reakcji  $\text{TiS}_2$  z n-butylolitem;



- na drodze elektrochemicznej w układzie; Li / LiClO<sub>4</sub> w dioksanie / TiS<sub>2</sub>.

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  $E_g$  nie jest zbyt duża ( $E_g < 2\text{eV}$ ) [13,20,21,22,23,24].

Reakcji interkalacji z przeniesieniem jonu ulegają związki chemiczne o budowie warstwowej, posiadające dostatecznie dużą szerokość pasma zabronionego, uniemożliwiająca przejście elektronów do pasma przewodnictwa. Przykładem jest reakcja interkalacji heksatiodifosfordimanganu z kationami sodu:  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6 + 2x\text{Na}^+ \rightarrow \text{Mn}_{2-x}\text{Na}_{2x}\text{P}_2\text{S}_6 + x\text{Mn}^{2+}$ . 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 [25,18,19,23]. Pierwsze interkalaty otrzymano na drodze bezpośredniej reakcji chemicznej z pierwiastków lub związków dwuskładnikowych w podwyższonej temperaturze [25]. 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 chalkogenidków typu:  $\text{M}_x\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $\text{M}_x\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $\text{M}_x\text{TiS}_2$ ,  $\text{M}_x\text{NbS}_2$ ,  $\text{M}=\text{Li,Na,K,Tl}$  [3,26,27,28,29] oraz  $\text{M}_{0,5}\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $\text{M}=\text{Ga,In,Tl,Cu,Ti}$  [30,31]. Skutkiem interkalacji jest wyraźny wzrost przewodnictwa elektronowego oraz przesunięcie poziomu Fermiego ku większym energiom. Jednocześnie pozostające w luźnej przestrzeni, pomiędzy warstwami, jony  $\text{M}^+$  posiadają dużą swobodę poruszania się. Przewodność jonowa dla  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ , w zależności od  $x$  i temperatury, zmienia się w granicach  $10^{-4}$ – $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , natomiast energia aktywacji dyfuzji  $\text{Li}^+$  wynosi około 0,10 eV [10]. Zaobserwowano również, że obce 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 [32,33]. Badania przewodnictwa elektrycznego interkalatów wykazują, że obok przewodnictwa elektronowego występuje tam również przewodnictwo jonowe, związane z dyfuzją jonów wprowadzonych w procesie interkalacji. Dyfuzja ta odbywa się wzdłuż przestrzeni międzywarstwowych [34]. Dla przykładu: współczynnik dyfuzji  $D$  jonów  $\text{Ag}^+$  wprowadzonych do sieci warstwowej  $\text{TaS}_2$  w różnych ilościach wynosi: w  $\text{Ag}_{1/3}\text{TaS}_2$   $D = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ , a w  $\text{Ag}_{2/3}\text{TaS}_2$   $D = 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  [10,35,36].

Istnieją materiały półprzewodnikowe, dla których akt interkalacji jak

i deinterkalacji zachodzić może w wyniku promieniowania świetlnego. Podczas foto-interkalacji lub foto-deinterkalacji zachodzi wymiana jonów i elektronów między półprzewodnikowym związkem chemicznym a elektrolitem. Energia fotonów 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*:

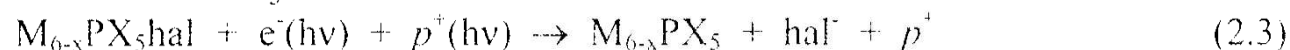


b) świetlna-indukcja deinterkalacji  $H_yTiO_2$  typu-*n*:

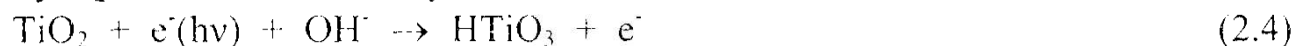


M = metal, P = fosfor, X = S, Se, hal = chlorowec, solv - ciekły elektrolit.

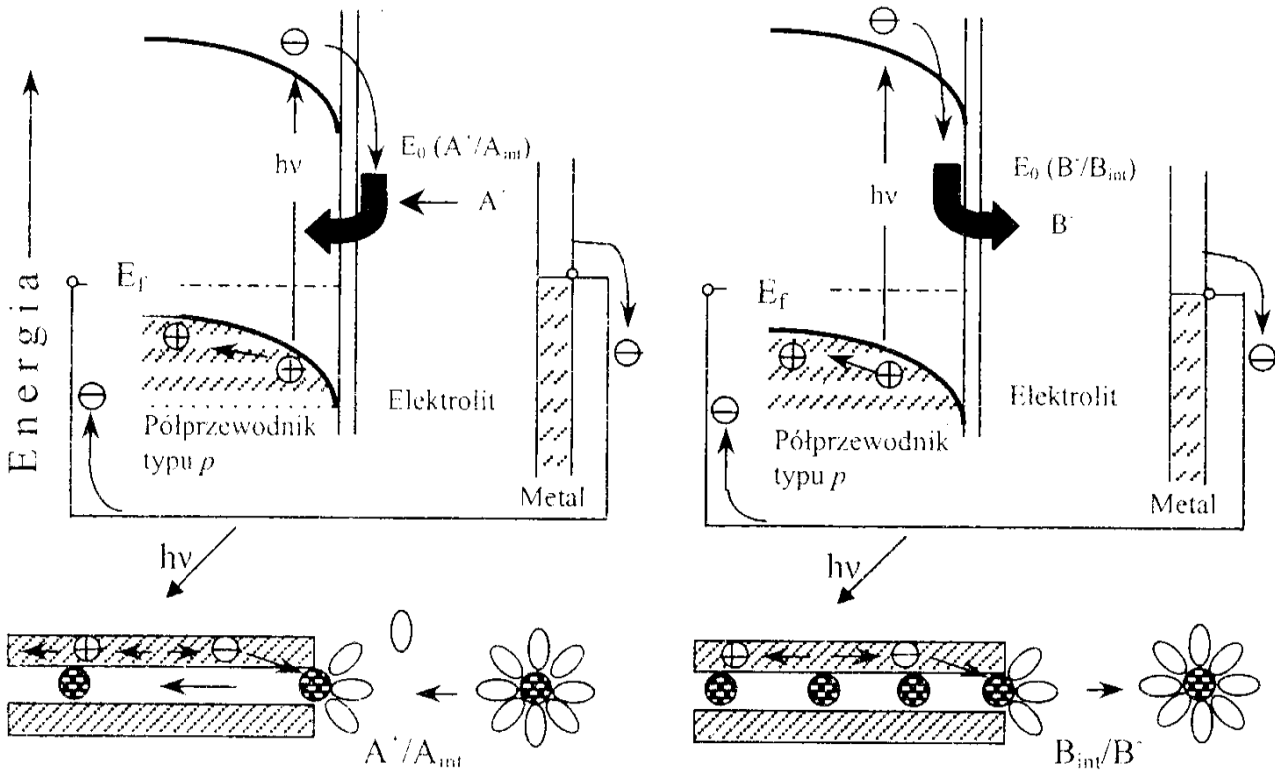
W przypadku reakcji (1) generowane światłem elektrony powodują redukcję interkalującego kationu  $T^+$  do obojętnego atomu T i przyjęcia go do wnętrza sieci. Interkalowany półprzewodnik ładuje się dodatnio. W przypadku reakcji (2) foto-generacja dziur powoduje utlenienie atomów wodoru do kationów  $H^+$  i ich migrację do elektrolitu. Deinterkalowany półprzewodnik ładuje się ujemnie. Fotoreakcje (1) i (2) dotyczą procesu foto-interkalacji lub foto-deinterkalacji 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:

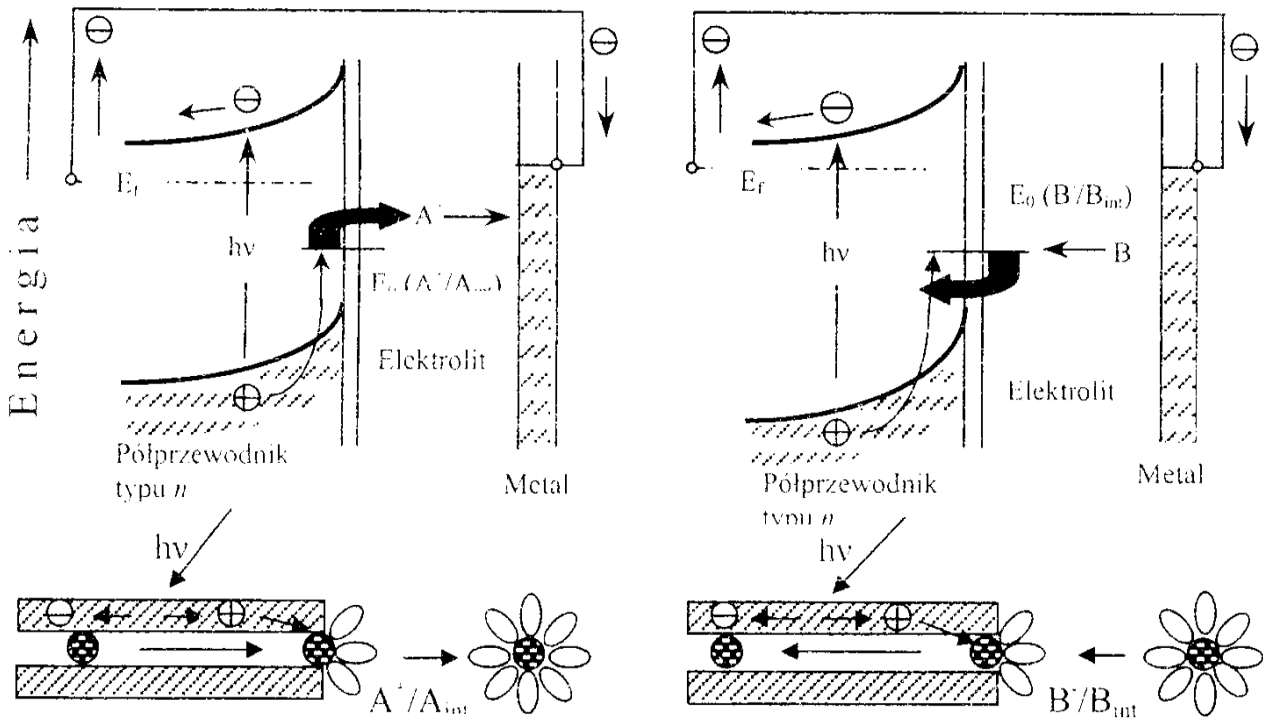


Konsekwencją świetlnej interkalacji jest transfer jonów przez granicę faz półprzewodnik/elektrolit i ładowanie półprzewodnikowej elektrody ujemnym lub dodatnim ładunkiem. Układ składający się z takiej fotoelektrody półprzewodnikowej, ulegającej foto-interkalacji, zanurzonej w elektrolicie i kontrelektrody (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 (2.1) i (2.3), przedstawia rysunek 2. Procesy fotoelektrochemiczne zachodzące według mechanizmów przedstawionych w równaniu (2.2) i (2.4) przedstawia rysunek 3.



Rys.2. Foto-interkalacja i foto-deinterkalacja w układzie  $p$ -przewodnik/elektrolit. (na podstawie pracy H.Tributsch'a) [11]

Fig.2. Photo-intercalation and photo-deintercalation in the  $p$ -conductor/electrolyte system. (after H.Tributsch [11])

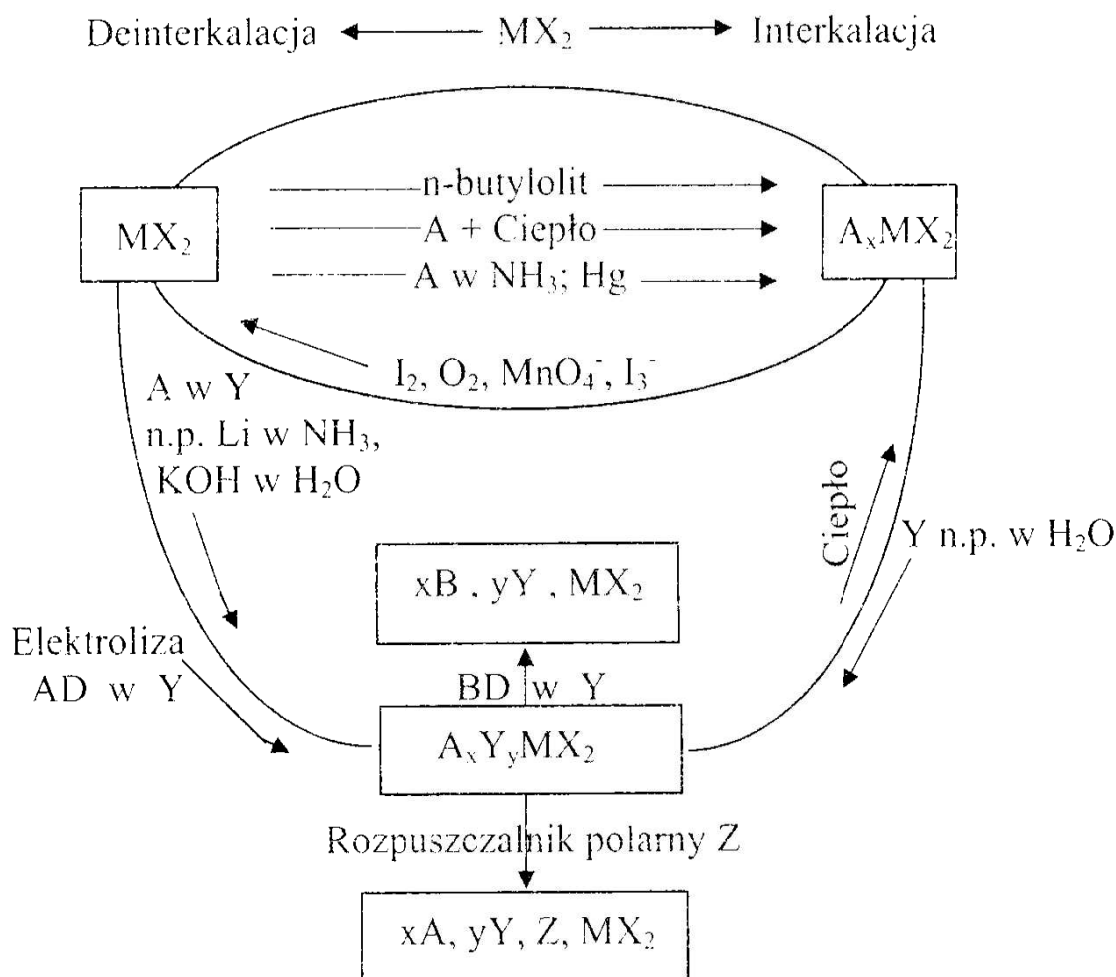


Rys.3. Foto-interkalacja i foto-deinterkalacja w układzie  $n$ -przewodnik/elektrolit. (na podstawie pracy H.Tributsch'a) [11]

Fig.3. Photo-intercalation and photo-deintercalation in the  $n$ -conductor/electrolyte system. (after H.Tributsch [11])



Dichalkogenidki metali przejściowych  $MX_2$  tworzą interkalaty z metalami, jonami tych metali i cząsteczkami chemicznymi. Interkalacja może zachodzić z roztworów jak i przez bezpośrednie oddziaływanie atomów pierwiastka. Schemat stosowanych metod interkalacji i deinterkalacji dwuchalkogenidków metali przejściowych  $MX_2$  przedstawia rysunek 4.



Rys.4. Schemat stosowanych metod interkalacji i deinterkalacji warstwowych dichalkogenidków metali przejściowych  $MX_2$ . (na podstawie pracy Whittingham'a [4])  
 Fig. 4. Diagram of methods applied to intercalation and deintercalation of laminar dichalcogenides of transition metals  $MX_2$ . (after Whittingham [4])

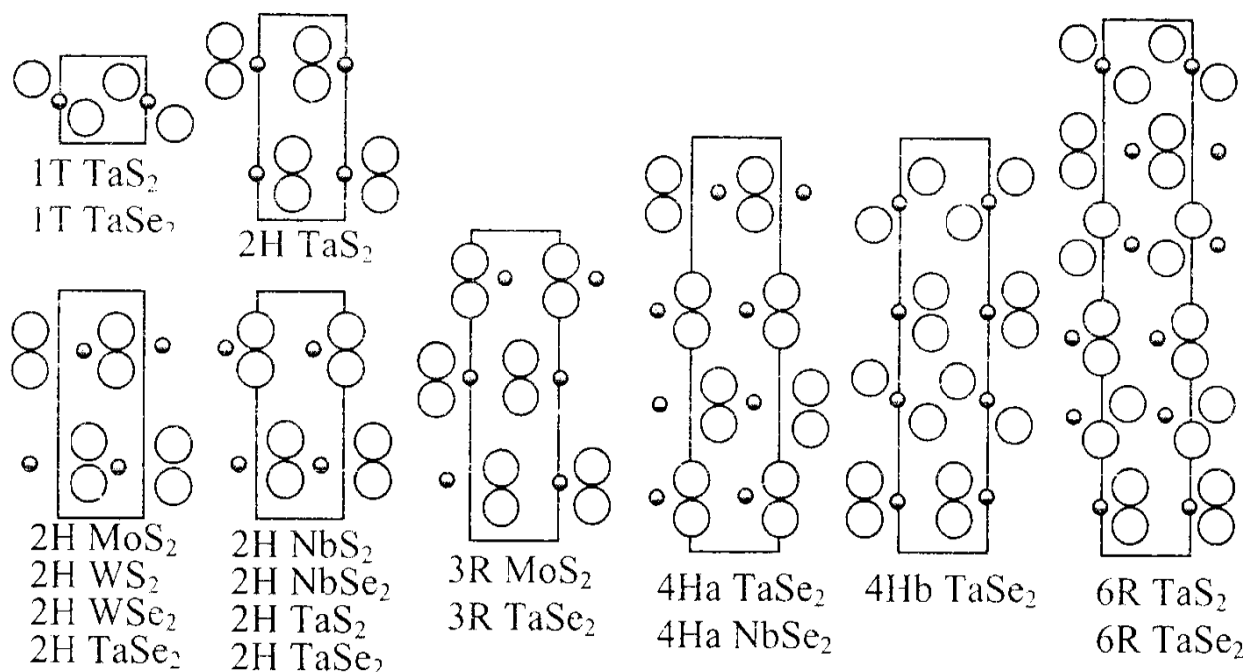
### 3. Charakterystyka krystalograficzna warstwowych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu

Właściwości fizyczne i chemiczne ciał krystalicznych zależą w znacznym stopniu od sposobu ułożenia atomów, jonów bądź cząsteczek w sieci krystalicznej, od rodzaju wiązań chemicznych w kryształach oraz od obecności dodatkowych, obcych atomów w sieci krystalicznej tych ciał. Właściwości *elektryczne, magnetyczne, optyczne i inne zależą w pierwszym rzędzie od rozmieszczenia elektronów walencyjnych*. W obrębie tego samego typu struktur charakter wiązań może być różny i zależy przede wszystkim od konfiguracji elektronowej atomów i masy atomowej pierwiastków. Rodzaj wiązań chemicznych, utrzymujących strukturę kryształu w całości, decyduje o tym czy dane ciało stałe jest metalem, półprzewodnikiem czy izolatorem. W większości przypadków substancje o tym samym składzie chemicznym mogą występować w kilku różnych formach (modyfikacjach) strukturalnych, zwanych odmianami polimorficznymi. Ten sam pierwiastek w jednej modyfikacji strukturalnej ma cechy metaliczne (np. cyna biała), natomiast w drugiej jest półprzewodnikiem (cyna szara). Węgiel jako diament jest izolatorem, a w innej modyfikacji jako grafit jest półprzewodnikiem z cechami metalicznymi w pewnym kierunku krystalograficznym. Specjalny przypadek polimorfizmu stanowi politypia, polegająca na różnym nakładaniu się zwarcie ułożonych warstw. Wymiary komórki elementarnej modyfikacji politypowych różnią się jedynie w kierunku prostopadłym do tych warstw. Różne substancje krystalizujące w tym samym typie struktury nazywamy izostrukturnymi lub izotypowymi [37].

Dużą grupę półprzewodnikowych związków chemicznych stanowią siarczki i selenki metali przejściowych o strukturze warstwowej. Słabe oddziaływanie pomiędzy warstwami jest powodem istnienia dużej liczby wolnych pozycji w przestrzeniach van der Waalsa, co pozwala na wprowadzenie dodatkowych, obcych atomów w przestrzenie międzywarstwowe. Do pierwiastków tworzących chalcogenidki o strukturze warstwowej należą wszystkie pierwiastki z 4, 5 i 6 grupy oraz dodatkowo Re, Pt, Sn, Pb. Związki te zbudowane są z dwóch heksagonalnych zwartych warstw chalcogenidku, między którymi ułożone są jony metali przejściowych. Jony tych metali zajmują dwa położenia: oktaedryczne lub trygonalno-pryzmatyczne. Metale przejściowe Ti, Zr, Hf, V, Cr, Re, Pt, Sn, Pb zajmują położenia w lukach oktaedrycznych, Mo i W położenia w lukach trygonalno-pryzmatycznych, natomiast Nb i Ta może zajmować oba położenia [38,39].

Względne położenie wszystkich atomów warstwowej heksagonalnej struktury może być opisane za pomocą symboli ABC. Trzy różne, równoległe położenia warstw opisane są literami A, B i C, gdzie: 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:

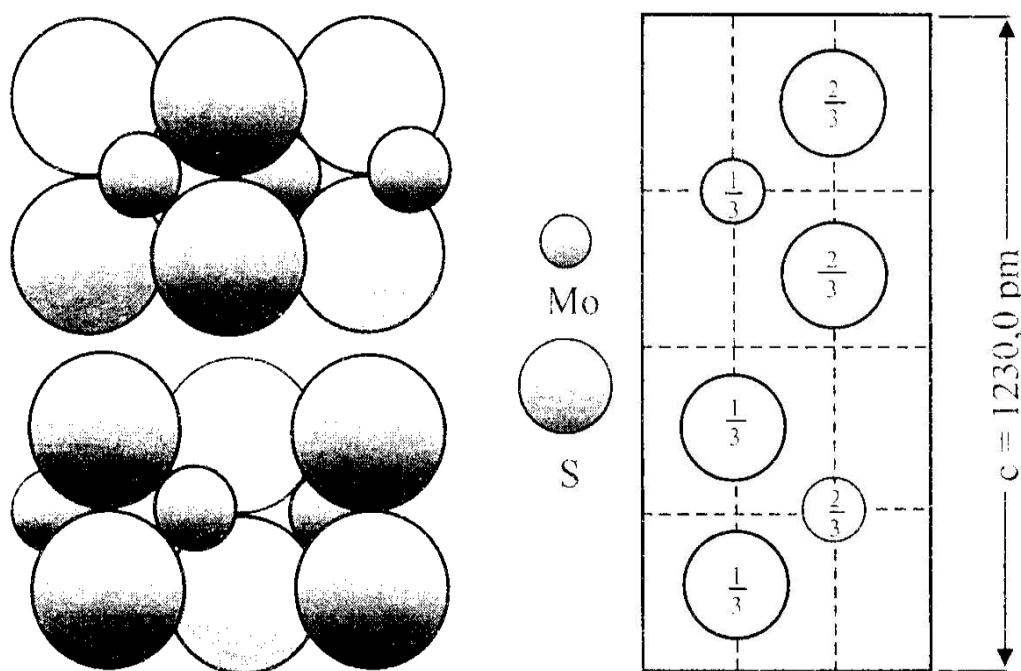
1T TaS<sub>2</sub> - AbCAbC, 2H TaS<sub>2</sub> - AbACbC, 1T LiTaS<sub>2</sub> - AbC[b]AbC[b].  
 W strukturze 1T TaS<sub>2</sub> i LiTiS<sub>2</sub> wszystkie atomy metalu znajdują się w lukach oktaedrycznych i nie są traktowane jako osobna warstwa. Konfiguracja atomów w komórce elementarnej powtarza się po każdej podwójnej warstwie zbudowanej z chalcogenidku. Natomiast w strukturze 2H TaS<sub>2</sub> atomy metalu znajdują się w lukach trygonalno pryzmatycznych, a konfiguracja atomów w komórce elementarnej powtarza się po każdych dwóch warstwach podwójnych (rys.5). Warstwowe chalcogenidki metali przejściowych V i VI grupy tworzą szereg struktur o różnych modyfikacjach politypowych, których rzuty w płaszczyźnie (11 $\bar{2}$ 0) przedstawia rys.5 [40-44]. Modyfikacja 1T, w której występuje TaS<sub>2</sub> i TaSe<sub>2</sub>, charakteryzuje się tylko jedną warstwą podwójną w komórce elementarnej. W prostej modyfikacji politypowej 1T krystalizują również chalcogenidki tytanu, cyrkonu, hafnu, wanadu i niobu. Trzy różne modyfikacje 2H, charakterystyczne odpowiednio dla TaS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> i NbS<sub>2</sub>, zawierają dwie podwójne warstwy w okresie identyczności. Modyfikację politypową 3R, w której występuje również MoS<sub>2</sub> oraz TaSe<sub>2</sub> cechują trzy podwójne warstwy o różnym ułożeniu. Odmiany politypowe 4Ha i 4Hb, w których występuje TaSe<sub>2</sub> zawierają cztery podwójne, różnie ułożone warstwy w okresie identyczności. W komórce elementarnej modyfikacji politypowej 6R (TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>) znajduje się sześć podwójnych różnie ułożonych warstw (rys.5).



Rys.5. Ułożenie w płaszczyźnie (11 $\bar{2}$ 0) znanych modyfikacji politypowych warstwowych dichalcogenidków metali przejściowych V i VI grupy. (na podstawie pracy A.A. Balchin'a [44])

Fig. 5. Array in the plane (11 $\bar{2}$ 0) of well known modified polytypical laminar dichalcogenides of transition metals of the Groups V and VI. (after A.A. Balchin [44])

Disiarczek i diselenek molibdenu krystalizuje najczęściej w heksagonalnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $P6_3/mmc$  z dwoma cząsteczkami w komórce elementarnej (rys.6). Kryształy tych związków zbudowane są z trójwarstwowych pakietów (Se)S-Mo-S(Se) związanych wewnątrz silnymi wiązaniami o charakterze kowalencyjnym przy pomocy hybrydów  $d^4sp$ . Sąsiednie pakiety trójwarstwowe związane są ze sobą słabymi wiązaniami van der Waalsa [45]. Pomiedzy nakładającymi się pakietami warstwowymi znajdują się puste przestrzenie, w które mogą wbudować się dodatkowe atomy, zajmując pozycje oktaedryczne lub trygonalno-pryzmatyczne [4].



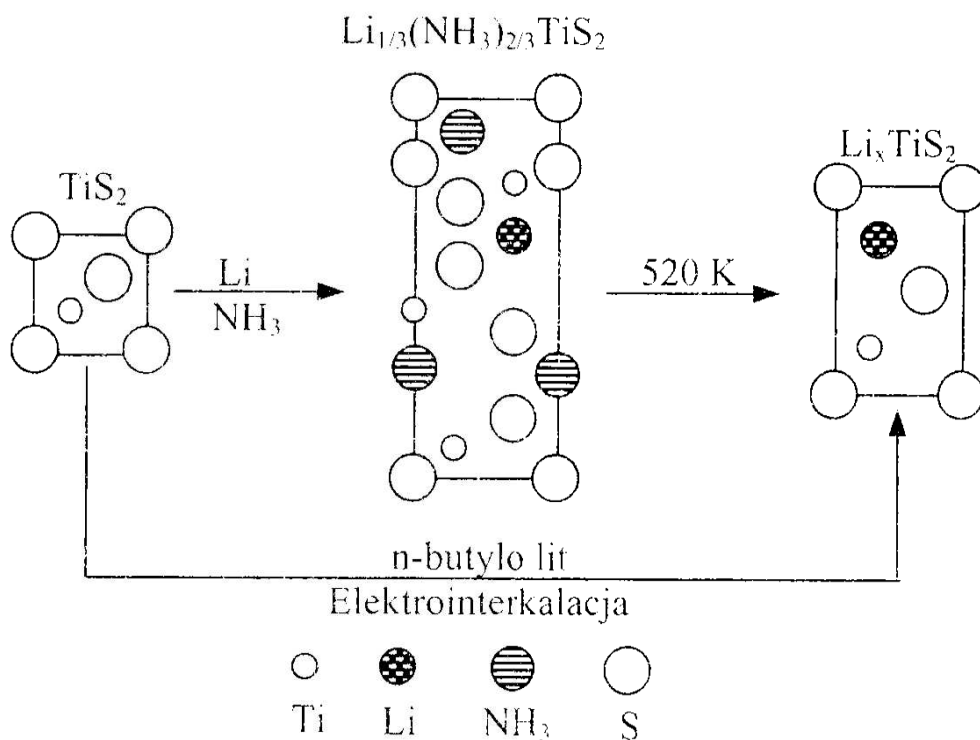
Rys. 6. Schemat ułożenia atomów w komórce elementarnej heksagonalnego MoS<sub>2</sub> i rzut struktury w płaszczyźnie (110). (na podstawie pracy A.A.Balchin'a [44] )

Fig. 6. Diagram of the atom array in a unit cell of hexagonal MoS<sub>2</sub> and projection of the microstructure in the plane (110). (after A.A.Balchin [44] )

Wprowadzenie jonów metali pomiędzy warstwy powoduje wzrost odległości między nimi. Stała sieciowa w kierunku prostopadłym do warstw rosną wraz z ilością wprowadzonych jonów, a przyrost ten jest bardziej wyraźny przy wprowadzaniu pierwszych jonów. Dzieje się tak dlatego, że słabe wiązania van der Waalsa są, ze wzrostem ilości wprowadzonych jonów, stopniowo zastępowane przez znacznie silniejsze wiązania jonowe, w miarę jak przybywa jonów metalu. Interkalację przeprowadzić można również stosując obojętne cząsteczki. Przykładem może być interkalacja amoniakiem, którego cząsteczki (dzięki polarnej budowie) szczególnie łatwo wnikają w przestrzenie międzywarstwowe, a stosunkowo duże ich wymiary powodują znaczne



zwiększenie odległości międzywarstwowych, co ułatwia wniknięcie w nie innych mniejszych atomów lub jonów metali. Interkalację tego typu prowadził M.S. Whittingham, stosując roztwór litu w ciekłym amoniaku do interkalacji disiarczku tytanu litem. W pierwszym etapie procesu powstają interkalaty mieszane z atomami metalu i amoniakiem, a następnie w wyższej temperaturze lub w próżni amoniak opuszcza kryształ pozostawiając w przestrzeniach międzywarstwowych atomy litu [4]. Disiarczek tytanu interkalowany litem otrzymywany był również w wyniku reakcji chemicznej  $\text{TiS}_2$  z n-butyloitem oraz elektrolitycznie z użyciem  $\text{TiS}_2$  jako katody i roztworu soli litu [4] (rys.7).



Rys.7. Przemiany struktury disiarczku tytanu w płaszczyźnie (110) pod wpływem interkalacji litem w obecności amoniaku oraz po interkalacji elektrolitycznej. (na podstawie pracy M.S. Whittingham'a [4])

Fig. 7. Change in the titanium disulphide microstructure in the plane (110) under the influence of intercalation with lithium in the presence of ammonia and after electrolytic intercalation. (after M.S. Whittingham [4])

Otrzymane, powyższą metodą interkalaty:  $\text{Li}_{1-x}(\text{NH}_3)_x\text{TiS}_2$  i  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ , ( $0 < x < 1$ ) tworzą homogeniczne fazy, w których „rozciągnięciu” ulega parametr  $c$  sieci w stopniu zależnym od ilości i wielkości wprowadzonego, obcego atomu lub cząsteczki [5,46].

Interkalujące atomy (jony) ulegają dyfuzji głównie wzdłuż warstw związanych siłami van der Waalsa. Dyfuzja prostopadle do warstw jest bardzo mała [39]. Badania nad warstwowym związkem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wykazały, że dyfuzja miedzi wzdłuż warstw van der Waalsa tego związku jest osiem razy większa niż w kierunku prostopadłym do tych warstw [47]. Dyfuzja interkalujących atomów

może zachodzić w postaci przeskoków od przestrzeni tetraedrycznej przez szczeliny do przestrzeni oktaedrycznej, lub w postaci przeskoków przez szczeliny między przestrzeniami trygonalno pryzmatycznymi. Energia aktywacji dyfuzji między przestrzeniami trygonalno pryzmatycznymi jest niższa niż w przypadku dyfuzji między przestrzeniami tetraedrycznymi a oktaedrycznymi. Położenie w przestrzeni oktaedrycznej jest energetycznie bardziej stabilne niż w przestrzeni tetraedrycznej [48,49].

Struktury warstwowe o zróżnicowanej koordynacji metalu i różnym ułożeniu warstw tworzą również tlenki metali przejściowych z metalami alkalicznymi [50]. Wykazują one jednak znacznie mniejszą trwałość termodynamiczną w porównaniu z siarczkami i selenkami, z uwagi na bardziej jonowy charakter wiązań chemicznych metal-tlen. Warstwowa struktura tych tlenków utrzymywana jest dzięki jonom alkalicznym, kompensującym siły odpychające pomiędzy warstwami tlenowymi [9].

Znaną grupą związków interkalowanych są też brązy o strukturze kanałowej, takie jak:  $M_xWO_3$ ,  $M_xCoO_3$ ,  $M_xNbO_3$ ,  $M=Li,Na,Cu,Ag,La,Sr$ ,  $0,3 < x < 0,4$ . Brązy wolframowe zbudowane są z oktaedrów wolframowo-tlenowych, połączonych z sobą narożami. Jeżeli np. oktaedry są połączone w ten sposób, że tworzą sześcian o strukturze regularnej, we wnętrzu tego sześcianu 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 ulegać jonizacji, a elektrony przekazane do pasma przewodnictwa kryształu nadają im charakterystyczne właściwości, od których pochodzi historyczna nazwa brązów. Związki te charakteryzują się: 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 [8,51,52].

#### **4. Otrzymywanie interkalatów disiarczku i diselenku molibdenu oraz wolframu z pierwiastkami 13 grupy**

Badania nad otrzymywaniem chalcogenidków molibdenu i wolframu prowadzone są od dawna i poświęcono im wiele prac. Pierwsze prace na temat syntezy disiarczku molibdenu opublikowane zostały przez Schultena już w 1889 roku i Guicharda w 1901 roku [53]. Ogrzewali oni mieszaninę  $K_2CO_3$ , S i  $MoO_2$  otrzymując  $MoS_2$ . Powstały, jako produkt uboczny, wielosiarczki potasu usuwano przez przemywanie wodą. Van Arkel prowadził bezpośrednią syntezę ogrzewając molibden i siarkę w żelaznej rurze. Metody te prowadziły

do otrzymania  $\text{MoS}_2$  w postaci drobnego proszku, krystalizującego w typowym dla  $\text{MoS}_2$  układzie heksagonalnym. Bell i Herfert, stosując wysoką temperaturę i podwyższone ciśnienie zsyntezowali  $\text{MoS}_2$  w formie romboedrycznej [54]. Amorficzny  $\text{MoS}_2$  wytrącano podczas ogrzewania roztworu tetratomolibdenianu VI  $\text{M}_2\text{MoS}_4$ ,  $\text{M}=\text{Na},\text{K}$  pod zwiększonym ciśnieniem w autoklawie [55]. Wiele prac dotyczy prób otrzymywania dichalkogenidków molibdenu i wolframu w postaci dużych monokryształów [56,57]. Próby te najczęściej nie dawały zamierzonych efektów. Fivoz i Mooser stosując chemiczny transport masy za pomocą  $\text{Br}_2$  otrzymali monokryształy  $\text{MoS}_2$  i  $\text{MoSe}_2$  [58]. Wymiary tych monokryształów pozwoliły na zbadanie ich struktury i właściwości, ale były też zbyt małe aby zastosować je w elektrotechnice. Próby otrzymania monokryształicznych chalkogenidków wolframu i molibdenu z wysokotemperaturowych roztworów w Se, Te, Sb, Bi lub  $\text{PbCl}_2$ , prowadzone w Hahn-Meitner Institut w Berlinie, pozwoliły również na wyhodowanie monokryształów, ale również o wymiarach zbyt małych aby mogły znaleźć zastosowanie w elektrotechnice [59,60]. Trudności i wysokie koszty otrzymania dużych monokryształów tych związków skierowały zainteresowania badaczy w stronę polikryształicznych cienkich warstw, które choć krystalograficznie mniej doskonałe niż monokryształy, ale znacznie tańsze niż monokryształy i łatwiejsze do wytwarzania znalazły zastosowanie w elektrotechnice.  $\text{WS}_2$  w postaci cienkiej warstwy otrzymano działając strumieniem  $\text{H}_2\text{S}$  na napyłoną wolframem powierzchnię folii molibdenowej lub płytki kwarcowej [61]. Cienkie warstwy  $\text{MoS}_2$ , osadzone na powierzchnię grafitową otrzymano stosując metodę CVD-chemicznego osadzania par w reakcji  $\text{MoCl}_5$  z  $\text{H}_2\text{S}$  [62]. Pierwsze prace nad interkalacją prowadził Rüdorff wprowadzając w przestrzenie międzywarstwowe grafitu i chalkogenidków metali przejściowych typu  $\text{MX}_2$ ,  $\text{M}=\text{Mo},\text{W},\text{Ti}$ ,  $\text{X}=\text{S},\text{Se}$  atomy metali alkalicznych. Zanurzał on interkalowany związek w ciekłym amoniakalnym roztworze metalu alkalicznego powodując dyfuzję roztworu w przestrzenie międzywarstwowe sieci krystalicznej, a następnie usuwał amoniak termicznie, pozostawiając metal alkaliczny [3]. Interkalacji  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  sprzyja ich budowa krystaliczna. Związki te krystalizują w układzie heksagonalnym, grupie przestrzennej  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  w strukturze warstwowej. Komórka elementarna zawiera dwie cząsteczki związku,  $Z=2$  [63]. Kryształy tych związków składają się z trójwarstwowych pakietów  $(\text{Se})\text{S}-\text{Mo}-\text{S}(\text{Se})$ ,  $(\text{Se})\text{S}-\text{W}-\text{S}(\text{Se})$ , związanych wewnątrznie silnymi wiązaniami o charakterze kowalencyjnym. Sąsiednie pakiety trójwarstwowe związane są ze sobą słabymi wiązaniami van der Waalsa [45]. Pomiedzy nakładającymi się pakietami warstwowymi znajdują się puste przestrzenie, w które mogą wbudować się dodatkowe atomy zajmując pozycje oktaedryczne lub trygonalno-pryzmatyczne [4].

Na temat interkalacji związków warstwowych publikowanych jest obecnie wiele prac [4,19,23,25,27,28,35,39,64-77]. Przegląd literatury wykazał jednak

brak opracowań na temat interkalacji  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  atomami pierwiastków 13 grupy, co skłoniło autora tej pracy do podjęcia badań na ten temat.

## 5. Optymalizacja procesu otrzymywania interkalowanych związków w postaci polikrystalicznych warstw

Opracowując proces otrzymywania interkalowanych disiarczków i diselenków molibdenu oraz wolframu, starano się stworzyć optymalne warunki prowadzące do powstania tych związków w postaci polikrystalicznych cienkich warstw (filmu) o właściwościach i wymiarach pozwalających zastosować je w fotoogniwach. Zastosowana metoda wymaga użycia reaktora, pozwalającego prowadzić proces chemiczny w układzie zamkniętym (bez dostępu powietrza), w wysokich temperaturach, podwyższonym ciśnieniu, pracującego w sposób ciągły przez wiele godzin. Powyższe wymagania spełnia kwarcowa ampula z masą reakcyjną w środku, zatopiona próżniowo ze stożkowym zakończeniem i umieszczona w temperaturowo dwustrefowym piecu rurowym. W ampule tej zachodzą reakcje chemiczne i procesy o charakterze fizycznym. W strefie temperatury wyższej przebiega gwałtowna reakcja chemiczna utlenienia i redukcji między składnikami masy reakcyjnej tj.: molibdenem, wolframem, siarką lub selenem i wybranymi chalcogenidkami metali. Następnie zachodzi sublimacja i dyfuzja wzdłuż gradientu temperatury w strefę temperatury niższej, gdzie następuje kondensacja i wzrost krystaliczny warstwy. Uzyskanie produktu o założonych właściwościach, przy użyciu wymienionych substratów i wybranego reaktora, wymaga zastosowania optymalizacji procesu technologicznego [78,79]. Reaktor (kwarcowa ampula) powinien posiadać objętość i kształt umożliwiający prowadzenie procesu przy optymalnych wielkościach ciśnienia i temperatury w strefie sublimacji i strefie kondensacji. Projektując cylindryczną ampulę o zadanej objętości  $28 \div 34 \text{ cm}^3$ , długości  $14 \div 15 \text{ cm}$  i średnicy wewnętrznej  $1,6 \div 1,7 \text{ cm}$ , wykorzystano równanie wiążące zadaną objętość  $V$ , długość  $L$  i średnicę cylindra  $D$ :

$$\frac{\pi D^2 L}{4} = V \quad (5.1)$$

Pole całkowitej powierzchni wewnętrznej  $S$  tych ampul wynosi  $74 \div 85 \text{ cm}^2$ . Grubość ścianki ampuly wynosi  $0,1 \text{ cm}$ . Ograniczając iloraz średnicy i długość do wielkości  $0,107 \leq D/L \leq 0,121$ , nadano ampule proporcje sprzyjające dyfuzji materiału wewnątrz oraz umożliwiono umieszczenie jej w rurowym piecu strefowym z regulacją gradientu temperatury tak, aby strefy odparowania (sublimacji) i kondensacji ampuly pokrywały się z odpowiadającymi im strefami pieca. Kwarcowe ampuly (o zaprojektowanych wymiarach) mogą



pracować w temperaturach maksymalnych sięgających 1373 K bez dostrzegalnych zmian, wytrzymując w tych warunkach ciśnienie do około  $10^6$  Pa (10 atm). Dwugramowe mieszaniny reakcyjne umieszczone w tych ampułach, pozwalają na uzyskanie interkalowanych siarczków i selenków molibdenu oraz wolframu w postaci polikrystalicznych cienkich warstw, o grubości około 0,01 cm i powierzchni od  $22 \text{ cm}^2$  do  $28 \text{ cm}^2$  (w zależności od gęstości produktu). Warstwy te tworzą się w wyniku reakcji chemicznych i procesów o charakterze fizycznym, zachodzących pod wpływem działania gradientu temperatury, ciśnienia i stężenia. W strefie temperatury wyższej zachodzi reakcja chemiczna między substratami oraz sublimacja powstałych związków chemicznych. Sublimujące związki chemiczne przenoszą się głównie przez dyfuzję pod wpływem utworzonego gradientu temperatury w strefę temperatury niższej, w której zachodzi ich kondensacja i krystalizacja.

Optymalizując proces powstawania produktu, korzystano z równań wynikających z praw dyfuzji Ficka. Równanie opisujące układ, w którym wytworzono gradient temperatury wzdłuż osi  $x$  odzwierciedla procesy zachodzące w zatopionej próżniowo ampule z materiałem w środku i umieszczonej poziomo w gradiencie temperaturowym.

$$I_T = -D'c \frac{dT}{dx} \quad (5.2)$$

$I_T$  - przepływ strumienia masy wywołany przez gradient temperatury  $dT/dx$ , proporcjonalny do stężenia  $c$  i do wielkości gradientu temperatury. Przepływ ten nosi nazwę dyfuzji termicznej.  $D'$  jest współczynnikiem dyfuzji termicznej. Na skutek wzmożonej sublimacji w strefie temperatury wyższej oraz kondensacji w strefie temperatury niższej zamkniętej ampule wytworzy się gradient stężenia  $dc/dx$ , który wywoła stężeniowy przepływ dyfuzyjny masy  $I_d$  w kierunku strefy kondensacji.

$$I_d = -D \frac{dc}{dx}, \quad D - \text{współczynnik dyfuzji.} \quad (5.3)$$

Zależność współczynnika dyfuzji  $D$  od temperatury przedstawia zależność typu Arrheniusa  $D = D_0 \exp(-E/RT)$ . Równanie to wskazuje na wykładniczy wzrost współczynnika dyfuzji  $D$  z odwrotnością temperatury bezwzględnej. Przy czym:  $D_0$  - współczynnik dyfuzji  $\text{cm}^2/\text{s}$  przy ogólnym ciśnieniu równym 0,1 MPa i  $T=273\text{K}$ ,  $E$  - energia przeniesienia (aktywacji) posiadająca wymiar (energia  $\cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  - stała gazowa,  $T$  - temperatura w skali bezwzględnej.

Jak wynika z przedstawionych równań (5.1-3) szybkością wzrostu kryształów można sterować stosując odpowiednio wysokie temperatury oraz odpowiedni gradient temperatury między strefą sublimacji, a strefą kondensacji. Zupełna dowolność parametrów technologicznych nie jest jednak możliwa z kilku powodów. Wytrzymałość (reaktora) ampuł kwarcowych jest

ograniczona ze względu na temperaturę topnienia kwarcu, wynoszącą 1423 K (1150°C) oraz wytrzymałość mechaniczną na rozerwanie, które następuje po przekroczeniu ciśnienia  $10^6$  Pa. Podczas dużych szybkości wzrostu kryształu, front krystalizacji staje się niestabilny. Wstrzymaniu ulega wzrost monokrystaliczny, a zaczyna się wzrost dendrytyczny. Nie uzyskuje się polikrystalicznej cienkiej warstwy o stosunkowo wysokim stopniu uporządkowania sieci krystalicznej, lecz zbiór przestrzennie rozgałęzionych drobnych krystalitów.

Wymagane jest więc stosowanie temperatur nieco niższych od temperatury topnienia kwarcu i małych gradientów temperaturowych.

Przy otrzymywaniu kryształów o stosunkowo dużych wymiarach ważnym zagadnieniem jest wytworzenie zarodka krystalizacji. W tym celu przy zatapianiu ampule należy zadbać aby zakończenie uformować w postaci stożka, a ampulę umieścić w piecu gradientowym końcem stożkowym w strefie temperatury niższej, natomiast końcem z masą reakcyjną w strefie temperatury wyższej. Zakończenie stożkowe pozwala na utworzenie tylko małej liczby zarodków krystalizacji. Korzystne jest utworzenie jak najmniejszej liczby zarodków.

Na początku procesu należy wytworzyć duży gradient temperatury między strefą sublimacji a strefą kondensacji, co spowoduje przesylenie krytyczne w strefie kondensacji oraz powstanie i wzrost zarodków. Po utworzeniu pierwszych zarodków krystalizacji należy, na krótki okres czasu, odwrócić gradient temperatury, aby spowodować usunięcie małych niepożądanych zarodków, które utworzyły się na ściankach ampule. Małe zarodki ulegną sublimacji w pierwszej kolejności, a pozostaną największe - ulokowane w stożkowym przewężeniu ampule. Następnie należy przywrócić układ grzania pieca, tak aby masa reakcyjna znalazła się ponownie w strefie temperatury wyższej, a pozostałe zarodki krystalizacji w temperaturze niższej. Należy też znacznie zmniejszyć gradient temperatury między strefami grzewczymi, co zahamuje tworzenie nowych zarodków, a spowoduje powolne narastanie polikrystalicznej cienkiej warstwy od zarodki ulokowanej w stożkowym zakończeniu ampule.

Przed umieszczeniem mieszaniny reakcyjnej w kwarcowej ampule należy ampulę dokładnie przemyć roztworem HF, HNO<sub>3</sub> i wody, w stosunku objętościowym jak 1:2:1, wypłukać wodą podwójnie destylowaną i wysuszyć. Aby zapobiec silnemu przyleganiu powstałego produktu do ścian ampule i ułatwienia zdjęcia krystalicznych warstw, wewnętrzne ścianki ampule należy pokryć cienką warstwą węgla, która utworzy się po wyprażeniu wprowadzonych tam par acetonu. Pozostałe produkty prażenia acetonu można usunąć sprężonym argonem.

Jedną z ważniejszych czynności jest ogrzanie ścianek ampule palnikiem do temperatury bliskiej temperatury topnienia kwarcu (tzw. polerowanie

palnikiem), dzięki czemu zatapia się mikropory i pasma na powierzchni kwarcu.

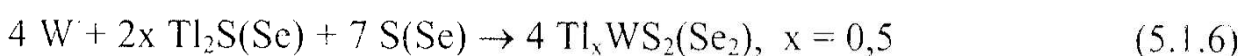
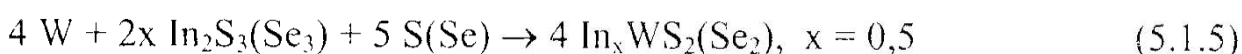
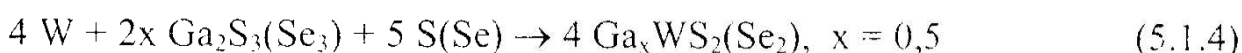
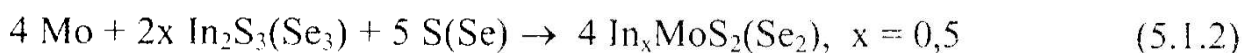
## 5.1. Preparatyka i aparatura

Proces otrzymywania interkalatów disiarczku i diselenku molibdenu oraz wolframu prowadzono wykorzystując reakcje chemiczne utlenienia i redukcji między proszkowymi pierwiastkami molibdenu, wolframu, siarki i selenu i chalcogenidkami metali 13 grupy, wchodzącymi stosunkowo łatwo w takie reakcje i dającymi trwałe produkty [45,80,81].

Do reakcji użyto następujących odczynników :

Molibden - 99,99 proszek Merck KGaA Darmstadt, Wolfram - 99,98 proszek Ridel-De Haen AG Hannover, Siarka - 99,98 krystaliczna POCh Gliwice, Selen - 99,999 granulki Fluka AG Buchs Szwajcaria, Tellur - 99,997 proszek E.Merck Darmstadt,  $Ga_2S_3$ ,  $Ga_2Se_3$  - spektralnie czysty JCN Pharmaceuticals, Inc, Plainview, N.Y.  $In_2S_3$ ,  $In_2Se_3$ ,  $Tl_2S$ ,  $Tl_2Se$  - spektralnie czysty JMC Laboratory, Londyn.

Charakter kowalencyjny wiązań pomiędzy atomami wolframu i siarki (selenu) w warstwach potrójnych (Se)S-Mo-S(Se), (Se)S-W-S(Se) i słabe wiązania Van der Waalsa między sąsiednimi warstwami potrójnymi [20], sprzyjają reakcji interkalacji typu redox:

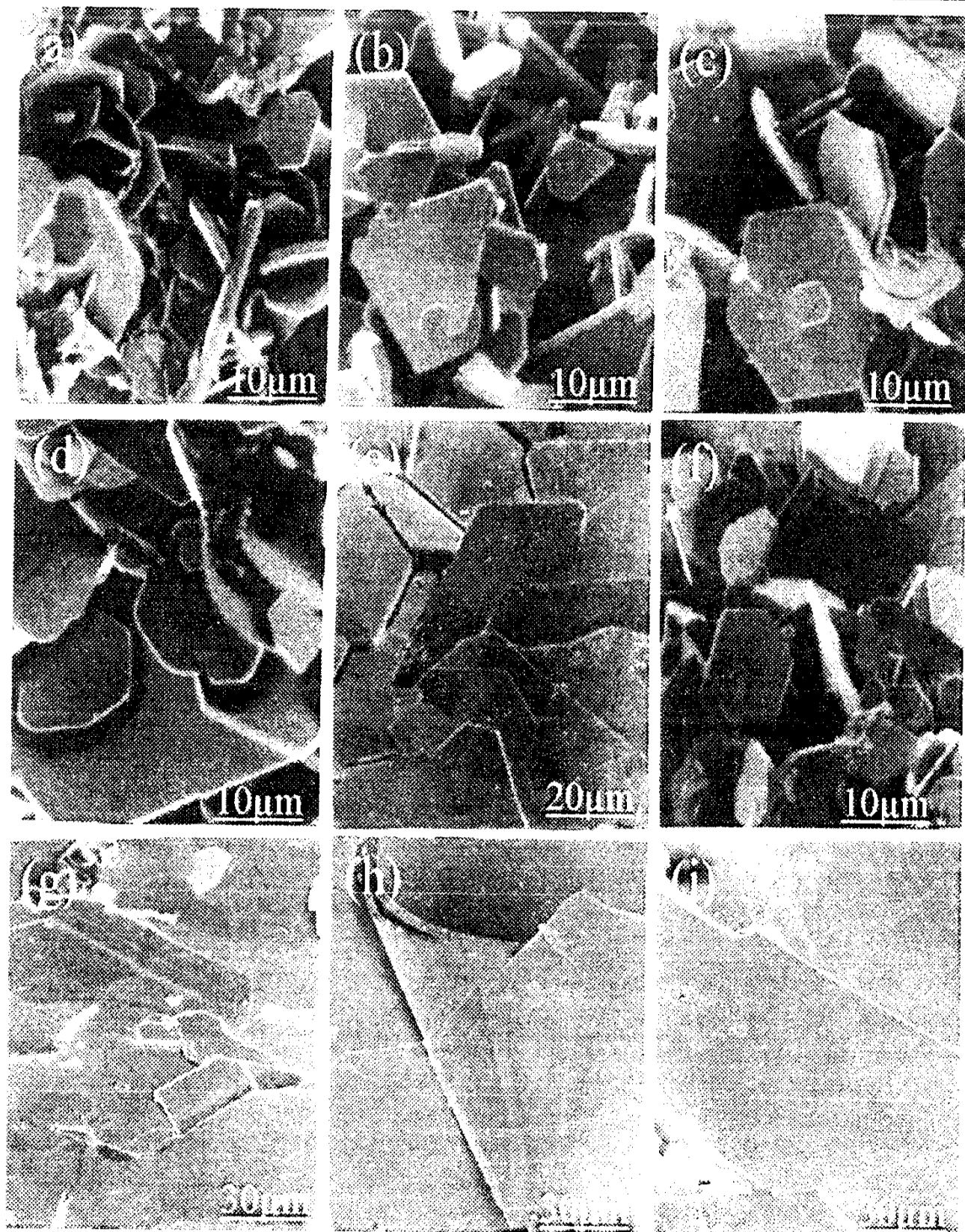


Do przeprowadzenia reakcji 5.1.1-5.1.6 zastosowano reaktor w postaci kwarcowych ampuł o długości 140 ÷ 150 mm, średnicy wewnętrznej 16 mm i grubości ścianki 1 mm. Ampuły oczyszczono dokładnie roztworem HF, HNO<sub>3</sub> i wody w stosunku objętościowym jak 1:2:1, następnie wypłukanych wodą podwójnie destylowaną i wysuszonych. Do tak przygotowanych ampulek wprowadzono 2 gramowe naważki substratów (Mo, W, S lub Se i siarczku lub selenku interkalującego metalu) w stechiometrycznych stosunkach z 5% nadmiarem siarki (selenu), sproszkowanych, roztartych, wymieszanych i sprasowanych w tabletki o średnicy 10 mm i grubości około 5 mm. Przyleganie interkalatów do ścianek ampulki można zmniejszyć pokrywając wewnętrzne ścianki ampulek cienką warstwą węgla, przez wyprażenie wprowadzonych tam par acetonu, a pozostałe produkty prażenia acetonu usunąć

sprężonym argonem. Z ampulek odpompowano powietrze do  $1,33 \times 10^{-2}$  Pa i zatopiono, formując zakończenie ampuły w postaci stożka, następnie umieszczono je w dwustrefowym komorowym piecu muflowym, w pozycji horyzontalnej zakończeniem stożkowym w strefie temperatury niższej. Część ampuły z masą reakcyjną ułożona w strefie temperatury wyższej ogrzewana była stopniowo do temperatury 1323 K dla siarczków i 1373 K dla selenków. Temperatura strefy kondensacji była o 100 K niższa. Po pięciu godzinach utrzymywania ampuł w tych warunkach odwrócono gradient temperaturowy na okres 1 godziny, celem odparowania zbyt dużej ilości małych niepotrzebnych zarodków. Po tym okresie przywrócono poprzednią temperaturę dla masy reakcyjnej, a temperaturę strefy kondensacyjnej zmniejszono o 10 K w stosunku do strefy reakcji. W warunkach takich ampuły utrzymywano bez przerwy 7 dni. Na ścianach wewnętrznych ampuł tworzy się początkowo warstwa cienkiego filmu, która narasta stopniowo. Po wyłączeniu pieca temperaturę ampułek obniżono do temperatury otoczenia z szybkością samoczynnego stygnięcia pieca  $\approx 24$  h. Po rozbiciu ampułek ze ścianek zdjęto produkt w postaci cienkich, błyszczących folii o powierzchni około  $2 \text{ cm}^2$  i grubości  $0,1 \text{ mm} \div 0,2 \text{ mm}$ . Uzyskane na elektronowym mikroskopie scanningowym obrazy (SEM-Scanning Electron Micrograph) powierzchni tych warstw wykazują miejscami powstanie wyraźnych mikrostruktur. Wyróżnić można poszczególne krystality, ograniczone powierzchniami regularnymi, a często o zupełnie przypadkowym kształcie (rys.8). Metoda bezpośredniego wprowadzenia obcych atomów lub jonów w przestrzenie międzywarstwowe sieci  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  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 w dalszych badaniach autor zrezygnował z tych metod.

Próby otrzymania ditellurku molibdenu i wolframu w wyniku bezpośredniej syntezy z pierwiastków, przeprowadzone w podobnych warunkach jak syntezy  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  nie powiodły się, co tłumaczyć można stosunkowo małą elektroujemnością telluru i dużym promieniem jonowym tellurku  $\text{Te}^{2-}$  [82].



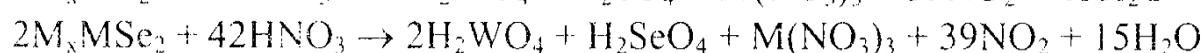
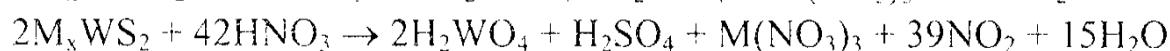
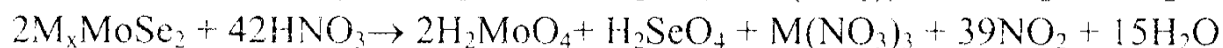
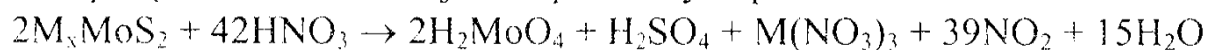


Rys. 8. Mikrofotografie SEM (Scanning Electron Micrograph) powierzchni otrzymanych polikrystalicznych cienkich warstw. (a)-  $\text{MoSe}_2$ , (b)-  $\text{Ga}_x\text{MoSe}_2$ , (c)-  $\text{In}_x\text{MoSe}_2$ , (d)-  $\text{Tl}_x\text{MoSe}_2$ , (e)-  $\text{In}_x\text{MoS}_2$ , (f)-  $\text{In}_x\text{WS}_2$ , (g)-  $\text{WSe}_2$ , (h)-  $\text{In}_x\text{WSe}_2$ , (i)-  $\text{Tl}_x\text{WS}_2$ ,  $x = 0,5$  (rys. własny)

Fig. 8. Scanning electron micrograph of the surfaces of polycrystalline thin films: (a)- $\text{MoSe}_2$ , (b)-  $\text{Ga}_x\text{MoSe}_2$ , (c)-  $\text{In}_x\text{MoS}_2$ , (f)-  $\text{In}_x\text{WS}_2$ , (g)-  $\text{WSe}_2$ , (h)-  $\text{In}_x\text{WSe}_2$ , (i)- $\text{Tl}_x\text{WS}_2$ ,  $x = 0.5$  (own Fig.)

## 6. Właściwości chemiczne oraz struktura krystaliczna interkalowanych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu

Interkalowane związki chemiczne  $M_x\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $M_x\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $M=\text{Ga, In, Tl}$ ,  $x=0,5$  charakteryzują się biernością chemiczną. Nie reagują ze składnikami powietrza. Nie rozpuszczają się w wodzie, zasadach, kwasach nieutleniających, rozpuszczalnikach organicznych na zimno i na gorąco. Trudno jest przeprowadzić je do roztworu. Ulegają powolnemu rozpuszczaniu pod działaniem stężonego kwasu azotowego i wody królewskiej na gorąco. Działanie na polikrystaliczne warstwy tych związków (o masie około 0,05 g) wrzącym, stężonym kwasem azotowym przez 6 godzin prowadzi do powstania osadu kwasu molibdenowego VI  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  i kwasu wolframowego VI  $\text{H}_2\text{WO}_4$  oraz przejścia do roztworu jonów pozostałych pierwiastków:



$M = \text{Ga, In}$  lub  $\text{Tl}$ ,  $x = 0,5$ .

W celu określenia cząsteczkowych wzorów chemicznych otrzymanych związków chemicznych, wykonano analizę chemiczną oraz oznaczono ich gęstości.

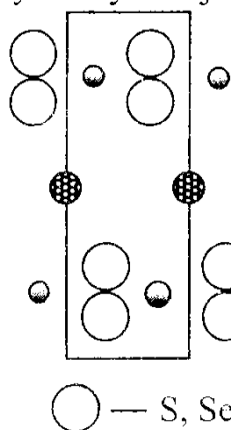
Powstałe w wyniku działania kwasu azotowego osady  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  i  $\text{H}_2\text{WO}_4$  użyto do określenia zawartości molibdenu i wolframu, a roztwór do oznaczania ilościowego siarki i selenu. Zawartość interkalującego metalu określono metodą spektralnej analizy chemicznej, spektrometrem absorpcji atomowej IL 257. Pomiar gęstości otrzymanych produktów wykonano metodą piknometryczną z zastosowaniem toluenu jako cieczy porównawczej.

Badania struktury krystalicznej otrzymanych interkalatów przeprowadzono rentgenowską metodą dyfraktometryczną, stosując promieniowanie  $\lambda=154,178$  pm z lampy miedzianej  $\text{CuK}_\alpha$  w dyfraktometrze typu Dron - 2.0 [83-85]. Zarejestrowane automatycznie obrazy dyfrakcyjne preparatów proszkowych wykorzystano do określenia kątów ugięcia  $2\theta$  z dokładnością do  $0,1^\circ$  i wskaźnikowania. Przy określeniu wskaźników Millera, intensywności prążków i grupy przestrzennej zastosowano, przystosowany do obliczeń krystalograficznych, komputerowy program Lazy-Pulverix [86,87]. Określono układ krystalograficzny, grupę przestrzenną kryształu, wyznaczono długości krawędzi komórki elementarnej, jej objętość i liczbę atomów znajdujących się w komórce elementarnej.

## 6.1. Wyniki badań. Dyskusja

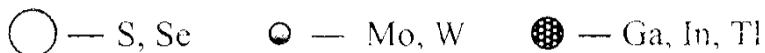
Analiza chemiczna otrzymanych cienkich warstw oraz pomiary gęstości metodą piknometryczną w toluenie (tab.1), pozwalają określić otrzymane substancje jako interkalowane związki chemiczne o wzorze chemicznym:  $M_x\text{MoS}_2$ ,  $M_x\text{MoSe}_2$ ,  $M_x\text{WS}_2$ ,  $M_x\text{WSe}_2$  gdzie  $M = \text{Ga, In}$  lub  $\text{Tl}$ ,  $x = 0,5$ .

Czysty  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  i  $\text{WSe}_2$  krystalizują w układzie heksagonalnym, o strukturze warstwowej typu molibdenitu [88] w grupie przestrzennej  $P6_3/mmc$  [63]. Interkalacja tych kryształów (0,5 mola obcego pierwiastka na 1 mol  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  lub  $\text{WSe}_2$ ) spowodowała przejście ich do grupy przestrzennej  $P622$  [89,90]. Uzyskane substancje tworzą polikrystaliczne warstwy, których pojedyncze kryształy występują w układzie heksagonalnym o budowie warstwowej. W komórce elementarnej znajdują się dwie cząsteczki  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  lub  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  i jeden atom „gość” umieszczony w luce trygonalno pryzmatycznej między tymi cząsteczkami - rys.9.



Rys.9. Schemat ułożenia atomów w heksagonalnej komórce elementarnej interkalowanych dichalkogenidków molibdenu i wolframu  $M_x\text{Mo(W)S}_2(\text{Se}_2)$ ,  $M = \text{Ga, In, Tl}$ ,  $x = 0,5$ . Rzut struktury w płaszczyźnie (110)

Fig.9. Diagram of the atom array in a hexagonal unit cell of intercalated molybdenum and tungsten dichalcogenides  $M_{0,5}\text{Mo(W)S}_2(\text{Se}_2)$ ,  $M = \text{Ga, In, Tl}$ ,  $x = 0,5$ . Projection of the microstructure in the plane (110)



Powstaje struktura zbudowana z trójwarstwowych pakietów (Se)S-(Mo)W-S(Se). Każdy pakiet składa się z dwóch płaszczyzn sieciowych, zbudowanych z atomów siarki lub selenu i znajdującej się między nimi płaszczyzny zbudowanej z atomów wolframu. Pakiet związany jest wewnątrz silnymi wiązaniami kowalencyjnymi. Sąsiadujące pakiety trójwarstwowe związane są ze sobą słabo siłami van der Waalsa. Obce atomy, „goście” wprowadzone w luki trygonalno pryzmatyczne przestrzeni międzywarstwowych, nie są w stanie zakłócić silnych wiązań kowalencyjnych między molibdenem (wolframem) a siarką lub selenem Mo(W)-S(Se). Rozpychają natomiast sąsiadujące ze sobą, słabo związane wiązaniami van der Waalsa, pakiety warstw potrójnych, ułożonych prostopadle do osi krystalograficznej Z, zwiększając w ten sposób stałą sieciową  $c$ , nie zmieniając stałej sieciowej  $a$ . Stałe sieciowe  $a$  dla disiarczków molibdenu i wolframu  $a = 316,0$  pm, a dla diselenków molibdenu i wolframu  $a = 330,0$  pm są takie same jak przed interkalacją. W tabeli 1 zawarto zestawienie stałych sieciowych i gęstości, wyliczonych z danych krystalograficznych i gęstości oznaczonych metodą piknometryczną z zastosowaniem toluenu jako cieczy porównawczej. Gęstości wyznaczone

metodą piknometryczną mają wartości nieco niższe od wartości wyliczonych z danych krystalograficznych, co wskazywać może na zdefektowanie kryształów.

Tabela 1. Zestawienie wzorów chemicznych, stałych sieciowych  $a$ ,  $c$ , gęstości wyznaczonych piknometrycznie  $\mu_{\text{pik}}$  i wyliczonych z danych krystalograficznych  $\mu_{\text{rtg}}$  oraz układu krystalograficznego i grup przestrzennych ( $x=0,5$ )

Table 1. Chemical formulae, lattice constants  $a$ ,  $c$ , densities  $\mu_{\text{pik}}$  determined by a pycnometer and densities  $\mu_{\text{rtg}}$  calculated from crystallographic data, and a crystallographic system and space groups ( $x=0.5$ )

Wzór chemiczny związku	$a$ pm	$c$ pm	$\mu_{\text{pik}}$ $10^3\text{kg/m}^3$	$\mu_{\text{rtg}}$ $10^3\text{kg/m}^3$	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna
MoS <sub>2</sub>	316,0	1230,0	4,80	4,99		P6 <sub>3</sub> /mmc
Ga <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	316,0	1396,0	5,21	5,36	h	P622
In <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	316,0	1457,0	5,58	5,73	e	P622
Tl <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	316,0	1575,0	6,22	6,39	k	P622
MoSe <sub>2</sub>	330,0	1300,0	6,65	6,87	s	P6 <sub>3</sub> /mmc
Ga <sub>x</sub> MoSe <sub>2</sub>	330,0	1584,0	6,26	6,42	a	P622
In <sub>x</sub> MoSe <sub>2</sub>	330,0	1617,0	6,63	6,78	g	P622
Tl <sub>x</sub> MoSe <sub>2</sub>	330,0	1704,0	7,22	7,36	o	P622
WS <sub>2</sub>	316,0	1236,0	7,53	7,70	n	P6 <sub>3</sub> /mmc
Ga <sub>x</sub> WS <sub>2</sub>	316,0	1406,0	7,21	7,34	a	P622
In <sub>x</sub> WS <sub>2</sub>	316,0	1465,0	7,26	7,40	l	P622
Tl <sub>x</sub> WS <sub>2</sub>	316,0	1586,0	7,33	7,49	n	P622
WSe <sub>2</sub>	330,0	1297,0	9,07	9,27	y	P6 <sub>3</sub> /mmc
Ga <sub>x</sub> WSe <sub>2</sub>	330,0	1587,0	7,86	8,04		P622
In <sub>x</sub> WSe <sub>2</sub>	330,0	1616,0	8,03	8,19		P622
Tl <sub>x</sub> WSe <sub>2</sub>	330,0	1706,0	8,18	8,32		P622

Tabele 2, 3 i 4 przedstawiają dane krystalograficzne zawarte na otrzymanych dyfraktogramach rentgenowskich, wykorzystane do określenia układu krystalograficznego, grupy przestrzennej, stałych sieciowych komórki elementarnej, obliczonych z wykorzystaniem programu Lazy-Pulverix [86,87].

Tabela. 2. a,b,c,d. Dane krystalograficzne dla interkalowanych galem dichalkogenidków molibdenu i wolframu, odczytane z otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich: odległości międzypłaszczyznowe obserwowane  $d_{obs}$  i obliczone  $d_{obl}$ , wskaźniki Millera hkl, intensywności linii obserwowane  $i l o$ ,  $\lambda = 154,178$  pm

Table 2.a,b,c,d. Crystallographic data for molybdenum and tungsten disulphide and diselenide intercalated with gallium read off the X-ray diffraction micrographs; interplanar distances observed  $d_{obs}$  and calculated  $d_{obl}$ , Miller indices, intensities of spectral responses  $i l o$ ,  $\lambda = 154.178$  pm

(a)  $\text{Ga}_x\text{MoS}_2$ ,  $x=0,5$ 

$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)
610,4	611,2	0 0 1	70
558,7	560,3	1 1 0	100
270,4	271,6	1 3 0	40
267,3	268,7	1 1 2	40
260,0	259,4	2 0 2	70
226,6	225,7	2 3 0	20
204,2	203,6	0 0 3	30
188,6	188,1	2 0 3	10
169,5	169,2	1 5 1	10
158,7	158,4	4 2 2	20
157,4	157,8	2 5 0	30
153,5	152,7	1 5 2	20
142,2	142,0	4 4 0	10

(b)  $\text{Ga}_x\text{MoSe}_2$ ,  $x=0,5$ 

$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)
644,6	646,3	0 0 1	100
597,5	591,2	1 1 1	40
300,8	301,4	3 0 1	70
284,5	283,4	1 1 2	20
271,9	273,2	2 0 2	80
236,8	237,7	4 0 1	30
214,3	215,6	0 0 3	40
177,1	176,5	1 5 1	20
167,4	168,1	3 3 2	20
164,2	164,8	6 0 1	20
152,2	151,4	6 1 1	10
150,3	150,8	6 0 2	20
148,5	148,3	5 0 3	10
136,3	136,7	4 0 4	5

(c)  $\text{Ga}_x\text{WS}_2$ ,  $x=0,5$ 

$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)
708,1	702,5	0 0 2	100
283,1	281,3	0 0 5	40
271,4	273,0	1 0 0	20
268,3	268,3	1 0 1	50
254,2	254,9	1 0 2	2
247,5	243,6	1 0 3	40
222,2	220,1	1 0 4	20
175,2	175,9	0 0 8	20
161,6	162,7	1 0 7	10
158,3	158,0	1 1 0	20
154,0	154,2	1 1 2	20
143,5	144,5	1 1 4	40
129,9	131,2	1 1 6	10
126,9	127,5	2 0 4	5
113,5	113,0	2 0 7	5

(d)  $\text{Ga}_x\text{WSe}_2$ ,  $x=0,5$ 

$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)
395,1	396,8	0 0 4	100
281,4	281,4	1 0 1	80
264,4	265,2	0 0 6	5
250,8	250,8	1 0 3	50
225,4	226,5	0 0 7	10
197,3	198,1	0 0 8	40
195,3	194,1	1 0 6	5
163,7	164,2	1 1 1	20
161,8	161,6	1 1 2	5
145,9	146,3	1 1 5	20
142,7	143,1	2 0 0	10
130,5	130,2	2 0 5	10
128,7	128,7	1 0 11	10
127,2	126,9	1 1 8	50
114,2	114,3	1 1 10	2



Tabela. 3. a,b,c,d. Dane krystalograficzne dla interkalowanych indem dichalkogenidków molibdenu i wolframu, odczytane z otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich: odległości międzypłaszczyznowe obserwowane  $d_{obs}$  i obliczone  $d_{obl}$ , wskaźniki Millera hkl, intensywności linii obserwowane  $i p o$ ,  $\lambda = 154,178$  pm

Table 3.a,b,c,d. Crystallographic data for molybdenum and tungsten disulphide and diselenide intercalated with indium read off the X-ray diffraction micrographs; interplanar distances observed  $d_{obs}$  and calculated  $d_{obl}$ , Miller indices, intensities of spectral responses  $i p o$ ,  $\lambda=154.178$  pm

(a) $In_xMoS_2$ , $x=0,5$				(b) $In_xMoSe_2$ , $x=0,5$			
$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)	$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)
628,6	619,6	1 1 0	10	624,8	623,1	0 0 1	100
563,2	568,7	0 0 1	100	339,6	341,4	2 1 1	20
328,5	328,8	2 1 1	10	308,1	311,6	0 0 2	30
284,2	287,5	0 0 2	10	276,4	278,9	2 2 1	50
274,3	271,1	2 2 1	10	236,2	235,8	4 1 0	30
263,6	263,8	3 1 1	30	219,8	216,1	0 5 0	80
253,8	254,3	2 0 2	10	203,2	204,2	0 5 1	10
205,4	205,6	3 3 0	20	177,5	177,6	4 3 0	20
200,6	200,1	5 0 1	10	155,6	155,8	4 1 3	10
189,3	190,5	4 2 1	10	150,4	149,8	6 2 0	5
179,5	180,3	2 0 3	10	144,4	143,1	7 1 0	5
160,4	159,8	5 1 2	10	138,3	138,2	6 5 0	10
142,5	142,7	5 0 3	20	119,6	120,1	7 2 0	5
				117,2	117,6	3 0 5	5

(c) $In_xWS_2$ , $x=0,5$				(d) $In_xWSe_2$ , $x=0,5$			
$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)	$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)
731,4	737,5	0 0 2	100	285,7	286,7	1 0 0	40
294,9	292,1	0 0 5	10	266,7	269,8	1 0 2	20
273,0	273,0	1 0 0	10	249,5	252,2	1 0 3	100
267,5	268,3	1 0 1	40	215,1	214,1	1 0 5	80
253,6	256,4	1 0 2	1	201,4	202,3	0 0 8	70
245,5	244,2	0 0 6	20	179,9	179,7	0 0 9	2
223,3	219,1	1 0 4	10	164,7	164,7	1 1 0	90
206,8	209,4	0 0 7	5	162,1	161,6	1 1 2	10
183,1	183,1	0 0 8	20	135,1	134,7	2 0 4	10
164,7	166,4	1 0 7	20	130,8	130,8	2 0 5	20
158,0	158,0	1 1 0	30	127,9	127,8	1 1 8	90
157,6	157,0	1 1 1	10	124,5	124,4	0 0 13	5
154,6	154,6	1 1 2	20	115,4	115,4	1 1 10	5
153,7	152,3	1 0 8	5	104,3	104,4	1 1 12	60
140,4	140,0	1 0 9	20	93,7	93,8	2 0 13	2

Tabela.4. a,b,c,d. Dane krystalograficzne dla interkalowanych talem dichalkogenidków molibdenu i wolframu odczytane z otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich: odległości międzypłaszczyznowe obserwowane  $d_{obs}$  i obliczone  $d_{obl}$ , wskaźniki Millera hkl, intensywności linii obserwowane  $i p o$ ,  $\lambda = 154,178$  pm

Table 4.a,b,c,d. Crystallographic data for molybdenum and tungsten disulphide and diselenide intercalated with thallium read off the X-ray diffraction micrographs; interplanar distances observed  $d_{obs}$  and calculated  $d_{obl}$ , Miller indices, intensities of spectral responses  $i p o$ ,  $\lambda=154.178$  pm

(a) $Tl_xMoS_2$ , $x=0,5$				(b) $Tl_xMoSe_2$ , $x=0,5$			
$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)	$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)
624,7	625,8	1 1 0	100	638,3	634,2	0 0 1	100
566,4	568,3	0 0 1	30	283,4	288,6	2 1 0	20
328,7	327,6	2 1 1	40	267,6	267,5	2 1 2	20
276,3	278,4	2 2 1	50	237,1	236,4	5 0 0	30
235,6	235,4	4 1 0	30	227,3	227,6	1 1 4	5
219,8	218,5	0 5 0	80	214,6	214,3	3 0 2	20
204,2	204,5	0 5 1	10	190,6	190,1	5 0 3	10
191,8	192,4	2 0 3	10	179,3	178,3	1 0 3	50
177,5	177,8	4 3 0	30	164,2	163,9	0 0 4	20
155,5	155,9	4 1 3	10	159,2	158,6	2 2 2	5
149,4	149,8	6 2 0	10	140,0	139,5	2 0 2	10
144,3	144,0	7 1 0	10	134,9	135,1	5 2 2	5
138,2	138,6	6 5 0	20	130,3	130,5	6 0 1	5
				121,2	120,7	1 0 5	20

(c) $Tl_xWS_2$ , $x=0,5$				(d) $Tl_xWSe_2$ , $x=0,5$			
$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)	$d_{obs}$ (pm)	$d_{obl}$ (pm)	h k l	$i l o$ (%)
795,6	793,0	0 0 2	100	283,9	284,9	0 0 6	20
534,0	527,7	0 0 3	10	237,9	237,9	1 0 4	40
393,4	396,5	0 0 4	70	217,1	219,1	1 0 5	90
317,5	316,4	0 0 5	2	213,2	213,2	0 0 8	80
271,4	273,0	1 0 0	1	191,0	189,5	0 0 9	2
227,6	226,5	0 0 7	1	164,5	164,7	1 1 0	100
206,7	207,7	1 0 5	20	162,3	162,1	1 1 2	30
172,2	174,6	1 0 7	15	159,3	158,5	1 1 3	10
158,3	158,5	0 0 10	1	149,0	148,4	1 1 5	10
157,3	158,0	1 1 0	15	135,2	135,4	2 0 4	5
152,1	151,4	1 1 3	2	130,8	130,5	1 1 8	90
141,2	141,5	1 1 5	1	127,5	127,2	1 0 12	5
125,2	125,8	2 0 5	5	124,7	124,4	1 1 9	5
123,6	123,6	1 1 8	15	107,2	107,2	2 1 2	10
117,0	117	2 0 7	5	104,6	104,7	2 1 4	5

## 7. Mechanizm powstawania interkalowanych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu w postaci polikrystalicznych warstw

Otrzymane polikrystaliczne cienkie warstwy interkalowanych disiarczków i diselenków molibdenu oraz wolframu, powstawały w wyniku reakcji chemicznych utlenienia i redukcji zachodzących w fazie stałej oraz dyfuzji materii w fazie krystalicznej.

Ciała stałe zawdzięczają swą reaktywność przede wszystkim niedoskonałości struktury krystalicznej. Spośród występujących defektów sieci krystalicznej największy wpływ na przebieg reakcji mają defekty punktowe [91]. Reakcja zachodzi powyżej pewnej temperatury, gdy defekty biorące udział w transporcie materii mają wystarczająco dużą ruchliwość. Z termodynamicznego punktu widzenia kryształy idealne mogą istnieć jedynie w temperaturze zera bezwzględnego. Zgodnie z twierdzeniem Nernsta-Plancka entropia ciała stałego o doskonałym uporządkowaniu sieci krystalicznej w temperaturze zera bezwzględnego jest równa zero. W każdej innej temperaturze wyższej od zera bezwzględnego drgania termiczne atomów powodują powstanie różnego rodzaju defektów punktowych. Dzieje się tak dlatego, że w temperaturach wyższych od zera bezwzględnego potencjał termodynamiczny kryształu zdefektowanego staje się niższy od potencjału termodynamicznego kryształu idealnego. Kryształ idealny staje się nietrwały względem kryształu zdefektowanego[52].

Zależność stężeń defektów od temperatury określa następująca zależność:

$$N_v = \exp \frac{\Delta S_v}{R} \cdot \exp \left( - \frac{\Delta H_v}{RT} \right) \approx \text{const} \cdot \exp \left( - \frac{\Delta H_v}{RT} \right) \quad [91] \quad (7.1)$$

gdzie:  $N_v$ - stężenie luk sieci krystalicznej, - odnosi się do reakcji utworzenia jednego mola luk, które powstały przez usunięcie atomów z węzłów sieci,  $H_v$ -entalpia powstawania jednego mola luk,  $S_v$ - entropia powstawania jednego mola luk,  $R$ - stała gazowa,  $T$ - temperatura w skali bezwzględnej.

Z powyższego równania wynika, że przy określonych wartościach ciśnienia, stężenie defektów jest wykładniczą funkcją odwrotności temperatury bezwzględnej.

Prowadzony proces otrzymywania interkalatów zachodzi w wyniku reakcji chemicznych w stanie stałym. Występuje tu lokalny transport materii w fazie krystalicznej, a produktem jest faza stała w postaci multikrystalicznej warstwy. Proces interkalacji zachodzi na skutek dyfuzji wolnych atomów Ga,In,Tl przez warstwy van der Waalsa. Dyfuzja prostopadła do tych warstw nie ma w tym przypadku znaczenia i można ją pominąć [4]. Nakładające się na

siebie warstwy potrójne  $[(\text{Se})\text{S}-\text{Mo}-\text{S}(\text{Se})]_n$ ,  $[(\text{Se})\text{S}-\text{W}-\text{S}(\text{Se})]_n$  tworzą luki o oktaedrycznej i trygonalno-pryzmatycznej koordynacji, umożliwiającej dyfuzję atomów „gości” poprzez te luki i szczeliny między atomami siarki lub selenu sąsiednich warstw. Najczęściej substancje stałe nie są monokryształami, lecz są agregatami drobnych kryształów, nazywanych materiałami polikrystalicznymi lub multikrystalicznymi, gdy kryształy osiągają większe rozmiary. W przypadku jednofazowych, polikrystalicznych ciał stałych, granice ziaren między poszczególnymi krystalitami oraz defekty struktury drobnych pojedynczych kryształów można traktować jako niedoskonałości materiału. Gdy krystality powiększają się, tzn. granice ziaren migrują, wtedy całkowita energia powierzchniowa maleje. Gęstość dyslokacji, a zatem i całkowita energia dyslokacji również ulega zmniejszeniu. W ten sposób, przez wygrzewanie prowadzące do wzrostu rozmiarów ziarn, można osiągnąć stan o najniższej energii. Występujące w materiale polikrystalicznym pory mogą być otwarte aż do powierzchni i łączyć się wzajemnie, lub też mogą być od siebie odizolowane. Stwarzają one dodatkowy opór dla procesów transportu w fazie stałej, różny od oporu samego materiału. Wzrost polikrystalicznych warstw interkalowanego  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  i  $\text{WSe}_2$  odbywa się w wyniku migracji atomów podczas dyfuzji oraz w wyniku aktywowanego cieplnie ruchu dyslokacji.

Dyfuzyjny transport atomów w polikrystalicznych związkach chemicznych może odbywać się w sieci krystalicznej, wzdłuż granic ziarn, wzdłuż linii dyslokacji w kryształach, przez luki i po powierzchni. Matematyczny opis dyfuzyjnego przepływu atomów, przy założeniu istnienia gradientu stężeń jako siły napędowej, formułują prawa dyfuzji Ficka. Dla przypadku dyfuzji zachodzącej w sieci jednowymiarowej, w stałym czasie, wzdłuż kierunku  $x$ , równanie obrazujące przepływ masy opisuje pierwsze prawo Ficka.

$$J_{i,x} = - D_{i,x} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (7.2)$$

gdzie:  $J_{i,x}$  - strumień  $i$ -tego składnika wzdłuż kierunku  $x$  w  $\text{kg/s}$ .  $D_{i,x}$  - współczynnik dyfuzji  $i$ -tego składnika wzdłuż kierunku  $x$  w  $\text{m}^2/\text{s}$ .  $c_i$  - stężenie  $i$ -tego składnika w  $\text{kg}/\text{m}^3$ .  $\frac{\partial c_i}{\partial x}$  - gradient stężenia prostopadły do płaszczyzny przepływu. Znak minus oznacza, że proces dyfuzji przebiega od obszarów o wyższych stężeniach dyfundujących składników ku niższym stężeniom. Powyższe równanie nie może być stosowane do opisu procesów dyfuzji, gdy strumienie zmieniają się w czasie i w przestrzeni. Dlatego też do celów doświadczalnych bardziej dogodnym jest podstawienie za strumień dyfundujący składników pochodną stężenia względem czasu. W ten sposób stosuje się drugie prawo Ficka, podające związek pomiędzy gradientem stężenia, a szybkością z jaką w danym punkcie układu zmienia się stężenie w czasie procesu dyfuzji:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{i,x} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (7.3)$$

Gdy współczynnik dyfuzji jest niezależny od stężenia, wówczas powyższe równanie sprowadza się do postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{i,x} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7.4)$$

pozwalającej na obliczenie stężeń po określonym czasie  $t$ , gdy znane jest stężenie początkowe dla  $t = 0$ .

Współczynnik dyfuzji może zmieniać się wraz ze zmianą temperatury zgodnie z zależnością  $D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ . Jest to zależność typu Arrheniusa i można

ją otrzymać doświadczalnie.  $E$  jest energią aktywacji dyfuzji,  $R$  – stałą gazową,  $D_0$  – współczynnikiem częstości przeskoku atomu, wyznaczonego doświadczalnie.

Prawa Ficka opisują proces dyfuzji statystycznie jako proces ciągły, nie uwzględniają jednak struktury krystalicznej substancji i mechanizmu wędrówki atomów w sieci krystalicznej. W rzeczywistości ruch atomów w sieci nie jest ciągły, lecz składa się z wielu przeskoków atomów z jednego położenia w drugie. Duża ilość takich przeskoków wywołuje dostrzegalne przenoszenie materii. Siłą napędową dyfuzji jest gradient stężeń składnika, a jej efektem końcowym wyrównanie stężeń. Jest to sformułowaniem często słusznym, jednak ściśle rzecz biorąc siłą kierującą dyfuzją jest gradient potencjału chemicznego. Widać to wyraźnie w układach wielofazowych, gdzie często, mimo dużych różnic stężeń danego składnika w sąsiednich fazach, dyfuzja nie zachodzi. Dyfuzja w fazie stałej może zachodzić nie tylko pod wpływem gradientu stężeń, lecz również pod wpływem innych czynników składających się na gradient potencjału chemicznego w układzie. Najczęściej decydującą rolę odgrywa gradient stężeń, jednak występują przypadki, w których decydujący wpływ na przebieg dyfuzji wywiera np. pole naprężeń w kryształach lub pole elektryczne, powodując, że dyfuzja zachodzi w przeciwnym kierunku, w stronę stężeń wyższych [52,91].

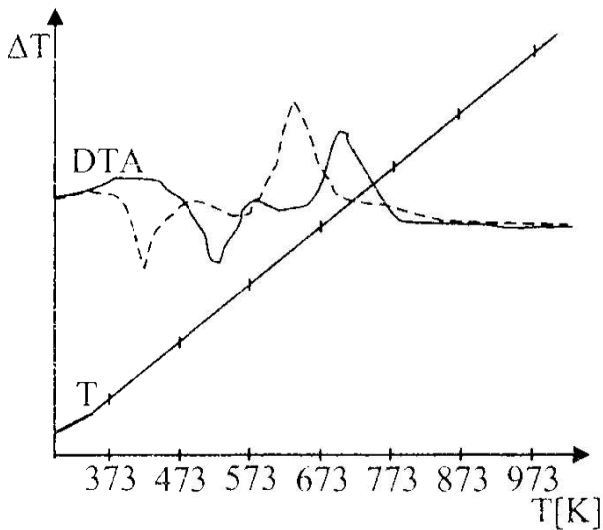
## 8. Termiczna analiza różnicowa procesu narastania polikrystalicznych warstw interkalowanego disiarczku i diselenku molibdenu i wolframu

Zachodzącym w trakcie powstawania polikrystalicznych cienkich warstw interkalowanych disiarczku i diselenku molibdenu i wolframu przemianom chemicznym i fizycznym towarzyszą efekty cieplne. Wykrywanie i badanie



tych efektów może w znacznej mierze wyjaśnić mechanizm tworzenia się nowych faz. Stosując metodę termicznej analizy różnicowej DTA można wykrywać efekty egzotermiczne i endotermiczne zachodzące w badanym układzie, natomiast użycie metody termogravimetrycznej TG pozwala wyznaczyć zmianę masy badanej substancji w trakcie ogrzewania próbki. Wyznaczenie krzywej termogravimetrycznej, różniczkowej DTG, pozwala łatwiej i lepiej rozróżnić reakcje bezpośrednio po sobie następujące niż w przypadku tylko samych krzywych termogravimetrycznych [92,93,94].

Aby poznać termiczne zachowanie układu w czasie reakcji chemicznej powstawania interkalowanych dichalkogenidków molibdenu i wolframu przeprowadzono termiczną analizę różnicową DTA zachodzącego procesu. Do badań użyto przyrządu Derivatograph MOM z piecem 1000°C. Stosowano liniowy wzrost temperatury z prędkością 10<sup>0</sup>/min. Czulość DTA 1/10. Pomiarów wykonano przy odpompowanym powietrzu, w warunkach zbliżonych do warunków w jakich prowadzony był proces otrzymywania interkalatów. Próbki sproszkowanych interkalatów do pomiaru DTA, o masie 0,3 g umieszczono w zatopionych próżniowo tyglach z cienkiego szkła kwarcowego. Jako substancji wzorcowej użyto proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uzyskane krzywe DTA dla pomiarów w próżni (rys.10-13) wykazują, że cały proces przebiega w czterech etapach. W pierwszym etapie procesu następuje stopienie 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 molibdenem (wolframem) z wyraźnym pikiem egzotermicznym i w czwartym etapie powolny proces interkalacji z łagodnym efektem energetycznym 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 663K lub 693K zachodzi gwałtowna reakcja egzotermiczna wolframu z wolną siarką (selenem) i jonami S<sup>2-</sup>(Se<sup>2-</sup>) pochodzącymi ze stopionych siarczków (selenków) metali. W następnej fazie reakcji kationy zredukowane do wolnego metalu dyfundują w głąb przestrzeni międzywarstwowych powstałego przed chwilą MoS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>), WS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>) tworząc w temperaturze około 973 K interkalaty M<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>), M<sub>x</sub>WS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>), M-Ga,In,Tl, x=0,5. Mechanizm tworzenia interkalatów z wszystkimi użytymi metalami jest podobny. Omawiany wyżej proces nie może być prowadzony przy dostępie powietrza, ponieważ jeszcze przed wejściem w reakcje molibdenu i wolframu z siarką (lub selenem), składniki mieszaniny reagują ze składnikami powietrza. Otrzymany na tym etapie produkt stanowi drobnokrystaliczny proszek o znacznie rozwiniętej powierzchni (rys.16).

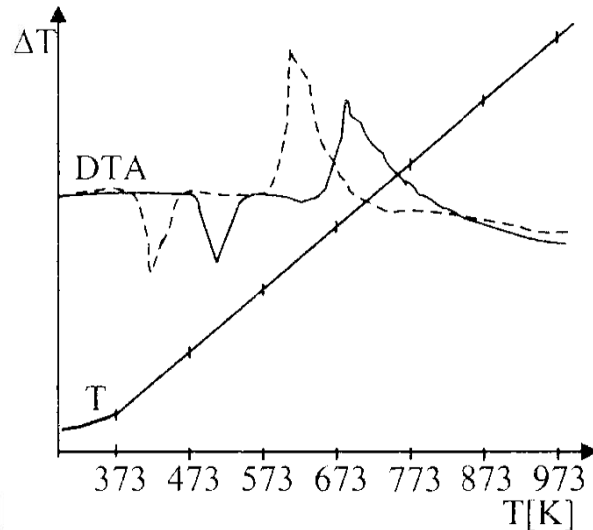


Rys. 10. Krzywa DTA tworzenia w próżni interkalatów  $Ga_x MoS_2(Se_2)$

----- dla reakcji  $4Mo+Ga_2S_3+5S$ ,  
 — dla reakcji  $4Mo+Ga_2Se_3+5Se$

Fig.10. DTA curve of intercalate formation *in vacuo*  $Ga_x MoS_2(Se_2)$ ,

--- for the  $4Mo+Ga_2S_3+5S$  reaction,  
 — for the reaction  $4Mo+Ga_2Se_3+5Se$

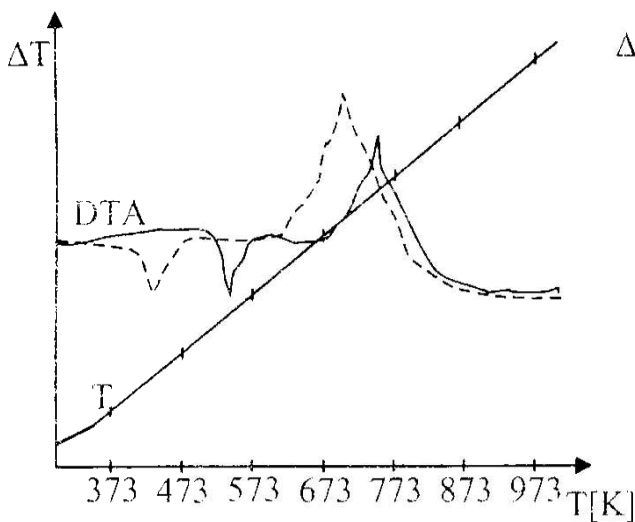


Rys.11. Krzywa DTA tworzenia w próżni interkalatów  $Tl_x MoS_2(Se_2)$ ,

----- dla reakcji  $4Mo+Tl_2S+7S$ ,  
 — dla reakcji  $4Mo+Tl_2Se+7Se$

Fig.11. DTA curve of intercalate formation *in vacuo*  $Tl_x MoS_2(Se_2)$ ,

--- for the  $4Mo+Tl_2S+7S$  reaction,  
 — for the reaction  $4Mo+Tl_2Se+7Se$



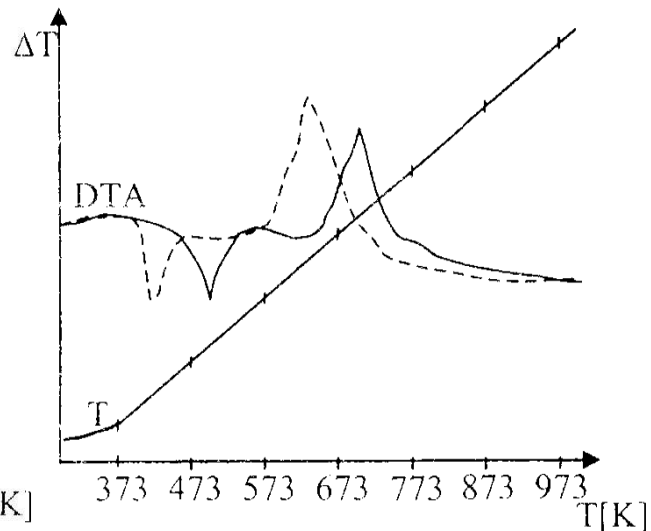
Rys.12. Krzywa DTA tworzenia w próżni interkalatów  $Ga_x WS_2(Se_2)$ ,

----- dla reakcji  $4W+Ga_2S_3+5S$ ,  
 — dla reakcji  $4W+Ga_2Se_3+5Se$

Fig.12. DTA curve of intercalate formation *in vacuo*  $Ga_x WS_2(Se_2)$ ,

--- for the  $4W+Ga_2S_3+5S$  reaction,  
 — for the reaction  $4W+Ga_2Se_3+5Se$

(rys.10-13 badania własne)



Rys.13. Krzywa DTA tworzenia w próżni interkalatów  $In_x WS_2(Se_2)$ ,

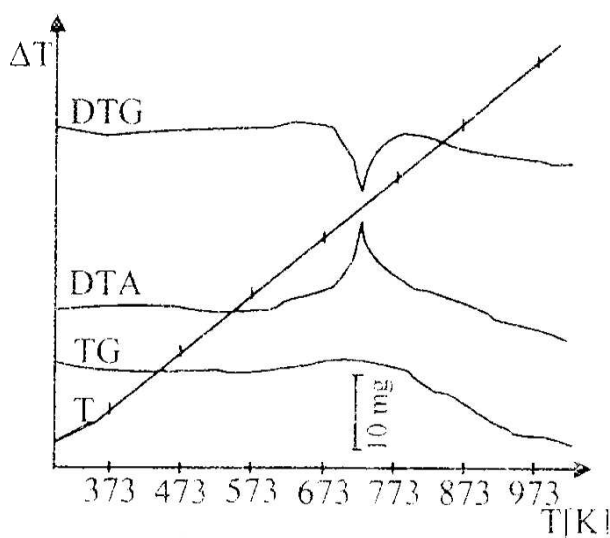
----- dla reakcji  $4W+In_2S_3+5S$ ,  
 — dla reakcji  $4W+In_2Se_3+5Se$

Fig.13. DTA curve of intercalate formation *in vacuo*  $In_x WS_2(Se_2)$ ,

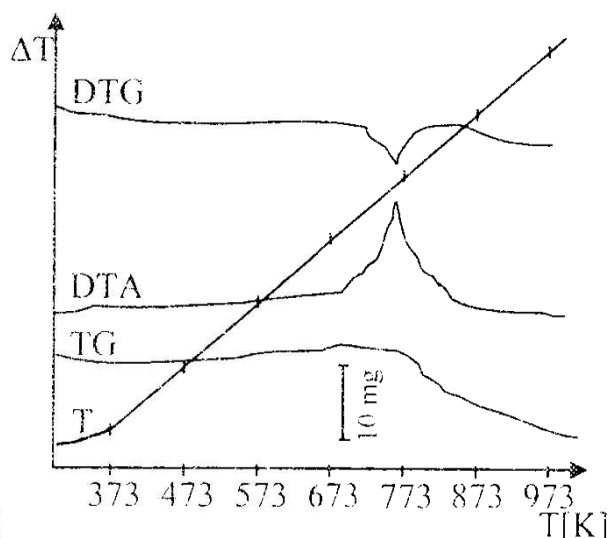
--- for the  $4W+In_2S_3+5S$  reaction,  
 — for the reaction  $4W+In_2Se_3+5Se$

(own Fig.10-13)

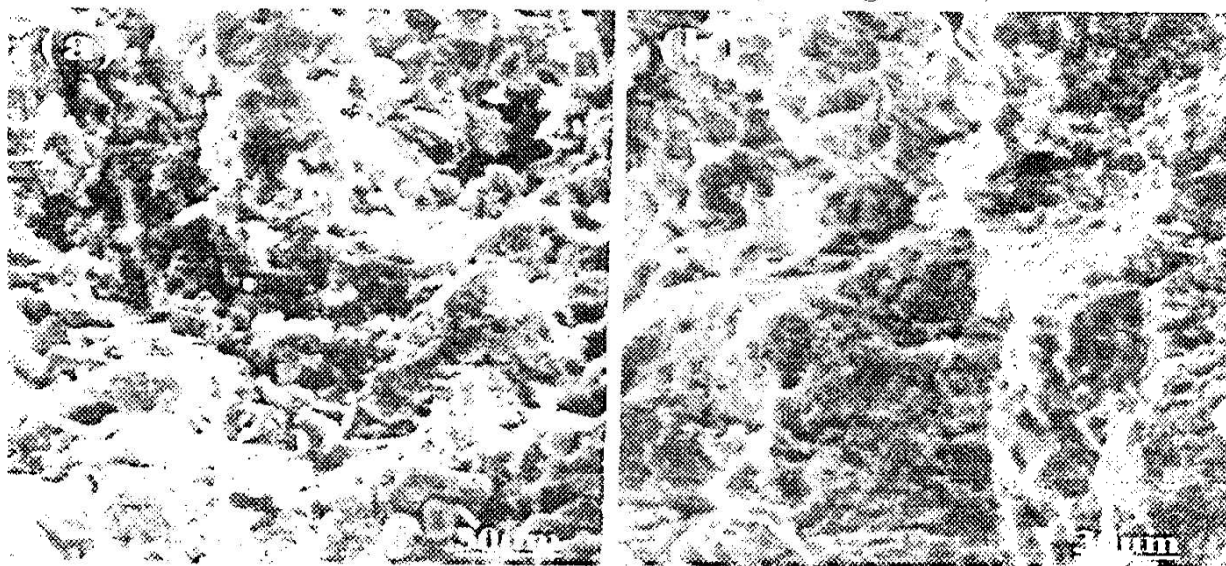
W celu określenia stabilności otrzymanych interkalatów w powietrzu, przy wzroście temperatury, wykonano jednocześnie pomiar termicznej analizy różnicowej DTA, termogravimetrii TG i termogravimetrii różniczkowej DTG. Próbkę interkalatów do pomiarów przy dostępie powietrza o masie 0,3g umieszczono w tyglach kwarcowych, pozostawiając je otwarte. Substancję wzorcową w tyglu kwarcowym stanowił również proszek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wzrost liniowy temperatury do 1073K z prędkością  $10^\circ/\text{min}$ . Zakres pomiaru wagi TG 100mg, Czułość DTG i DTA 1/10.



Rys.14. Zarejestrowane krzywe DTA, TG i DTG dla  $\text{In}_x\text{MoS}_2$ ,  $x=0,5$ , przy dostępie powietrza  
Fig.14 DTA, TG and DTG curves recorded for  $\text{In}_x\text{MoS}_2$ ,  $x=0,5$  at air access (rys.14-15 własne),

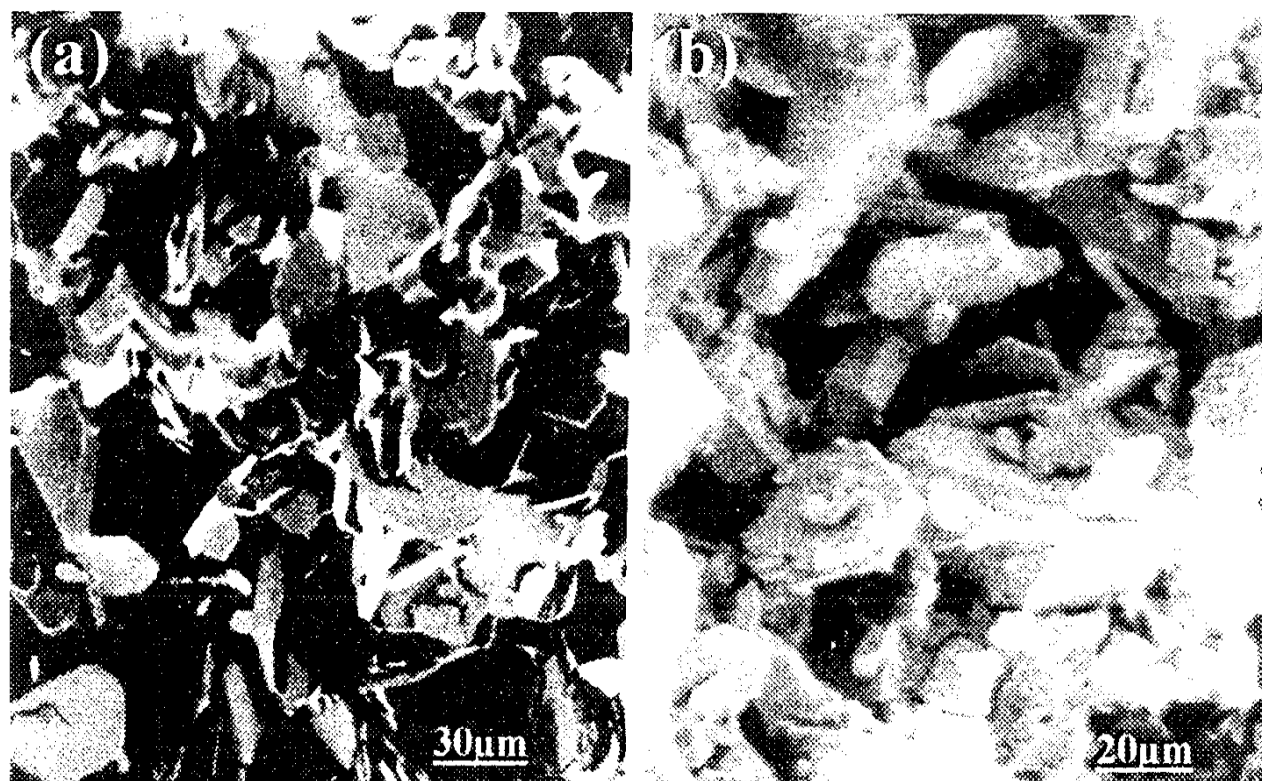


Rys.15. Zarejestrowane krzywe DTA, TG i DTG dla  $\text{Tl}_x\text{WSe}_2$ ,  $x=0,5$  przy dostępie powietrza  
Fig.15 DTA, TG and DTG curves recorded for  $\text{Tl}_x\text{WSe}_2$ ,  $x=0,5$  at air access (own Fig. 14-15)



Rys.16. Mikrofotografia (SEM) powierzchni otrzymanych interkalatów w początkowej fazie spiekania. (a) –  $\text{Ga}_x\text{WS}_2$ , (b) –  $\text{Tl}_x\text{MoS}_2$ ,  $x=0,5$  (rys. własny)  
Fig.16. Scanning electron micrograph of the surfaces of intercalates obtained at the initial phase of sintering: (a) –  $\text{Ga}_x\text{WS}_2$ , (b) –  $\text{Tl}_x\text{MoS}_2$ ,  $x=0,5$  (own Fig.)

Po 10-ciu godzinach spiekania otrzymanych, drobnokrystalicznych proszków, siarczków i selenków molibdenu oraz wolframu w temperaturze 1323K dla siarczków i 1373K dla selenków, zaobserwować można pod mikroskopem elektronowym narastanie kryształitów składających się z pojedynczych kryształów, uformowanych najczęściej w kształt sześciokątów (rys.17).



Rys.17. Mikrofotografia (SEM) powierzchni kryształitu,  $a - \text{Ti}_x\text{WS}_2$ ,  $b - \text{In}_x\text{WSe}_2$ ,  $x=0,5$  po 10-ciu godzinach spiekania (rys. własny)

Fig.17. Scanning electron micrograph of the crystallite surface,  $a - \text{Ti}_x\text{WS}_2$ ,  $b - \text{In}_x\text{WSe}_2$ ,  $x=0,5$  after 10 hours of sintering (own Fig.)

Zarejestrowane krzywe DTA, TG i DTG (rys.14,15) wskazują, że otrzymane interkalowane związki chemiczne  $\text{M}_x\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $\text{M}_x\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ , gdzie  $\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ,  $x=0,5$  są substancjami stosunkowo odpornymi na działanie powietrza. Interkalowany indem disiarczek molibdenu nie ulegają istotnym przemianom do temperatury około 670 K. Interkalowany talem diselenek wolframu zachowują stabilność do temperatury około 690 K. Dopiero powyżej tych temperatur obserwujemy ubytek masy tych substancji na skutek sublimacji i utlenienia się produktów powierzchniowej reakcji próbki ze składnikami powietrza. Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że nieco trwalszymi termicznie są disiarczki i diselenki wolframu niż molibdenu.

## 9. Struktura powierzchni wzrostowych polikrystalicznych warstw interkalowanych związków

Materiały półprzewodnikowe występują w trzech głównych postaciach: monokrystalicznej, polikrystalicznej i amorficznej oraz kilku odmianach pośrednich. Materiał polikrystaliczny, będący przedmiotem pracy, składa się z wielu krystalicznych części zwanych krystalitami lub ziarnami. Bardzo ważnym dla polikrystalicznych, cienkowarstwowych materiałów półprzewodnikowych do fotoogniw jest to, aby oddzielne krystality posiadały odpowiednie wymiary i kształt geometryczny (wymiary krystalitów powinny być większe niż  $10^{-4}$  cm). W przeciwnym razie rekombinacja fotonów na granicy między krystalitami istotnie obniża wielkość generowanego fotoprądu i efektywność konwersji energii słonecznej w elektryczną. Polikrystaliczne cienkie warstwy jako półprzewodniki bazowe w ogniwach fotowoltaicznych stwarzają szansę istotnego ograniczenia kosztów materiałowych oraz umożliwiają zastosowanie modułów fotowoltaicznych o dużych powierzchniach. W celu zmniejszenia strat wydajności fotoogniw, związanych z odbiciem fotonów od półprzewodnika bazowego, nakłada się dodatkowo na półprzewodnik warstwy przeciwo odbiciowe lub poddaje teksturyzacji przez anizotropowe wytrawienie powierzchni. Na znacznej części powierzchni, otrzymanych w tej pracy polikrystalicznych warstw półprzewodnikowych, następuje uformowanie krystalitów, zorientowanych w sposób powodujący dobre właściwości pułapkowania światła, bez stosowania dodatkowych metod zapobiegających odbiciu światła (rys.18).



Rys.18. Ułożenie krystalitów na powierzchni polikrystalicznej warstwy  $\text{Ga}_x\text{MoS}_2$ ,  $x=0,5$  (rys. własny)

Fig.18. Crystallite array on the surface of the  $\text{Ga}_x\text{MoS}_2$ ,  $x = 0.5$  polycrystalline film, (own Fig.)



Jedną z metod otrzymywania litego materiału polikrystalicznego o odpowiednio dużych krystalitach i wytrzymałego mechanicznie jest spiekanie. Dzięki niemu zbiór stykających się ze sobą drobnych ziarn wiąże się wzajemnie po podgrzaniu do odpowiedniej temperatury, niższej od temperatury potrzebnej do jego stopienia. Ciało stałe dąży do osiągnięcia najmniejszej powierzchni, ponieważ stan ten odpowiada minimum swobodnej energii powierzchniowej. Spiekanie następuje wskutek dyfuzji atomów z obszarów o małym promieniu krzywizny do obszarów o dużym promieniu. Następuje zmniejszenie porowatości materiału, przy równoczesnym zwiększeniu wymiarów poszczególnych krystalitów oraz wzrost wytrzymałości mechanicznej. Zmniejszanie porowatości zachodzi wskutek transportu masy w ciele stałym, a narastanie ziarn w wyniku przegrupowania atomów w sieci krystalicznej [91].

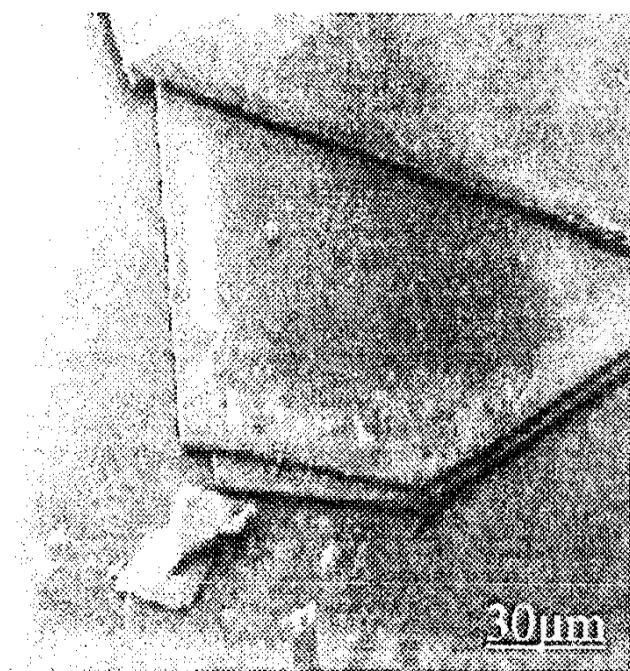
Pierwsze, zauważalne pod mikroskopem polikrystalicity powstały po 10-ciu godzinach spiekania siarczków w temperaturze 1323K i selenków w temperaturze 1373K. Zaobserwować można narastanie pojedynczych kryształów w postaci małowymiarowych sześciokątów (rys.17).

W prowadzonym procesie otrzymywania polikrystalicznych warstw dużą rolę we wzroście krystalitów odgrywa aktywowany termicznie ruch dyslokacji. Podstawową cechą charakterystyczną sieci krystalicznej jest jej budowa periodyczna. Nieskończona, niczym nie zakłócona powtarzalność elementów strukturalnych sieci krystalicznej istnieje jednak tylko w hipotetycznym kryształach idealnym. W kryształach rzeczywistych występują zawsze w mniejszym lub większym stężeniu różnego rodzaju zakłócenia periodycznej budowy sieci krystalicznej tzw. defekty. Do defektów zalicza się również dyslokacje, będące zakłóceniami w budowie sieci krystalicznej, rozciągające się wzdłuż pewnej linii atomów lub jonów. Określa się je również nazwą defektów liniowych. Długość linii dyslokacji może wynosić wiele dziesiątków tysięcy parametrów sieci, a jej kształt może się zmieniać od prostoliniowej (dyslokacja krawędziowa) (rys.20), do spiralnej (dyslokacja śrubowa) (rys.21).

Na skutek deformacji sieci krystalicznej, spowodowanej obecnością dyslokacji krawędziowej, sąsiednie atomy ulegają nieznaczному przesunięciu ze swego położenia normalnego, odpowiadającego budowie sieci idealnej. W bezpośrednim sąsiedztwie dyslokacji powstają więc naprężenia wewnętrzne w kryształach, zmierzające do likwidacji defektu. Atomy położone w kryształach przed dyslokacją dążą do swych pozycji wyjściowych, przeszkadzając tym samym przemieszczaniu się dyslokacji w tym kierunku. Natomiast atomy znajdujące się w przesuniętej części kryształu, a więc za dyslokacją, dążą do położenia odpowiadającego przesunięciu o całkowity parametr sieci. Jeżeli znajdujące się atomy przed i za dyslokacją oddziałują w przybliżeniu jednakowo, to wówczas defekt może przenosić się w kryształach pod wpływem nieznacznego naprężenia zewnętrznego. Dyslokacja śrubowa pojawia się wówczas, gdy jedna część kryształu wskutek naprężeń ulega poślizgowi ponad

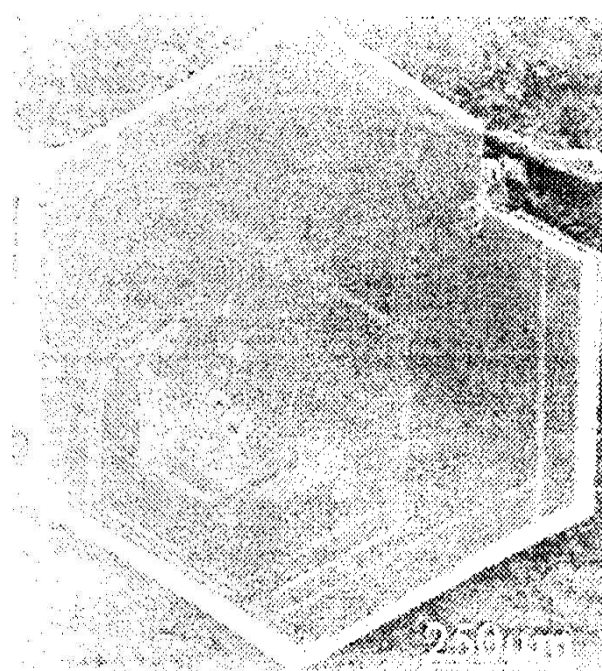


inną jej częścią, w wyniku czego tworzy się spirala w płaszczyźnie sieciowej. Linia dyslokacji przebiega tutaj wzdłuż osi śruby. Dyslokacje krawędziowe i śrubowe są przypadkami granicznymi, w rzeczywistości w kryształach często powstają skomplikowane twory będące wynikiem „zrośnięcia się” więcej niż jednej dyslokacji lub poślizgu dyslokacji. Polikrystaliczne warstwy interkalowanego  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  są krystalitami, w których wyróżnić można pojedyncze wykształcone kryształy. Wzrost tych kryształów odbywa się w rozmaity sposób, w zależności od powstałych naprężeń podczas ich ogrzewania lub chłodzenia. Wzrost na skutek tworzenia i narastania kolejnych warstw przez przyłączanie pojedynczych atomów do istniejącej powierzchni zaobserwowano również w kryształach badanych interkalatów siarczkowych i selenkowych (rys.19,20).



Rys.19. Mikrofotografia (SEM) powierzchni wzrostu przez tworzenie i rozrastanie kolejnych warstw  $\text{TI}_x\text{WSe}_2$ ,  $x=0,5$  (rys. własny)

Fig.19. Scanning electron micrograph of the surface of growth by formation and development of successive films of  $\text{TI}_x\text{WSe}_2$ ,  $x=0.5$  (own Fig.)



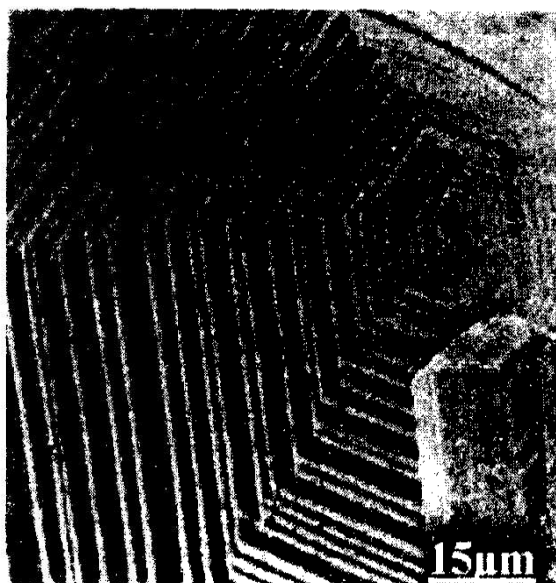
Rys.20. Mikrofotografia (SEM) powierzchni wzrostu kryształu  $\text{TI}_x\text{WS}_2$ ,  $x=0,5$  przez tworzenie i rozrost kolejnych warstw (rys. własny)

Fig.20. Scanning electron micrograph of the surface of  $\text{TI}_x\text{WS}_2$ ,  $x=0.5$  crystal growth by formation and development of successive films (own Fig.)

Na ścianach tego kryształu tworzą się progi o wysokości odpowiadającej odstępowi sieciowemu  $d_{\text{hkl}}$  (rys.19,20). Do progu przyłączane są następne atomy, co powoduje przesuwanie progu i rozrastanie się ściany. Przyłączanie atomu do progu jest uzasadnione energetycznie, ponieważ atom ulokowany w progu jest silniej związany z kryształem niż ten sam atom w położeniu odległym od progu. Kolejne warstwy atomów narastają drogą poprzecznego rozprzestrzeniania się równoległe do płaskich ścian kryształu, po powstaniu

nowego dwuwymiarowego zarodka, który tworzy się przez przyłączenie kolejnych atomów do kryształu. Występujące naprężenia wokół linii dyslokacji są uprzywilejowanymi miejscami gromadzenia się obcych atomów.

Wzrost kryształów interkalowanego  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  i  $\text{WSe}_2$  odbywa się również w wyniku spiralnego wzrostu wokół osi śrubowej. Przeprowadzone w niniejszej pracy obserwacje mikroskopem elektronowym powierzchni narastających kryształów oraz wykonane mikrografie wskazują również na spiralny wzrost kryształów wokół dyslokacji śrubowej (rys.21).



Rys.21. Mikrofotografia (SEM) powierzchni spiralnego wzrostu  $\text{Tl}_x\text{WS}_2$ ,  $x=0,5$  wokół osi śrubowej (rys. własny)

Fig.21. Scanning electron micrograph of the surface of  $\text{Tl}_x\text{WS}_2$ ,  $x=0.5$  spiral growth around the screw axis (own Fig.)

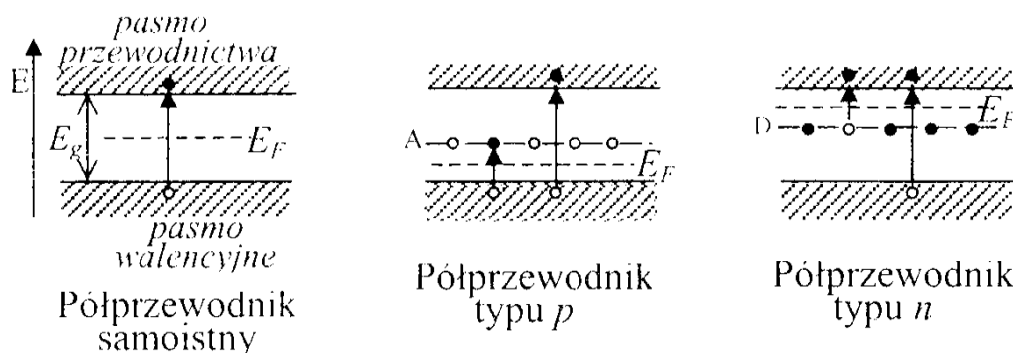
## 10. Właściwości elektryczne półprzewodników

Ogromna liczba różnych ciał stałych występujących w przyrodzie lub wytworzonych sztucznie przez człowieka wykazuje półprzewodnikowe właściwości elektryczne. Charakterystyczne właściwości półprzewodnikowe wywołane są zazwyczaj przez: termiczne wzbudzenie, promieniowanie świetlne, obce domieszki, defekty sieci lub brak stechiometrii. Półprzewodnikami w praktyce są przewodniki elektronowe, których wartość oporu elektrycznego w temperaturze pokojowej zawarta jest w granicach od  $\sim 10^{-2}$  do  $\sim 10^9 \Omega\text{cm}$  i znacznie zależy od temperatury. Półprzewodniki znalazły szerokie zastosowanie w wielu przyrządach elektronicznych, jak tranzystory, prostowniki, modulatory, detektory, termistory, fotokomórki, fotoogniwa.

Podstawowe właściwości elektryczne półprzewodników wyjaśnia pasmowy model budowy ciała stałego. W ciele stałym orbitale atomów lub cząsteczek silnie na siebie oddziałują tworząc szerokie pasma energetyczne znane jako pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa. Pasma walencyjne jest wynikiem oddziaływania zapełnionych orbitali wiążących bądź niewiążących, natomiast pasmo przewodnictwa powstaje w wyniku oddziaływania normalnie

nie obsadzonych orbitali antywiążących. W paśmie walencyjnym elektrony są silnie związane z jądrami, natomiast w paśmie przewodnictwa mogą się poruszać swobodnie w całej sieci ciała stałego. Od tego: czy dany poziom jest całkowicie zapełniony, zajęty jedynie częściowo, czy też pusty, zależy wiele właściwości ciała stałego, a zwłaszcza ich przewodnictwo elektryczne. Całkowicie wypełnione pasmo walencyjne i brak elektronów w paśmie przewodnictwa powoduje, że w temperaturach bliskich zera bezwzględnego ciało stałe nie przewodzi prądu elektrycznego. Odległość między pasmami określana jest jako przerwa energetyczna  $E_g$  i podawana w elektronowoltach eV. W temperaturach wyższych istnieje prawdopodobieństwo, że energia ruchu cieplnego będzie na tyle duża, by został on wzbudzony z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Prawdopodobieństwo to jest w przybliżeniu proporcjonalne do czynnika Boltzmana  $\exp(-E_g/kT)$ , gdzie  $E_g$  jest przerwą energetyczną lub inaczej szerokością strefy wzbronionej. Gdy takie wzbudzenie nastąpi wówczas zarówno elektrony w paśmie przewodnictwa jak i dziury w paśmie walencyjnym (powstałych w miejscu elektronów wzbudzonych do pasma przewodnictwa) mogą uczestniczyć w przewodzeniu prądu.

W zależności od położenia względem siebie pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa wyróżnić można trzy rodzaje ciał stałych. W izolatorach pasma te są bardzo daleko od siebie, na tyle, że pasmo przewodnictwa nie może być w znaczącym stopniu obsadzone elektronami z pasma walencyjnego na drodze termicznej. W półprzewodnikach pasma energetyczne zbliżają się do siebie na tyle blisko, że możliwe staje się obsadzenie pasma przewodnictwa elektronami z pasma walencyjnego albo na drodze termicznej, albo przez absorpcję światła. W metalach pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa stykają się, przerwa energetyczna  $E_g=0$  i elektrony mogą poruszać się swobodnie w sieci. Przedstawiona charakterystyka dotyczy półprzewodników samoistnych, w których nośnikami prądu są tylko elektrony z pasma przewodnictwa oraz dziury z pasma walencyjnego. Półprzewodnik taki jest półprzewodnikiem idealnym. Jego poziom Fermiego  $E_F$  (poziom energetyczny, na którym prawdopodobieństwo znalezienia stanu zajętego przez elektron wynosi 0,5) usytuowany jest w połowie przerwy energetycznej. Praktycznie takie półprzewodniki nie istnieją. Nawet najbardziej oczyszczone materiały półprzewodnikowe zawierają pewną ilość domieszek. Domieszki donorowe i akceptorowe wnoszą do półprzewodnika dodatkowe zapełnione poziomy akceptorowe w pobliżu dna pasma przewodnictwa lub puste poziomy akceptorowe w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego. Obecność dodatkowych poziomów w widmie energetycznym półprzewodnika wywołuje przemieszczenie się poziomu Fermiego w górę, lub w dół, w porównaniu z jego położeniem w kryształ idealnym (rys.22).



Rys.22. Schemat poziomów energetycznych w półprzewodniku samoistnym i domieszkowym typu  $p$  i  $n$ . Obniżenie poziomu Fermiego  $E_F$  w półprzewodniku typu  $p$  i podniesienie poziomu Fermiego w półprzewodniku typu  $n$ . A- poziom akceptorowy, D- poziom donorowy, ● — elektron, ○ — dziura po elektronie  
 Fig.22. Diagram of energy levels in intrinsic and doped semiconductors,  $p$  and  $n$ -type respectively. Lowering the Fermi level  $E_F$  in  $p$ -type semiconductors and raising the Fermi level  $E_F$  in  $n$ -type semiconductors. A-acceptor level, D-donor level

W półprzewodnikach domieszkowanych występuje większa liczba nośników ładunku (elektronów lub dziur). Jeżeli w przewodnictwie elektrycznym przeważa udział elektronów nad dziurami to mamy do czynienia z półprzewodnikiem elektronowym typu  $n$ , natomiast w przypadku, gdy w przewodzeniu prądu przeważają dziury nad elektronami półprzewodnik jest półprzewodnikiem dziurowym typu  $p$  [95,96,97]. Przewodnictwo substancji krystalicznej zależy od stężenia i ruchliwości wszystkich występujących w nim nośników prądu:  $\delta = \sum_i c_i z_i \mu_i e$ , gdzie  $\delta$ - elektryczne przewodnictwo właściwe,

$c$  -- stężenie nośników prądu,  $z$  -- wartościowość nośników,  $\mu$  -- ruchliwość nośników,  $e$  -- ładunek elementarny. Stężenie nośników prądu w półprzewodnikach jest bardzo czułą funkcją temperatury i czystości materiału, co wyraźnie odróżnia półprzewodnik od metalu. Zmiana stężenia nośników, jak i zmiana ich ruchliwości w zależności od temperatury wpływa na zmianę przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika.

### 10.1. Disiarczki i diselenki molibdenu i wolframu jako półprzewodniki przyszłościowe

Obecnie znanych jest wiele substancji o właściwościach półprzewodnikowych w grupie samych pierwiastków, związków chemicznych nieorganicznych oraz coraz więcej półprzewodników wśród związków organicznych. Tradycyjne i jednocześnie dominujące obecnie technologie w dziedzinie przyrządów elektronicznych oparte na krzemie - jako półprzewodniku bazowym, zostały bardzo dokładnie poznane i dobrze opracowane. Stosowany jest krzem w różnych możliwych do otrzymania

postaciach; krzem monokrystaliczny, półmonokrystaliczny, multikrystaliczny, polikrystaliczny, porowaty, amorficzny. Obecny stan badań rozmaitych materiałów pod kątem ich zastosowania w przyrządach fotowoltaicznych oraz analiza kosztów wytwarzania z nich ogniw słonecznych wskazuje, że następną generacją fotoogniw obok ogniw krzemowych będą cienkowarstwowe polikrystaliczne fotoogniwa z zastosowaniem różnych związków chemicznych jako półprzewodników bazowych. Półprzewodnik bazowy absorbuje fotony świetlne i generuje pary elektron-dziura. Najważniejszym parametrem warstwy bazowej jest przerwa energetyczna, która powinna mieścić się w granicach od 1,0 do 1,7 eV aby przeważająca większość padających fotonów została pochłonięta.

Pierwsze doniesienia o właściwościach półprzewodnikowych chalcogenidków molibdenu i wolframu pochodzą z prac Friedricha z 1925 roku [98]. Szersze prace nad właściwościami elektrycznymi interkalowanych chalcogenidków wolframu, tytanu, cyrkonu, niobu i tantalu prowadził Whittingham, uzyskując w 1978 roku szereg materiałów półprzewodnikowych [4]. Wymienieni badacze otrzymywali chalcogenidki w postaci proszku lub bardzo małych kryształów, o rozmiarach utrudniających wykonanie pomiarów elektrycznych. Pomiary te wykonywano na sprasowanych lub sprasowanych i spiekanych w pastylki proszkach. Pomiary wykonane na takich próbkach nie charakteryzują w pełni badanego związku. Substancją najbardziej przydatną do wykonania kompleksowych pomiarów i zastosowania w technice jest materiał w postaci monokryształu. Wyhodowanie jednak czystych i interkalowanych obcymi atomami monokryształów  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  o odpowiednio dużej powierzchni stwarza duże trudności. Stosunkowo duże monokryształy tych związków otrzymał autor niniejszej pracy w wyniku bezpośredniej syntezy oraz dyfuzji pod wpływem działania gradientu potencjału chemicznego [79, 81,99-102]. W wielu przypadkach pozytywne wyniki uzyskuje się również stosując zamiast monokryształów, łatwiejsze i tańsze do otrzymania polikrystaliczne cienkie warstwy.

Zdolność chalcogenidków warstwowych do interkalacji sprzyja możliwości stosowania tych związków jako czujników oporowych na obecność gazów ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ , para wodna i inne) oraz jako czujniki na promieniowanie świetlne [103-105].

Nie w pełni poznane są jeszcze właściwości elektryczne, magnetyczne i fotoelektryczne interkalowanych dichalcogenidków molibdenu i wolframu. Pierwsze prace na ich temat wykonane zostały przez autora niniejszej pracy [81, 100,102,106,107]. Brak jest informacji w dostępnej literaturze naukowej na temat zależności pomiędzy energią jonizacji atomów użytych do interkalacji, a wielkością przewodnictwa właściwego uzyskanych interkalatów oraz wielkością wytwarzanego fotoprądu. Znalezienie tych zależności powinno dać

znaczne korzyści dla technologii elektronowej. Dlatego też aspektem tym zajęto się w niniejszej pracy.

Wprowadzenie obcych atomów w przestrzenie międzywarstwowe sieci krystalicznej (interkalacja) powoduje również zmianę właściwości elektrycznych materiału (przewodnictwa właściwego, szerokości przerwy energetycznej, współczynnika absorpcji światła i innych). Na wielkość zmian właściwości elektrycznych istotny wpływ powinny mieć wartości energii jonizacji atomów użytych do interkalacji. Pierwsze energie jonizacji dla atomów użytych do interkalacji, wyrażone w  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , wynoszą: Ga = 579, In = 558, Tl = 589 [108].

## 10.2. Metodyka badań właściwości elektrycznych

Do badań właściwości elektrycznych użyto otrzymane związki interkalowane  $M_x\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $M_x\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $M=\text{Ga,In,Tl}$ ,  $x=0,5$  w postaci polikrystalicznych cienkich warstw. Głównym elementem badań właściwości elektrycznych materiałów półprzewodnikowych są pomiary przewodnictwa właściwego w różnych temperaturach. Do wykonania tych pomiarów wybrano metodę sondy czteropunktowej van der Pauwa. Metoda ta umożliwia wykonanie pomiarów na próbkach płaskich o dowolnych kształtach i wymiarach. Nie ma potrzeby wykonania specjalnych kontaktów omowych przez lutowanie lub spawanie próbkami z przewodami zestawu pomiarowego. Pomiary można wykonać w szerokim zakresie temperatur, stosując bardzo małe prądy, co pozwala na przeprowadzenie charakterystyki prądowo-temperaturowej półprzewodnika. W metodzie tej na płaską powierzchnię próbki opuszcza się cztery sondy wolframowe w kształcie igieł ostrzonych elektrolitycznie, ustawionych liniowo. Przepuszczając prąd przez sondy skrajne mierzy się spadek napięcia między sondami środkowymi. Rezystywność  $\sigma$  jest określona wyrażeniem:

$\sigma = U/I \cdot 2\pi s$ , gdzie  $U$ - napięcie,  $I$ - natężenie,  $s$ - odległość między sondami. Pomiary przewodnictwa właściwego wykonano w zakresie temperatur od 83K do 500K. Temperatury od 300K do 83K uzyskano wykorzystując ciekły azot, natomiast temperatury od 300K do 500K azot gazowy ogrzewany elektrycznie. W celu określenia rodzaju nośników prądu elektrycznego wykonano pomiary siły termoelektrycznej metodą sondową Seebecka. Istotą tego pomiaru jest wykorzystanie zjawiska jakie wystąpi jeżeli w półprzewodniku wywoła się różnicę temperatur. W miejscu o temperaturze wyższej średnia energia nośników oraz ich stężenie będzie większe niż w miejscu chłodniejszym. Wywołana zostanie dyfuzja nośników i utworzy się gradient potencjału  $\Delta V = \alpha \Delta T$ , gdzie  $\alpha$  jest siłą termoelektryczną charakteryzującą właściwości transportowe półprzewodnika. Obserwowany znak siły termoelektrycznej zależy od tego, czy dominujący mechanizm przewodzenia ma miejsce powyżej, czy też poniżej poziomu Fermiego. Dla elektronów o energiach  $E > E_F$  siła



termoelektryczna przyjmuje wartości ujemne, a dla elektronów o energiach  $E < E_F$  wartości dodatnie [109-112]. Równoległe z pomiarem przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury wykonano pomiary współczynnika Halla, stosując pole magnetyczne o indukcji magnetycznej 800mT. Zjawisko Halla występuje wówczas, gdy w cienkiej próbce półprzewodnika przepływa prąd elektryczny, a pod kątem prostym do kierunku prądu przyłożone zostaje pole magnetyczne. Nośniki prądu ulegają odchyleniu w jedną lub drugą stronę, zależnie od znaku nośnika prądu. Na skutek tego, że po jednej stronie przepływa większy ładunek niż po stronie drugiej, w próbce powstaje skierowane w poprzek pole elektryczne. Usytuowanie znaków tego pola względem kierunku pola magnetycznego zależy od rodzaju nośników prądu. Wartość natężenia tego pola wyraża się wzorem:  $E_y = R_H J H$ , gdzie;  $R_H$  - współczynnik proporcjonalności określany stałą Halla,  $J$  - natężenie prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik,  $H$  - natężenie pola magnetycznego. Wartość stałej Halla jest związana ze stężeniem i rodzajem nośników prądu złożoną zależnością, którą z dużym przybliżeniem można wyrazić prostym równaniem:  $R_H = J / c_i q_i$  gdzie;  $c_i$  oznacza stężenie, a  $q_i$  - ładunek danego rodzaju nośnika. Z równania tego wynika, że rodzaj nośników prądu określa znak stałej Halla, która przyjmuje wartości dodatnie dla półprzewodnika typu  $p$ , a ujemne dla półprzewodników typu  $n$ .

### 10.3. Statystyczne metody w badaniach właściwości elektrycznych interkalowanych związków

W procesie poznania na drodze doświadczalnej można wyróżnić: pomiary, czyli czynności doświadczalne w celu wyznaczenia wartości wielkości i badania doświadczalne, czyli wyznaczenie zależności (funkcji) między wielkościami. Pomiary stanowią część badań doświadczalnych. Podstawy teoretyczne pomiarów ujmuje teoria pomiarów, a podstawy teoretyczne badań doświadczalnych, teoria doświadczeń. W teoriach tych występuje rozległe zastosowanie matematyki, a ściślej statystyki matematycznej. Dąży się do tego, aby w terminach ilościowych wyrazić wszystkie elementy badań naukowych. „Zaden argument nie jest dość mocny, jeżeli nie ma poparcia w liczbach” [113]. Otrzymane związki chemiczne będące przedmiotem badań, w części statystycznej pracy określane będą zgodnie z terminologią statystyczną, jako obiekty badań.

Zastosowana metodyka badań doświadczalnych jest zbiorem sposobów mających na celu wyznaczenie zależności statystycznych między wielkościami fizycznymi charakteryzującymi obiekt badań. Uwzględniono zagadnienia; ustalenia minimalnej liczebności powtórzeń pomiarów, algorytm modelowania matematycznego obiektu badań i analizy statystycznej otrzymanych wyników.

Wyróżniono zbiór wielkości wejściowych, którym w tym przypadku jest temperatura  $T$  oraz zbiór wielkości wyjściowych, którym jest elektryczne przewodnictwo właściwe  $\delta$ .

#### 10.4. Ustalenie liczebności powtórzeń

Praktyka badań doświadczalnych wykazuje, że mierząc wielkość wyjściową jeden raz w określonej chwili i w aktualnie istniejących warunkach otrzymuje się pewną wartość wyznaczoną w granicach niedoskonałości stosowanych metod i środków pomiarowych. Jednak każdy następny pomiar przeprowadzony w pozornie nie zmienionych warunkach może prowadzić do uzyskania różnych wartości wielkości wyjściowych. W miarę wzrostu liczebności powtórzeń pomiarów wzrasta na ogół precyzja z jaką estymator przybliży wartość parametrów populacji. Wzrastają również koszty i wydłuża się czas badania. Istnieje więc pewna granica liczebności pomiarów, której przekraczać nie należy [113-115].

Z analizy rozkładu  $\chi^2$  wynika, że rozkład zmiennej, przewodnictwa właściwego  $\delta$  jest rozkładem normalnym. W takim przypadku minimalna liczebność powtórzeń pomiaru wyliczyć można z następujących wzorów [113]:

$$n \geq n_o \left( 1 + \frac{n_o}{N} \right)^{-1} \quad (10.4.1)$$

$n$  – minimalna liczebność pomiarów,

$n_o$  – pierwsze przybliżenie wymaganej liczebności pomiarów,

$N$  - liczba punktów pomiaru.

Dałej:

$$n_o = \frac{S^2}{V} \quad (10.4.2)$$

$$V = \left( \frac{d}{t_\alpha} \right)^2 \quad (10.4.3)$$

$S^2$  - wariancja zmiennej  $\delta$  (przewodnictwa właściwego),  $d$  - maksymalny dopuszczalny błąd szacunku,  $t_\alpha$  – wartość zmiennej rozkładu t-Studenta odczytana z tablic tego rozkładu przy  $N-1$  stopniach swobody i zadanym poziomie istotności statystycznej  $\alpha$ .

W przedstawianej pracy:

$$S^2 = 0,00062 ; d = 0,03 ; N = 26 ; t_\alpha = 2,059 \text{ i } \alpha = 0,05$$

Po podstawieniu do wzorów (1-3) otrzymamy:

$$V = 0,00021 ; n_o = 2,95 ; n \geq 2,65$$

Minimalna liczebność powtórzeń pomiaru wynosi  $n = 3$  (wyniki obliczeń zaokrąglamy w górę).

Wartości wielkości wejściowych (temperatury) i wyjściowych (przewodnictwa właściwego) obiektu badań wyznaczonych w wyniku trzykrotnych powtórzeń przedstawia tabela 5.

Tabela 5. Zestawienie średnich matematycznych wyników z trzech powtórzeń pomiarów przewodnictwa właściwego w zależności od temperatury

Table 5. Average results calculated from three repeated measurements of specific conductivity versus temperature

Temperatura (K)	Przewodnictwo właściwe ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )			
	MoS <sub>2</sub>	Ga <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	In <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	Tl <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>
500	$1.81 \cdot 10^3$	$1.54 \cdot 10^3$	$2.04 \cdot 10^3$	$1.51 \cdot 10^3$
480	$1.11 \cdot 10^3$	$1.19 \cdot 10^3$	$1.24 \cdot 10^3$	$1.16 \cdot 10^3$
454	$6.65 \cdot 10^2$	$6.78 \cdot 10^2$	$7.42 \cdot 10^2$	$6.52 \cdot 10^2$
425	$2.21 \cdot 10^2$	$2.33 \cdot 10^2$	$4.16 \cdot 10^2$	$2.02 \cdot 10^2$
400	$9.00 \cdot 10^1$	$1.21 \cdot 10^2$	$1.48 \cdot 10^2$	$1.21 \cdot 10^2$
360	$2.05 \cdot 10^1$	$2.11 \cdot 10^1$	$4.25 \cdot 10^1$	$2.10 \cdot 10^1$
333	6.05	9.02	9.97	7.03
310	2.01	3.32	6.05	2.77
286	$3.68 \cdot 10^{-1}$	2.07	2.85	1.45
250	$4.98 \cdot 10^{-2}$	1.00	1.49	$7.41 \cdot 10^{-1}$
222	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$6.06 \cdot 10^{-1}$	$9.05 \cdot 10^{-1}$	$4.49 \cdot 10^{-1}$
200	$4.09 \cdot 10^{-3}$	$4.27 \cdot 10^{-1}$	$6.06 \cdot 10^{-1}$	$3.01 \cdot 10^{-1}$
182	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$3.01 \cdot 10^{-1}$	$4.50 \cdot 10^{-1}$	$2.23 \cdot 10^{-1}$
167	$5.53 \cdot 10^{-4}$	$2.23 \cdot 10^{-1}$	$3.33 \cdot 10^{-1}$	$1.65 \cdot 10^{-1}$
153	$2.48 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-1}$	$2.47 \cdot 10^{-1}$	$1.29 \cdot 10^{-1}$
143	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-1}$	$2.02 \cdot 10^{-1}$	$9.54 \cdot 10^{-2}$
133	$5.54 \cdot 10^{-5}$	$9.83 \cdot 10^{-2}$	$1.57 \cdot 10^{-1}$	$7.06 \cdot 10^{-2}$
125	$2.75 \cdot 10^{-5}$	$7.42 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$	$4.98 \cdot 10^{-2}$
117	$1.67 \cdot 10^{-5}$	$5.50 \cdot 10^{-2}$	$9.72 \cdot 10^{-2}$	$3.88 \cdot 10^{-2}$
111	$9.17 \cdot 10^{-6}$	$4.07 \cdot 10^{-2}$	$7.06 \cdot 10^{-2}$	$3.02 \cdot 10^{-2}$
105	$4.55 \cdot 10^{-6}$	$3.02 \cdot 10^{-2}$	$5.45 \cdot 10^{-2}$	$2.13 \cdot 10^{-2}$
100	$2.50 \cdot 10^{-6}$	$2.47 \cdot 10^{-2}$	$4.07 \cdot 10^{-2}$	$1.66 \cdot 10^{-2}$
95		$1.83 \cdot 10^{-2}$	$3.74 \cdot 10^{-2}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$
91		$1.29 \cdot 10^{-2}$	$2.35 \cdot 10^{-2}$	$8.65 \cdot 10^{-3}$
87		$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$6.74 \cdot 10^{-3}$
83		$7.44 \cdot 10^{-3}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$4.99 \cdot 10^{-3}$

Dane przedstawione w powyższej tabeli reprezentują wyniki średnie otrzymane z trzykrotnych pomiarów przewodnictwa elektrycznego, przy czym powtarzalność wyników wahała się w granicach  $\pm 1,4\%$ .

## 10.5. Modelowanie matematyczne obiektu badań

Zastosowano statystyczną metodę identyfikacji do zbadania zależności statystycznych pomiędzy zmienną losową przewodnictwa właściwego  $\delta$ , a zmienną losową temperaturą  $T$  oraz do sporządzenia modelu matematycznego obiektu badań.

Badania rozpoznawcze wykazały, że wartości elektrycznego przewodnictwa właściwego obiektów badań, którym są polikrystaliczne cienkie warstwy interkalowanego disiarczku i diselenku molibdenu oraz wolframu, zależą od wartości temperatury. Wobec tego zmiany przewodnictwa właściwego  $\delta$  tych obiektów badań od odwrotności temperatury absolutnej  $1/T$  opisać można funkcją wykładniczą  $\delta = \exp[f(1/T)]$ . Sporządzone z wykonanych pomiarów wykresy składają się z dwóch odcinków prostych i jednej części nie prostej (rys.23). Dla opisanie odcinka prostego wystarczają dwa współczynniki, a dla części nie prostej przynajmniej trzy współczynniki. A więc razem 7 współczynników. Współczynniki te wynikają z danych eksperymentalnych. Wyróżniono trzy przedziały zmienności temperatury, w których obowiązuje różna postać wykładnika.

Jakościowy model matematyczny badanego obiektu zapisać można w postaci:

$$\delta = \begin{cases} e^{a_1 + a_2 \cdot \frac{10^3}{T}}, & \text{jeżeli } \frac{10^3}{T} \in [P_1, P_2) \\ e^{a_3 + a_4 \cdot \frac{10^3}{T} + a_5 \cdot \frac{10^6}{T^2}}, & \text{jeżeli } \frac{10^3}{T} \in (P_2, P_3) \\ e^{a_6 + a_7 \cdot \frac{10^3}{T}}, & \text{jeżeli } \frac{10^3}{T} \in (P_3, P_4] \end{cases} \quad (10.5.1)$$

Pierwsze i trzecie równanie jest funkcją prostoliniową, a drugie określa funkcję nieprostoliniową.

W celu określenia współczynników  $a_1, \dots, a_7$  w równaniach (10.5.1), przeprowadzono badania identyfikacyjne w celu ustalenia zależności statystycznych. W omawianym przypadku chodziło o zbadanie zależności statystycznych pomiędzy zmienną losową  $\delta$  a zmienną losową  $T$ . Ustalono, że model matematyczny jest funkcją eksponencjalną. Zastosowano plan eksperymentu adekwatny do matematycznego modelu, w tym przypadku nie

liniowego, oraz taki, który spełnia kryteria optymalności. Planem takim jest pięciopoziomowy plan rotalny [115,116]. Wyliczono (w poprzednim podrozdziale) jako minimalną, trzykrotną powtarzalność badań dla każdego punktu planu [113]. Wyniki eksperymentu opracowano statystycznie stosując następujący algorytm obliczeń:

1. Określenie postaci funkcji regresji (10.5.1)
  - a. przeprowadzenie eliminacji wyników pomiarów obarczonych błędem grubym za pomocą statystyk  $b_6^+$  i  $b_6^-$  wykorzystując tablice statystyczne,
  - b. sprawdzenie jednorodność wariancji dla poszczególnych punktów planu badań, za pomocą testu Cochraana,
  - c. obliczenie współczynników  $a_1, \dots, a_7$  w funkcji (10.5.1) minimalizując sumę kwadratów błędów,
  - d. sprawdzenie istotność każdego współczynnika w funkcji regresji (10.5.1) za pomocą rozkładu 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 prawdziwości współczynników funkcji regresji. Hipotezę tę sprawdza się wykorzystując rozkład F-Snedecora, oparty na analizie wariancji w równaniu regresji.
3. Ustalenie adekwatności modelu. Adekwatność modelu matematycznego do obiektu sprawdza się testem F-Fischera.
4. Określenie przedziału ufności funkcji regresji. Przedział ten zależy od wielkości wejścia i wynosi:

$$\delta = \hat{\delta} \pm t_{kr} S\left(\hat{\delta}\right) \quad (10.5.2)$$

gdzie:  $t_{kr}$  - wielkość odczytana z tablic statystycznych rozkładu t-Studenta, np. dla poziomu istotności  $\alpha$  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  $\alpha = 7$ ,  $m = 3$ , zatem  $t_{kr}(0,05; 4) = 2,7764$ ,

$S^2\left(\hat{\delta}\right)$  - wariancja prognozowanej wartości funkcji regresji.

Wariancję  $S^2\left(\hat{\delta}\right)$  zapowiadanej funkcji regresji można określić na podstawie wzoru:

$$S^2\left(\hat{\delta}\right) = S^2\left(\bar{\delta} - \hat{\delta}\right) \left[ \{u\}^T Tr\left([U]^T [U]\right)^{-1} \{u\} \right] \quad (10.5.3)$$

gdzie:  $S^2 \left( \bar{\delta} - \hat{\delta} \right)$  jest wariancją uogólnioną wariancji odpowiadających poszczególnym punktom planu,  $\{u\}$  - jest wektorem kolumnowym wartości argumentów  $1/T$ ,  $[U]$  - jest macierzą planu eksperymentu, znak „-” oznacza wielkość średnią, znak „^” oznacza wielkość aproksymowaną, znak  $Tr$  oznacza transpozycję macierzy lub wektora.

W rozważanym przypadku otrzymamy:

$$S^2 \left( \hat{\delta} \right) = S^2 \left( \bar{\delta} - \hat{\delta} \right) \cdot (0,375 \cdot 4^4 - 0,310 \cdot 4^2 + 0,321) \quad (10.5.4)$$

Końcowy model matematyczny obiektu badań przyjmuje następującą postać:

$$\hat{\delta} = \begin{cases} e^{a_1 + a_2 \cdot \frac{10^3}{T}} \pm 2,7764 \cdot S^{(1)} \left( \bar{\delta} - \hat{\delta} \right) \cdot \sqrt{0,375U_1^4 - 0,310U_1^2 + 0,321}, \\ \text{jeżeli } \frac{10^3}{T} \in [P_1, P_2) \\ e^{a_3 + a_4 \cdot \frac{10^3}{T} + a_5 \cdot \frac{10^6}{T^2}} \pm 2,7764 \cdot S^{(2)} \left( \bar{\delta} - \hat{\delta} \right) \cdot \sqrt{0,375U_2^4 - 0,310U_2^2 + 0,321}, \\ \text{jeżeli } \frac{10^3}{T} \in (P_2, P_3) \\ e^{a_6 + a_7 \cdot \frac{10^3}{T}} \pm 2,7764 \cdot S^{(3)} \left( \bar{\delta} - \hat{\delta} \right) \cdot \sqrt{0,375U_3^4 - 0,310U_3^2 + 0,321}, \\ \text{jeżeli } \frac{10^3}{T} \in (P_3, P_4] \end{cases} \quad (10.5.5)$$

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

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{\frac{1}{T} - U_1^0}{\Delta U_1}, & U_1^0 &= \frac{P_1 + P_2}{2}, & \Delta U_1 &= \frac{P_2 - P_1}{2,378} \\ U_2 &= \frac{\frac{1}{T} - U_2^0}{\Delta U_2}, & U_2^0 &= \frac{P_2 + P_3}{2}, & \Delta U_2 &= \frac{P_3 - P_2}{2,378} \\ U_3 &= \frac{\frac{1}{T} - U_3^0}{\Delta U_3}, & U_3^0 &= \frac{P_3 + P_4}{2}, & \Delta U_3 &= \frac{P_4 - P_3}{2,378} \end{aligned} \quad (10.5.6)$$

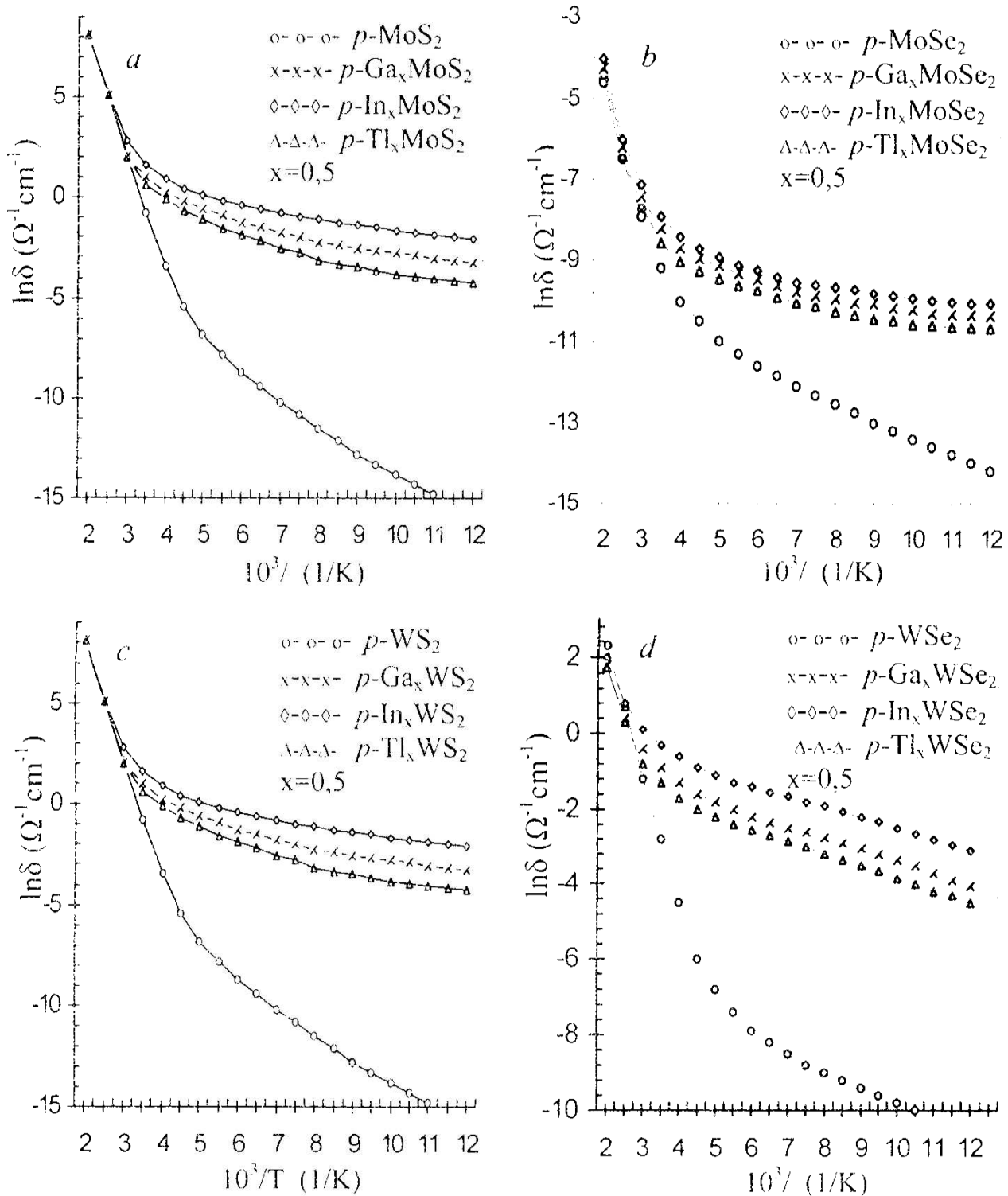


$\Delta U_1, \Delta U_2, \Delta U_3$  są wartościami bezwzględnymi wzdłuż osi  $1/T$  w skali naturalnej,  $U^0_1, U^0_2, U^0_3$  są punktami centralnymi,  $a_1, \dots, a_7$  - wartości współczynników odpowiadających przewodnictwu właściwemu  $\delta$ ,  $P_1, \dots, P_4$  - przedziały zmienności argumentu  $10^3/T$ ,  $R_1, \dots, R_3$  współczynniki korelacji dla odpowiednich związków chemicznych przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Zestawienie związków chemicznych, współczynników  $a_1, \dots, a_7$ , przedziałów zmienności  $P_1, \dots, P_4$  odwrotności temperatury  $10^3/T$  i współczynników korelacji  $R_1, \dots, R_3$   
Table 6. Chemical compounds, coefficients  $a_1, \dots, a_7$ , intervals of variation  $P_1, \dots, P_4$ , inverse temperature  $10^3/T$  and correlation coefficients  $R_1, \dots, R_3$

Związek chemiczny	Współczynniki							Przedziały zmienności temp. $1/T \cdot 10^3$				Współczynniki korelacji		
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$R_1$	$R_2$	$R_3$
MoS <sub>2</sub>	18,83	-5,66	13,59	-4,99	0,23	-	-	2,0	3,5	10,0	-	0,99	0,98	-
Ga <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	17,62	-5,14	16,90	-6,92	0,67	2,09	-0,58	2,0	3,0	5,0	12,0	0,99	0,99	0,99
In <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	18,26	-5,32	14,00	-5,40	0,50	2,18	-0,53	2,0	3,0	5,0	12,0	0,99	0,99	0,99
Tl <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	18,06	-5,37	15,00	-5,92	0,52	1,74	-0,59	2,0	3,0	5,0	12,0	0,99	0,99	0,99
MoSe <sub>2</sub>	2,95	-3,78	3,81	-5,24	0,44	-9,00	-0,43	2,0	4,0	6,0	12,0	0,98	0,99	0,99
Ga <sub>x</sub> MoSe <sub>2</sub>	3,58	-3,92	3,69	-5,36	0,56	-8,29	-0,17	2,0	2,5	5,0	12,0	0,99	0,99	0,99
In <sub>x</sub> MoSe <sub>2</sub>	3,59	-4,00	4,55	-5,97	0,63	-8,74	-0,16	2,0	2,5	5,0	12,0	0,99	0,98	0,99
Tl <sub>x</sub> MoSe <sub>2</sub>	3,88	-3,96	2,48	-4,47	0,43	-8,12	-0,16	2,0	2,5	5,5	12,0	0,99	0,98	0,98
WS <sub>2</sub>	7,65	-3,47	5,35	-3,86	0,24	-	-	2,0	4,0	7,5	-	0,99	0,99	-
Ga <sub>x</sub> WS <sub>2</sub>	6,79	-3,03	4,59	-2,84	0,30	-0,08	-0,46	2,0	2,4	4,0	12,0	0,99	0,98	0,99
In <sub>x</sub> WS <sub>2</sub>	6,73	-3,01	5,82	-3,61	0,43	0,13	-0,46	2,0	2,3	3,9	12,0	0,99	0,99	0,99
Tl <sub>x</sub> WS <sub>2</sub>	7,24	-3,26	4,52	-2,96	0,32	-0,48	-0,45	2,0	2,5	4,0	12,0	0,99	0,99	0,99
WSe <sub>2</sub>	8,26	-3,36	2,82	-2,40	0,11	-	-	2,0	3,9	10,8	-	0,98	0,99	-
Ga <sub>x</sub> WSe <sub>2</sub>	7,79	-3,11	3,74	-2,09	0,24	0,47	0,32	2,0	2,5	3,9	12,0	0,99	0,99	0,98
In <sub>x</sub> WSe <sub>2</sub>	7,90	-3,19	4,06	-2,08	0,24	0,80	-0,33	2,0	2,3	3,9	12,0	0,99	0,99	0,99
Tl <sub>x</sub> WSe <sub>2</sub>	7,85	-3,16	2,20	-1,30	0,12	0,20	-0,32	2,0	2,6	4,2	12,0	0,99	0,99	0,96

Zawarte w tabeli 6 dane zastosowane w przedstawionym modelu matematycznym obiektu badań pozwalają w wystarczający sposób określić logarytmiczną zależność przewodnictwa właściwego od odwrotności temperatury dla MoS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>), WS<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>) i ich interkalatów (x=0,5) z atomami 13 grupy w postaci polikrystalicznych cienkich warstw [117].



Rys.23 .Zależność przewodnictwa właściwego od temperatury bezwzględnej w układzie logarytmicznym, dla dichalkogenidków molibdenu i wolframu oraz ich interkalatów z In, Ga i Tl (*badania własne*)

Fig.23.Relationship of specific conductivity versus absolute temperature in a logarithmic plot for molybdenum and tungsten dichalcogenides and for their intercalates of In, Ga and Tl (*own result*)

## 10.6. Analiza wyników

Przeprowadzone badania właściwości elektrycznych otrzymanych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu oraz ich interkalatów z galem, indem i talem w postaci polikrystalicznych cienkich warstw wykazują, że wszystkie te związki są półprzewodnikami.

Otrzymane wyniki pomiarów przewodnictwa właściwego w zależności od temperatury, przetworzone komputerowo w formę logarytmicznych wykresów z uwzględnieniem odwrotności temperatury (w układzie Arrheniusa) (rys.23), wskazują na charakterystyczny dla materiałów półprzewodnikowych wzrost przewodnictwa właściwego ze wzrostem temperatury.

Na wykresach tych wyróżnić można dokładnie odcinki odpowiadające przewodnictwu domieszkowemu w niższych temperaturach i odcinki odpowiadające przewodnictwu samoistnemu w temperaturach wyższych.

Przewodnictwo zmienia swoją wartość w większym zakresie w przypadku czystych disiarczków i diselenków molibdenu oraz wolframu niż dla ich interkalatów. Przedstawione krzywe eksperymentalne wykazują eksponencjalny przebieg przy wyższych temperaturach, odpowiadających obszarowi przewodnictwa samoistnego i są prawie identyczne dla czystych związków jak i ich interkalatów. W temperaturach niższych odpowiadających przewodnictwu domieszkowemu interkalaty wykazują znacznie większe przewodnictwo właściwe niż czyste związki. Krzywe odpowiadające interkalatom w obszarze przewodnictwa domieszkowego posiadają niemal jednakowe nachylenie i biegną równoległe do siebie. Najwyżej leży krzywa opisująca interkalaty z indem, w środku z galem i najniżej z talem (rys.23). W temperaturze pokojowej przewodnictwo właściwe dla czystego  $p$ -MoS<sub>2</sub> wynosi  $0.48 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , a dla interkalatów  $\delta$  przyjmuje wartości od  $2.2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  do  $3.67 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .  $p$ -Ga<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>= $3.04 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $p$ -In<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>= $3.67 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $p$ -Tl<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>= $2.22 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ( $x=0,5$ ). Dla pozostałych związków relacje są podobne. Związki interkalowane w obszarze przewodnictwa samoistnego przewodzą prąd elektryczny lepiej niż ich związki macierzyste. Niewątpliwym wpływem na wzrost przewodnictwa właściwego po interkalacji mają wprowadzone w przestrzenie międzywarstwowe dodatkowe atomy. Struktura elektronowa użytych do interkalacji atomów galu, indu i talu jest typu  $d^{10}s^2p^1$ . Dla galu i indu typowym stopniem utlenienia jest 3+, natomiast w przypadku talu stabilizacja elektronów powłoki  $6s^2$  wywołana efektem relatywistycznym powoduje, że tal występuje głównie na 1+ stopniu utlenienia. Efekt relatywistyczny spowodowany jest wzrostem masy elektronu i relatywistycznej energii kinetycznej  $T$  przy zbliżaniu się prędkości elektronu do prędkości światła, zgodnie z wyrażeniem:

$$T = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) \quad (10.6.1)$$

gdzie:  $T$  – relatywistyczna energia kinetyczna,  $m_0$  – masa spoczynkowa elektronu,  $c$  – prędkość światła,  $v$  – prędkość elektronu.

Sumaryczne działanie energii kinetycznej i potencjalnej powoduje wzrost bezwzględnej wartości energii całkowitej elektronu. Elektron uzyskuje większą masę i energię kinetyczną oraz jednocześnie bardziej ujemną energię całkowitą, zbliżając się do jądra atomowego. Przyrost prędkości elektronu w pobliżu jądra, zwiększenie jego masy i wzrost ujemnej energii całkowitej będzie bardziej wyraźny gdy ładunek jądra będzie większy [118]. Tal zaś jest ostatnim pierwiastkiem w 13 grupie, ładunek jego jądra jest największy, stabilizacja elektronów  $6s^2$  największa i stopień utlenienia  $1+$  bardziej stabilny niż  $3+$ .

Atomy talu wprowadzają mniej nośników prądu aniżeli gal i ind. Największy wzrost przewodnictwa właściwego spośród użytych do interkalacji pierwiastków powoduje ind, a najmniejszy tal (tab.7). Wielkością, która wyraźnie wpływa na wzrost przewodnictwa elektrycznego interkalatów jest wartość pierwszej energii jonizacji atomów użytych do interkalacji. Wyniki uzyskane w bieżącej pracy wskazują, że przy interkalacji galem, indem lub talem wzrost przewodnictwa elektrycznego jest wyższy gdy pierwsza energia jonizacji atomu jest niższa (tab.8). Zależność ta potwierdza się również po interkalacji atomami z innych grup [30]. Spośród badanych związków lepiej przewodzą prąd elektryczny selenki niż odpowiadające im siarczki. Ogólnie lepszymi przewodnikami prądu elektrycznego są disiarczki i diselenki molibdenu aniżeli disiarczki i diselenki wolframu (tab.7).

Tabela 7. Przewodnictwo właściwe  $\delta$  i opór właściwy  $\sigma$  w temperaturze pokojowej oraz przerwa energetyczna  $E_g$  i energia aktywacji poziomów domieszkowych  $E_d$  dla wymienionych chemicznych związków półprzewodnikowych typu  $p$  ( $x=0,5$ )

Table 7. Electrolytic conductivity  $\delta$  and resistivity  $\sigma$  at room temperature, and energy gap  $E_g$ , and activation energy of doping levels  $E_d$  for specified chemical compounds of  $p$ -type semiconductors ( $x=0.5$ )

Związek chemiczny	$\delta$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$E_g$ (eV)	$E_d$ (eV)
$p\text{-MoS}_2$	0,48	2,08	0,97	
$p\text{-Ga}_x\text{MoS}_2$	3,01	0,33	0,88	0,09
$p\text{-In}_x\text{MoS}_2$	3,67	0,27	0,91	0,09
$p\text{-Tl}_x\text{MoS}_2$	2,22	0,45	0,92	0,10
$p\text{-MoSe}_2$	1,84	0,54	1,23	0,20
$p\text{-Ga}_x\text{MoSe}_2$	4,53	0,22	1,06	0,06
$p\text{-In}_x\text{MoSe}_2$	5,53	0,18	1,06	0,06
$p\text{-Tl}_x\text{MoSe}_2$	3,42	0,29	1,10	0,06
$p\text{-WS}_2$	0,016	60,53	1,19	
$p\text{-Ga}_x\text{WS}_2$	0,18	5,51	1,04	0,16
$p\text{-In}_x\text{WS}_2$	0,25	4,05	1,03	0,16
$p\text{-Tl}_x\text{WS}_2$	0,15	6,82	1,12	0,15
$p\text{-WSe}_2$	0,03	28,58	1,15	
$p\text{-Ga}_x\text{WSe}_2$	0,58	1,72	1,07	0,11
$p\text{-In}_x\text{WSe}_2$	0,71	1,41	1,09	0,11
$p\text{-Tl}_x\text{WSe}_2$	0,41	2,42	1,08	0,10

Otrzymane wyniki i sporządzone wykresy w układzie logarytmicznym umożliwiły wyliczenie wartości szerokości przerwy energetycznej oraz energii aktywacji domieszek dla każdego interkalatu (tab.7). Interkalacja powoduje nieznaczne obniżenie przerwy energetycznej. W przypadku disiarczku molibdenu z 0,97 eV dla  $\text{MoS}_2$  do 0,88–0,92 eV odpowiednio dla jego interkalatów. Dla diselenku wolframu przerwa energetyczna wynosi 1,15eV a dla jego interkalatów z galem, indem lub talem, odpowiednio 1,07 –1,08 eV. Zmiana wartości przerwy energetycznej pozwala wnioskować, że interkalacja jest innym sposobem ingerencji w materię aniżeli zwykle domieszkowanie. W wyniku interkalacji powstaje nowy materiał półprzewodnikowy o innej, nowej energetycznej strukturze pasmowej.

W wyniku przeprowadzonej interkalacji do pasm energetycznych wprowadzone zostały dodatkowe poziomy domieszkowe o niewielkiej energii aktywacji, wynoszącej 0,09 – 0,16 eV.

Ustalona, trzykrotna liczba powtórzeń pomiarów, oraz utworzony model matematyczny obiektu badań, zawierający siedem współczynników „a”, cztery przedziały zmienności temperatury, pozwalają na optymalny sposób prowadzenia badań właściwości elektrycznych nowych materiałów.

Występujące w matematycznym modelu obiektu badań funkcje i współczynniki umożliwiają jakościową i ilościową analizę właściwości elektrycznych nowych materiałów. Dobrze ułożenie punktów doświadczalnych na liniach wykresów (rys.23) wynika z zastosowania do pomiarów próbek związków chemicznych w postaci litych polikrystalicznych cienkich warstw, będących materiałem wygodnym do wykonywania pomiarów elektrycznych, pozwalających uzyskać wyniki o zadawalającej dokładności i powtarzalności. Pierwsze badania właściwości elektrycznych interkalatów prowadzone przez wielu badaczy wykonywane były na związkach w postaci sprasowanych proszków, co nie zapewniało właściwej dokładności i powtarzalności wyników utrudniając znacznie ich interpretację.

W trakcie pomiarów przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury wykonano pomiary efektu Halla, stosując pole magnetyczne o indukcji magnetycznej 800 mT. Uzyskane dodatnie wartości stałej Halla wskazują na akceptorowy typ przewodnictwa dla wszystkich badanych związków [36,110]. Jednak pomiary efektu Halla nie zawsze dają informacje o wszystkich nośnikach prądu, gdyż nie rejestrują nośników znajdujących się w stanach zlokalizowanych i wobec tego nie stanowią wystarczającego dowodu. Bardziej pewny w określeniu typu przewodnictwa jest pomiar znaku siły termoelektrycznej [112] W związkach metali przejściowych obserwuje się kilka rodzajów nośników i wszystkie one wnoszą określony wkład do siły termoelektrycznej w stopniu odpowiadającym całkowitemu przewodnictwu. Ujemne wartości siły termoelektrycznej wskazują na przewagę elektronów w przenoszeniu ładunku elektrycznego, a wartości dodatnie na przewagę dziur elektronowych. Przeprowadzone pomiary siły termoelektrycznej otrzymanych związków wykonane metodą Seebecka [109-111] wykazały istnienie siły termoelektrycznej z dodatnim znakiem, co wskazuje na akceptorowy charakter przewodnictwa elektrycznego typu *p* badanych związków i potwierdza wyniki uzyskane metodą pomiaru stałej Halla.

Tabela 8. Zestawienie atomów użytych do interkalacji, ich pierwszych energii jonizacji, przewodnictwa właściwego i wartości uzyskiwanych fotoprądów dla otrzymanych związków w temperaturze pokojowej ( $x=0,5$ )

Table 8. Tabulation of atoms used for intercalation, their first ionization energies, electrolytic conductivity and values of photocurrents for the compounds obtained at room temperature ( $x=0.5$ )

Atomy interkalujące (M)	Pierwsze energie jonizacji ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\text{M}_x\text{MoS}_2$		$\text{M}_x\text{MoSe}_2$		$\text{M}_x\text{WS}_2$		$\text{M}_x\text{WSe}_2$	
		$\delta$	$i_{ph}$	$\delta$	$i_{ph}$	$\delta$	$i_{ph}$	$\delta$	$i_{ph}$
		$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\text{mAcm}^{-2}$	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\text{mAcm}^{-2}$	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\text{mAcm}^{-2}$	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\text{mAcm}^{-2}$
In	558	3,67	18,5	5,53	20,1	0,25	24,3	0,71	30,2
Ga	579	3,01	17,2	4,53	18,2	0,18	21,26	0,58	24,4
Tl	589	2,22	12,8	3,42	14,6	0,15	19,0	0,41	20,4



## 11. Właściwości optyczne półprzewodników

Jeżeli na powierzchnię półprzewodnika padają fotony świetlne, to część z nich ulega odbiciu, część zostaje zaabsorbowana wewnątrz półprzewodnika, a część może przez niego przejść i ulecieć bez straty energii. Proces absorpcji światła nastąpi wtedy, gdy energia fotonów zostanie przejęta przez elektrony lub przez sieć krystaliczną półprzewodnika. Elektron, który otrzymał niewielką energię od fotonu, pozostaje nadal w paśmie walencyjnym lub przewodnictwa, przechodząc jedynie z jednego poziomu na inny pusty. Traci jednak szybko tę energię wskutek zderzeń z atomami sieci. W fotoogniwach wykorzystywana jest tylko absorpcja fotonów o energii wywołującej przejście elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Energia zaabsorbowana w inny sposób zamienia się w ciepło i jest tracona dla przemiany fotowoltaicznej. Aby przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa było możliwe, energia zaabsorbowanego fotonu  $E_{ph}$  musi być większa od przerwy energetycznej  $E_g$ .  $E_g = hv > E_g$ . Jeżeli energia fotonu jest znacznie większa od przerwy energetycznej, wówczas elektron, który przeszedł z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa ma energię większą od energii odpowiadającej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa i nadmiar tej energii przekazany zostaje fononom, zamieniając się w energię cieplną. Po przejściu elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w paśmie walencyjnym pozostaje dodatnia dziura po elektronie, a w paśmie przewodnictwa pojawia się swobodny elektron. Powstaje więc para nośników prądu elektrycznego: elektron i dziura. Jeżeli przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa nastąpiło tylko z udziałem fotonów, to przejście takie określa się przejściem prostym. Natomiast przejście z udziałem fotonów i dodatkowo absorpcją lub emisją fononów określane jest przejściem skośnym. Występowanie w półprzewodniku przejść prostych lub skośnych zależy od jego energetycznej struktury pasmowej. Obliczenia kwantowo-mechaniczne pokazują, że prawdopodobieństwo przejść skośnych jest znacznie mniejsze od prawdopodobieństwa przejść prostych [119]. Przy przejściach skośnych krawędź absorpcji jest mniej ostra niż w przypadku przejść prostych.

Zasadnicze właściwości optyczne półprzewodnikowych związków chemicznych są ściśle związane z przejściami elektronowymi pomiędzy różnymi stanami energetycznymi struktury pasmowej. Zasięg dostępnych dla elektronów energii określa szerokość przerwy energetycznej i decyduje o tym, czy kryształ jest metalem, półprzewodnikiem czy też izolatorem. Umieszczenie atomu domieszki w sieci krystalicznej wywołuje różnego rodzaju oddziaływania elektryczne i optyczne. Gdy stężenie domieszek wzrasta, funkcje falowe elektronów na poziomach domieszkowych zaczynają na siebie zachodzić. Jest to oddziaływanie, które zmienia w niewielkim stopniu energię potencjalną każdego poziomu i powoduje powstanie pasma stanów

domieszkowych w przerwie energetycznej. Ze wzrostem stopnia jonizacji domieszki donorowej, poziomy donorowe schodzą w głąb przerwy energetycznej, poniżej dna pasma przewodnictwa. Poziomy leżące głęboko w przerwie energetycznej tworzą atomy pierwiastków z grupy metali przejściowych [119].

Najprostszą i najbardziej bezpośrednią metodą badania stanów energetycznych struktury pasmowej jest pomiar widma absorpcji. Absorpcję międzypasmową opisuje się ilościowo przy pomocy współczynnika absorpcji  $\alpha_{(h\nu)}$ , który jest zdefiniowany jako względna szybkość zmniejszania się natężenia światła  $L_{(h\nu)}$  wzdłuż jego drogi poruszania się w wyniku międzypasmowych przejść:

$$\alpha_{(h\nu)} = \frac{1}{L_{(h\nu)}} \cdot \frac{d[L_{(h\nu)}]}{dx} \quad [119] \quad (11.1)$$

Współczynnik absorpcji określany jest również przez kwantowomechaniczne prawdopodobieństwa  $P_{if}$  przejścia elektronu ze stanu początkowego w paśmie walencyjnym do stanu końcowego w paśmie przewodnictwa oraz gęstości stanów początkowych  $g_v(E)$  i gęstości stanów końcowych  $g_c(E)$ :

$$\alpha_{(h\nu)} = A \sum P_{if} g_v(E) g_c(E), \quad (11.2)$$

gdzie  $A$  jest współczynnikiem proporcjonalności.

Ponieważ w przypadku przejść prostych dozwolonych iloczyn  $g_v(E) g_c(E)$  jest proporcjonalny do  $(h\nu - E_g)^{1/2}$ , zatem współczynnik absorpcji przyjmuje postać:

$$\alpha_{(h\nu)} = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (11.3)$$

$$\text{gdzie: } A \sim \frac{q^2 (2m_e m_h / (m_c + m_h))^{3/2}}{nch^2 m_e} \quad (11.4)$$

$q$  – jest bezwzględną wartością ładunku elementarnego,  $m_e$ ,  $m_h$  – masy efektywne odpowiednio dla elektronu i dziury,  $h$  – stała Plancka,  $n$  – liczba naturalna,  $c$  – prędkość światła.

W przypadku przejść skośnych, w których zmienia się nie tylko energia elektronu, ale i jego pęd, przejście musi być dwustopniowe, ponieważ oddziaływanie fotonu z elektronem nie zmienia pędu elektronu. Prawo zachowania pędu jest spełnione dopiero dzięki oddziaływaniu elektronu z fononem o energii  $E_p$ , który w czasie przejścia elektronu może być emitowany albo absorbowany. Dla przejść z emisją fononu współczynnik absorpcji światła wyraża się wzorem:

$$\alpha_c(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp(-E_p / k_B T)}, \quad (11.5)$$

dla  $h\nu > E_g + E_p$ .

Natomiast gdy fonon jest pochłaniany, współczynnik absorpcji przyjmuje postać:

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp(E_p / k_B T) - 1}, \quad (11.6)$$

dla  $h\nu > E_g - E_p$

Przedstawione wyrażenia opisują również zależność współczynnika absorpcji od temperatury, ponieważ od niej zależy przerwa energetyczna określona empiryczną zależnością:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\beta T^2}{T + \gamma}, \quad [119] \quad (11.7)$$

gdzie  $E_g(0)$  jest wartością przerwy energetycznej w temperaturze 0 K,  $\beta$  i  $\gamma$  są stałymi różnymi dla poszczególnych półprzewodników.

Wartość współczynnika absorpcji dla półprzewodników może się zmieniać w zakresie  $10^{-2} \div 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Absorpcja podstawowa, charakteryzująca się gwałtownym wzrostem wartości współczynnika absorpcji, może służyć do wyznaczania wartości przerwy energetycznej półprzewodnika. Przybliżona ocena szerokości pasma zabronionego może być dokonana przez prostą ekstrapolację do zera absorpcji w obszarze krawędzi. Dla dokładniejszego wyznaczenia wartości  $E_g$  konieczna jest wszechstronna analiza procesu, warunkującego absorpcję w pobliżu krawędzi. W przypadku przejść prostych w kryształach idealnych absorpcja nie powinna występować poniżej wartości przerwy energetycznej, a po jej osiągnięciu powinien nastąpić stromy jej wzrost. Zwykle jednak wzrost krawędzi absorpcji zachodzi eksponencjalnie, co tłumaczy się istnieniem pewnej ilości domieszek w sieci krystalicznej każdego materiału nawet o wysokim stopniu czystości, powodującej tworzenie się pasm domieszkowych oraz zaburzeniem pasm na skutek formowania się tzw. ogonów gęstości stanów, przedłużających pasma w przerwę energetyczną.

We wzorach obliczeniowych zamiast współczynnika absorpcji  $\alpha$  stosuje się często bezwymiarowy wskaźnik absorpcji ekstynkcją  $k$ . Współczynnik absorpcji  $\alpha$  związany jest z ekstynkcją  $k$  zależnością:

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \alpha \quad [110] \quad (11.8)$$

Drugim obok współczynnika absorpcji ważnym parametrem charakteryzującym materiał półprzewodnikowy jest współczynnik odbicia  $R$ , który definiuje się jako stosunek mocy odbitej  $P_r$  do mocy padającej  $P_i$ ,  $R = P_r / P_i$ . Przy prostopadłym padaniu światła na powierzchnię półprzewodnika współczynnik odbicia  $R$  jest związany ze współczynnikiem załamania  $n$  i ekstynkcją  $k$  zależnością:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (11.9)$$

Przy kącie padania światła różnym od kąta prostego, wartość współczynnika  $R$  zależy od polaryzacji powierzchni. Ponieważ w przypadku fotoogniw fotony odbite są stracone, należy dążyć do tego, aby współczynnik odbicia był jak najmniejszy [119].

Innym wyznacznikiem właściwości optycznych półprzewodnika jest współczynnik transmisji (przepuszczalności dla danej długości fali), zdefiniowany jako stosunek mocy promieniowania przechodzącego przez próbkę do mocy promieniowania padającego na powierzchnię próbki. Jeżeli grubość próbki równa jest  $x$ , współczynnik absorpcji  $\alpha$ , a współczynnik odbicia  $R$ , to wzór na całkowity współczynnik transmisji  $T$  przyjmuje postać:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha x)}{1-R^2 \exp(-2\alpha x)} \quad (11.10)$$

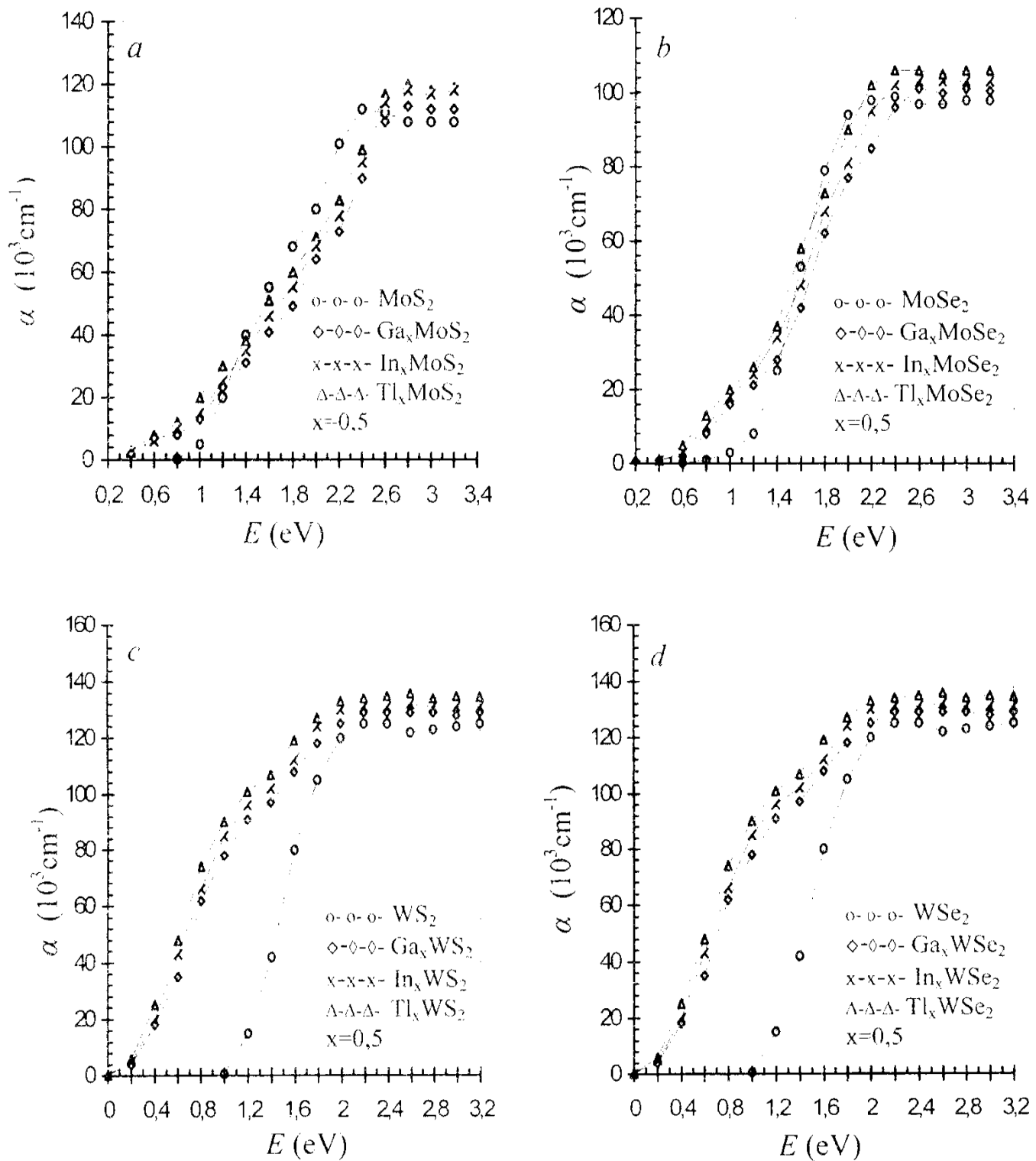
Z równania tego można wyliczyć również współczynnik absorpcji  $\alpha$  przy znanych wartościach współczynnika odbicia  $R$  i grubości próbki  $x$ .

## 11.1. Metodyka badań absorpcji światła

Do badań pasmowej struktury energetycznej otrzymanych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu, obok metod termoelektrycznych zastosowano metodę optyczną. Badania absorpcji światła pozwalają na wyznaczenie szerokości pasma zabronionego, według krawędzi absorpcji podstawowej oraz umożliwiają wyjaśnienie złożonego charakteru struktury pasmowej półprzewodnika. Ponieważ otrzymane związki chemiczne nie są przezroczyste dla promieniowania z zakresu widzialnego, do badań optycznych wybrano metodę pomiarów absorpcji. Preparaty do pomiarów wykonane były z drobno sproszkowanych związków wymieszanych z bromkiem potasu  $\text{KBr}$ , w stosunku wagowym jak 1:5, sprasowanych w tabletki o średnicy 10 mm i grubości 1 mm. W celu określenia optycznych przejść elektronowych w energetycznej strukturze pasmowej otrzymanych związków przeprowadzono badania absorpcji optycznej w zakresie promieniowania widzialnego i podczerwieni. Mierzono wartość ekstynkcji dla różnych długości fali, a następnie uzyskane wartości przeliczano na współczynnik absorpcji. Jako źródło promieniowania monochromatycznego w zakresie nadfioletu, światła widzialnego i bliskiej podczerwieni wykorzystano część optyczną spektrofotometru VSU-2P, a dla fal z zakresu średniej podczerwieni spektrometr typu SPECORD M80. Pomiarów wykonano w temperaturze 294K.

## 11.2. Omówienie wyników badań optycznych

Wyniki badań przedstawiono w postaci wykresów zależności współczynnika absorpcji  $\alpha$  od energii fotonów  $h\nu$  (rys.24). Na wszystkich wykresach występuje eksponencjalny przebieg funkcji  $\alpha=f(h\nu)$  w obszarze krawędzi absorpcji. W obszarze tym nie wystąpiło gwałtowne zwiększenie współczynnika absorpcji spowodowane zawartością domieszek. Wprowadzenie do sieci krystalicznej dichalkogenidku molibdenu lub wolframu 0,5 mola obcego pierwiastka na jeden mol cząsteczki macierzystej, powoduje wystąpienie koncentracji obcych atomów rzędu  $10^{21}$  atomów/cm<sup>3</sup>, przy typowych koncentracjach domieszek  $10^{15} \div 10^{17}$  atomów/cm<sup>3</sup>. Taka duża ilość dodatkowych atomów, występujących jako domieszki, powinna spowodować wyraźny wzrost współczynnika absorpcji w pobliżu krawędzi absorpcji już w temperaturze pokojowej [110]. Skoro takiego wzrostu brak należy sądzić, że wprowadzone do sieci krystalicznej dodatkowe atomy nie zachowują się jak typowe domieszki, lecz tworzą z związkiem macierzystym nowe struktury krystaliczne o nowej swoistej energetycznej strukturze pasmowej. Spostrzeżenie to potwierdziły rentgenowskie badania struktury krystalicznej, które wykazały zmianę grupy przestrzennej dichalkogenidków po interkalacji, co nie następuje po zwykłym domieszkowaniu kryształu. Nie stwierdzono również występowania charakterystycznych dla ekscytonów pików poza krawędzią absorpcji podstawowej. Występujące na wykresach nierówności wskazują na występowanie defektów sieci krystalicznej. Wyniki przeprowadzonych badań optycznych wskazują na to, że w badanych związkach występują międzypasmowe przejścia proste. Eksponencjalny wzrost krawędzi absorpcji, przy teoretycznie spodziewanym wzroście pionowym, jest bezpośrednio związany z istnieniem tzw. „ogonów” gęstości stanów spowodowanych zaburzeniem pasm, które pojawia się już przy koncentracji domieszek tak małych jak  $10^{16}$  obcych atomów w 1 cm<sup>3</sup> [119], występujących nawet w bardzo czystych materiałach półprzewodnikowych.



Rys.24. Zależność współczynnika absorpcji światła  $\alpha$  od energii fotonów dla disiarczki i diselenki molibdenu, wolframu i ich interkalatów (*badania własne*)  
 Fig.24. Relationship of light absorption coefficient  $\alpha$  versus photon energy for molybdenum and tungsten dichalcogenides, and for their intercalates (*own result*)



## 12. Właściwości fotoelektryczne półprzewodnikowych disiarczków i diselenków molibdenu i wolframu interkalowanych atomami 13 grupy

Światło o energii fotonów większej od przerwy energetycznej półprzewodnika generuje w nim nośniki prądu, pary elektron-dziura. Nie jest to jednak efekt wystarczający dla przemiany energii świetlnej w energię elektryczną, ponieważ utworzone pary następnie łączą się ze sobą i znikają (rekombinują). Jedynym efektem takiej absorpcji światła jest zmiana energii słonecznej w energię cieplną. Przemiana energii świetlnej w energię elektryczną może nastąpić, jeżeli powstałe pary elektron-dziura ulegną rozdzielaniu i gromadzeniu w różnych częściach półprzewodnika. Rozdzielenie takie może nastąpić po wytworzeniu wewnętrznego lokalnego pola elektrycznego. Pole takie występuje w złączu  $p-n$  powstałym po połączeniu półprzewodnika typu  $p$  z półprzewodnikiem typu  $n$  tak, aby powstał ciągły kryształ. Warstwa rozdzielająca oba obszary półprzewodników nazywana jest złączem  $p-n$ , a jego typowa grubość wynosi  $10^{-4}$  cm. Gdy w takim złączu foton wytworzy parę elektron-dziura, wówczas pod działaniem wewnętrznego pola elektrycznego na elektron i dziurę zaczną działać siły zwrócone w przeciwne strony, powodujące odpływ elektronów w stronę obszaru typu  $n$ , a dziur do obszaru typu  $p$ . Rozdzielenie generowanych światłem par elektron-dziura przez wewnętrzne pole elektryczne złącza  $p-n$  określane jest efektem fotowoltaicznym, wykorzystywanym w fotoogniwach. W fotoogniwach takich energia słoneczna zamienia się w energię elektryczną w sposób czysto elektronowy, bez zmian chemicznych. Efekt fotowoltaiczny występuje również na styku półprzewodnik-metal i półprzewodnik-elektrolit, określanym złączem Schottky'ego. Jeżeli fotoogniwo działa w oparciu o złącze półprzewodnik-elektrolit, to w takim fotoogniwie zamiana energii słonecznej w energię elektryczną odbywa się pod wpływem efektu fotowoltaicznego w półprzewodniku i przemianą elektrochemicznym zachodzącym w ciekłym elektrolicie. Ogniwo takie jest ogniwo fotoelektrochemicznym. Mimo tego, że w elektrolicie takiego fotoogniwa zachodzą przemiany elektrochemiczne, to jednak zmiana energii swobodnej w elektrolicie wynosi zero, ponieważ reakcji utlenienia składnika *Red* na jednej z elektrod towarzyszy reakcja redukcji składnika *Ox* na przeciwiektrodzie. Sumaryczna zmiana składu elektrolitu jest też równa zero. Istnieją także układy fotoelektrochemiczne, których zadaniem nie jest wytwarzanie prądu elektrycznego. W elektrochemicznych ogniwach fotosyntetycznych, zmiana energii swobodnej w elektrolicie jest różna od zera i może mieć kierunek endoenergetyczny (fotosynteza) lub egzoenergetyczny (fotokataliza). W ogniwach z przemianą endoenergetyczną energia światła zostaje zmagazynowana w postaci energii chemicznej, np. fotoliza wody do

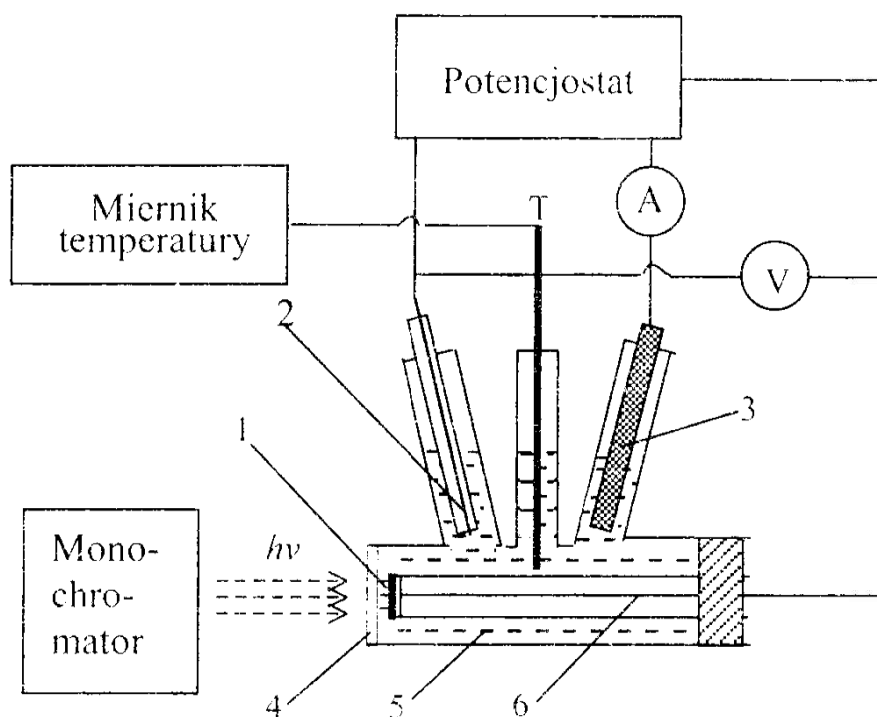
molekularnego tlenu i wodoru. Przykładem przemiany fotokatalitycznej, w której światło dostarcza energii aktywacji dla reakcji egzoenergetycznej, może być synteza amoniaku [95].

W dalszej części pracy omawiane będą zagadnienia dotyczące przydatności otrzymanych, półprzewodnikowych związków chemicznych na fotoelektrody do fotoogniw przetwarzających energię słoneczną w energię elektryczną.

## 12.1. Metodyka badań właściwości fotoelektrycznych

Do badania właściwości fotoelektrycznych otrzymanych półprzewodników zastosowano zaproponowaną przez Tributscha [11] metodę pomiaru wartości generowanego fotoprądu przez układ, półprzewodnik - ciekły elektrolit - przewodnik, poddany działaniu promieni świetlnych. Jest to potencjostatyczna metoda do pomiaru fotoprądów z zastosowaniem trzech elektrod: badanego materiału jako półprzewodnikowej fotoelektrody, grafitowej przeciwelektrody i elektrody kalomelowej jako elektrody porównawczej. Jedną powierzchnię badanego półprzewodnika w postaci cienkiej folii o powierzchni  $1\text{cm}^2$ , połączono z układem pomiarowym przewodem miedzianym przymocowanym za pomocą dobrze przewodzącej pasty srebrzej. Powierzchnię przeciwległą półprzewodnika połączono elektrycznie do układu pomiarowego przez bezpośredni kontakt z elektrolitem w postaci 0,1 molowych roztworów wodnych;  $\text{KI}/\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  lub  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Zbudowany układ pomiarowy jest w istocie ogniwem fotoelektrochemicznym, przedstawionym na rysunku 25. Powstałe złącze półprzewodnikowa fotoelektroda-ciekły roztwór, naświetlano białym światłem przez kwarcowe okienko za pomocą lampy wolframowo-jodowej o natężeniu napromieniowania świetlnego  $80\text{ mW}/\text{cm}^2$ . Stabilizowane napięcie przez potencjostat typu: OH-404/A Radelkis Budapest, pozwalało na bezpośredni pomiar wartości generowanego przez światło fotoprądu. Odczytu wartości generowanych fotoprądów dokonywano po ustabilizowaniu się fotogniwa (po 5 sekundach naświetlania). Pomiar po naświetlaniu światłem białym pozwolił na określenie wartości powstałego fotoprądu dla wszystkich badanych związków, porównanie i wybranie z nich najlepszego na fotoelektrodę do ogniw słonecznych (tab.8).

W celu zbadania zależności wartości generowanego fotoprądu od długości fali świetlnej, użytej do oświetlenia fotoogniwa pomiarowego, przeprowadzono badania z zastosowaniem wyżej opisanej metody potencjostatycznej i układu pomiarowego, stosując do naświetlania światło monochromatyczne o różnych długościach fali ze źródła o regulowanej długości fali, pochodzącego z monochromatora spektrofotometru VSU-2P.



Rys.25. Ogniwo fotoelektrochemiczne do pomiaru fotoprądów: 1- badana próbka, 2-kalomelowa elektroda odniesienia, 3 - przeciwelektroda grafitowa, 4- kwarcowe okno, 5- elektrolit 0,1 mol  $I_2$  w KI, 6- przewód miedziany

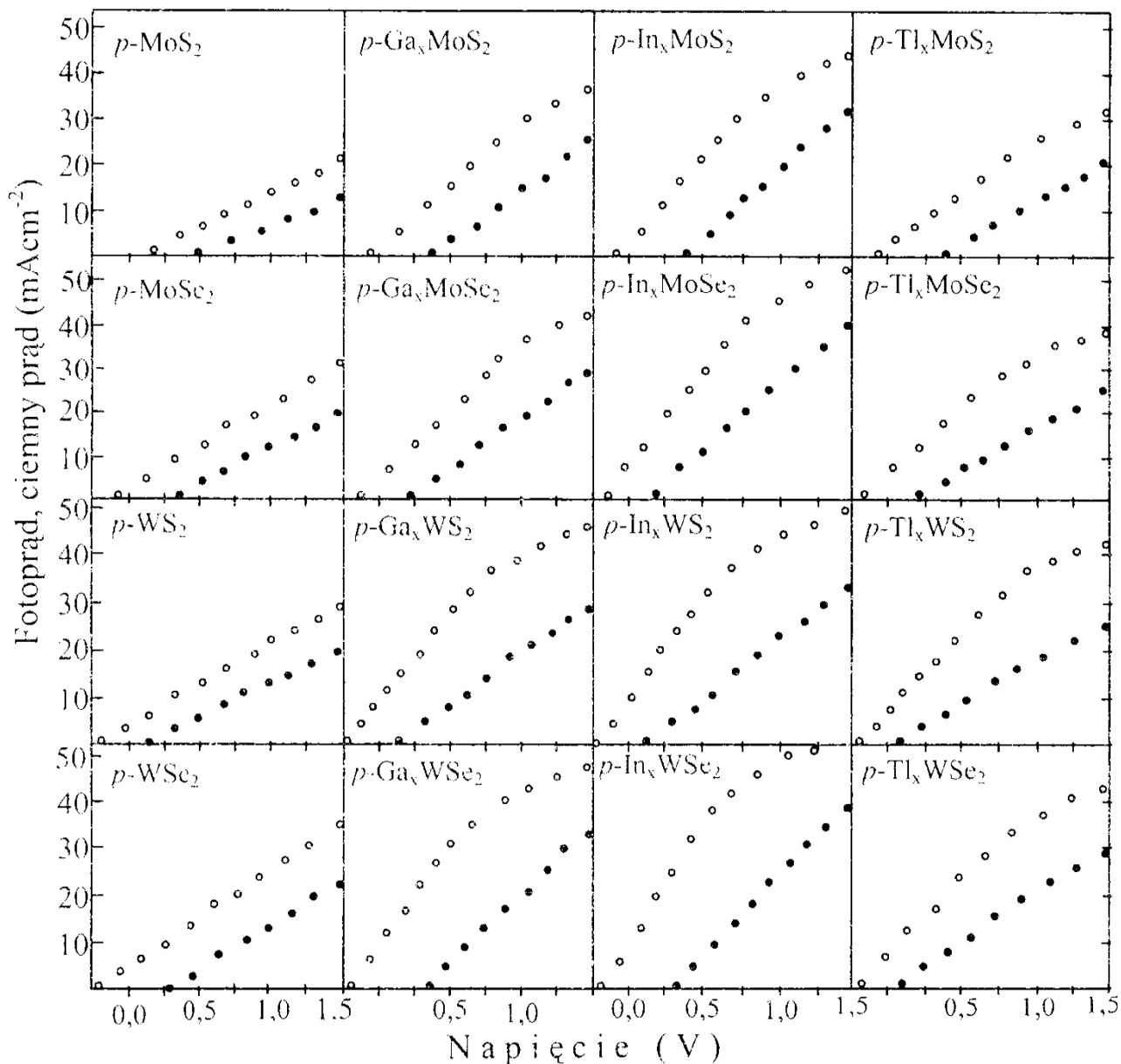
Fig.25. Electrochemical photoelement for photocurrent measurements: 1 – test specimen, 2 – calomel reference electrode, 3 – graphite counter-electrode, 4 – quartz window, 5 – electrolyte 0.1 mol of  $I_2$  in KI, 6 – copper wire

## 12.2. Omówienie wyników badań

Pomiarowe ogniwo fotoelektrochemiczne do pomiaru fotoprądów (rys.25) jest ogniwem odwracalnym. W czasie oświetlania promieniami świetlnymi w półprzewodnikowej fotoelektrodzie generowane są pary elektron-dziura. Elektrony przechodząc do roztworu redukują jod do jodku  $I^-$ , natomiast w ciemności zachodzi proces odwrotny, jodki utleniają się do wolnego jodu oddając elektrony do półprzewodnika,  $I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$ .

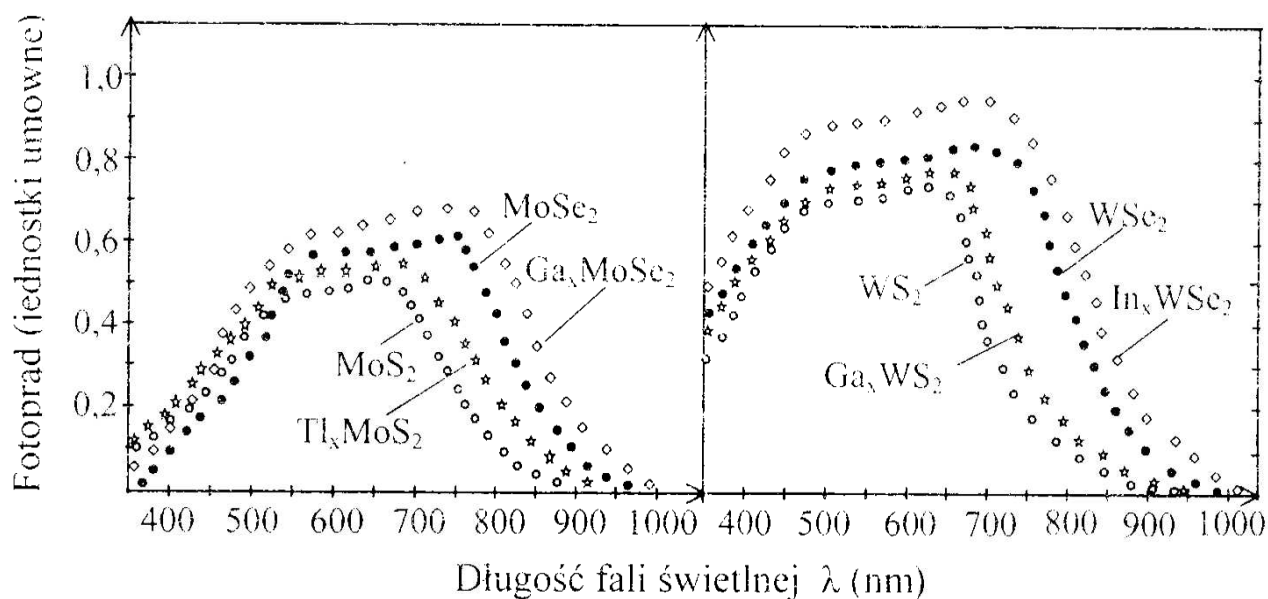
Wszystkie dichalkogenidki użyte do badań wykazały fotoaktywność pod wpływem działania światła widzialnego (rys.26) Związki interkalowane wytwarzają większe fotoprądy niż odpowiadające im związki macierzyste. Oświetlając światłem białym złącze półprzewodnikowa fotoelektroda-elektrolit fotogniwa pomiarowego, największe fotoprądy dochodzące do  $30 \text{ mA/cm}^2$  uzyskano stosując jako fotoelektrodę interkalowany indem diselenek wolframu  $p\text{-In}_x\text{WSe}_2$ ,  $x=0,5$  w postaci polikrystalicznej cienkiej warstwy. Najmniejsze fotoprądy wśród interkalatów generuje  $p\text{-Ti}_x\text{MoS}_2$ ,  $x=0,5$ , chociaż większe niż czysty  $p\text{-MoS}_2$ . Wartość generowanego fotoprądu jest większa dla tych związków, które charakteryzuje większe przewodnictwo właściwe (tab.8). Istnieje też zależność między wartością fotoprądu, a pierwszą energią jonizacji

atomu użytego do interkalacji. Największe fotoprądy uzyskuje się dla związków interkalowanych atomami o niższych pierwszych energiach jonizacyjnych. Atomy o wyższych energiach jonizacyjnych w mniejszym stopniu wpływają na zwiększenie fotoprądu (tab.8). Wartość powstałego ciemnego prądu i fotoprądu zależy również od zastosowanego elektrolitu. Spośród użytych elektrolitów największe wartości tych prądów występują przy zastosowaniu wodnego roztworu  $I_2/KI$ . Wzrost fotoprądów po interkalacji stwierdzili również Hofmann i Lawrenz, w pracach nad interkalacją kryształów mieszanych [120].



Rys. 26. Charakterystyka napięciowa fotoprądu i ciemnego prądu dla interkalatów  $MoS_2(Se_2)$  i  $WS_2(Se_2)$  w elektrolicie  $KI/I_2$ . Oświetlenie światłem białym o natężeniu napromieniowania  $80 \text{ mW/cm}^2$ .  $\circ \circ \circ$  fotoprąd,  $\bullet \bullet \bullet$  ciemny prąd (badania własne)  
 Fig. 26. Characteristics of photocurrent and dark current vs. voltage for intercalates of  $MoS_2(Se_2)$  and  $WS_2(Se_2)$  in the electrolyte  $KI/I_2$ . Illumination applied: white light with irradiance of  $80 \text{ mW/cm}^2$ .  $\circ \circ \circ$  photocurrent,  $\bullet \bullet \bullet$  dark current (own result)

Wartość generowanego fotoprądu zależy od długości fali świetlnej użytej do oświetlenia fotogniwa pomiarowego (rys.27). Największe fotoprądy dla badanych związków molibdenu, uzyskuje się po naświetleniu falą świetlną o długości 490 ÷ 680 nm dla siarczków i 550 ÷ 800 nm dla selenków. Badane związki wolframu generują największe fotoprądy po naświetleniu falą świetlną o długości 460 ÷ 670 nm dla siarczków i 580 ÷ 760 nm dla selenków. Interkalacja powoduje przesunięcie maksimum generowanych wartości fotoprądu w kierunku fal dłuższych. Disiarczki i diselenki wolframu wykorzystują szerszy zakres fal świetlnych do konwersji energii promieniowania świetlnego w energię elektryczną niż disiarczki i diselenki molibdenu. W badanym zakresie fal większe fotoprądy wytwarzają również związki wolframu niż związki molibdenu, stosowane jako fotoelektrody. Mimo pewnych różnic właściwości elektrycznych między disiarczkami i diselenkami molibdenu i wolframu, to wielkości przerw energetycznych (tab.7), przewodnictwa właściwego, wielkości generowanych fotoprądów (tab.8, rys.26) wskazują na przydatność tych wszystkich związków półprzewodnikowych na fotoelektrody w ogniwach fotowoltaicznych.



Rys.27. Zależność otrzymanego fotoprądu od długości fali świetlnej użytej do oświetlenia pomiarowego ogniwa fotoelektrochemicznego (rys.25) z użyciem dichalkogenidów molibdenu i wolframu oraz ich interkalatów jako fotoelektrod ( $x=0,5$ ) (badania własne)

Fig.27. Relationship of the photocurrent vs. length of light wave used for test illumination of the electrochemical photoelement (fig.25) with molybdenum and tungsten dichalcogenides, and their intercalates used as photoelectrodes ( $x=0,5$ ) (own result)

## **13. Interkalowane związki chemiczne alternatywnymi materiałami w technologii ogniw słonecznych**

Obecnie dominującymi i jednocześnie tradycyjnymi technologiami produkcji ogniw słonecznych, są technologie oparte na krzemie monokrystalicznym, polikrystalicznym, multikrystalicznym, porowatym lub amorficznym. Ze względu na jego liczne zastosowania w elektronice, technologia przetwarzania krzemu została bardzo dobrze poznana i opanowana. Jego główną wadą jest wysoki koszt budowanych z niego ogniw fotowoltaicznych, co sprawia, że poszukiwane są nowe alternatywne materiały.

Perspektywicznymi są fotoogniwa cienkowarstwowe, pozwalające na istotne ograniczenie kosztów materiałowych oraz zwiększenie ilości substancji mogących spełniać rolę aktywnego absorbera w fotoogniwie. Znanych jest wiele półprzewodnikowych związków chemicznych, które nie znalazły dotąd zastosowania w elektronice, ale po dokładnym i wszechstronnym ich zbadaniu oraz pewnej modyfikacji, mogą stać się również atrakcyjnymi materiałami dla fotowoltaiki. Takimi przyszłościowymi związkami chemicznymi są interkalowane disiarczki i diselenki molibdenu oraz wolframu w postaci polikrystalicznych cienkich warstw [121-124].

### **13.1. Dotychczasowe osiągnięcia w dziedzinie ogniw słonecznych**

Nieograniczonym źródłem energii dostępnym dla wszystkich i w każdym miejscu Ziemi jest Słońce. Z energii jego promieniowania człowiek korzysta od niepamiętnych czasów. Jednak w dobie maszyn i techniki najbardziej pożądaną formą energii jest energia elektryczna. Rozwój nauki i techniki sprawił, że energia promieniowania słonecznego przetworzona w specjalnych przyrządach półprzewodnikowych zwanych ogniwami słonecznymi (lub ogniwami fotowoltaicznymi) w energię elektryczną staje się atrakcyjnym, konkurencyjnym źródłem energii elektrycznej w stosunku do energii otrzymanej z paliw kopalnianych i jądrowych. Atrakcyjności tej formy wytwarzania energii elektrycznej sprzyja fakt, że jest ona bezpieczna i całkowicie bezodpadowa. Zagrożenia wynikające z zanieczyszczenia środowiska naturalnego, niechęć i obawy w stosunku do elektrowni jądrowych, powodują coraz większe zainteresowanie systemami fotowoltaicznymi.

Zjawisko fotowoltaiczne odkryte zostało przez Edmonda Becquerela w 1839 roku, podczas badań układu elektrod; chlorkowej i srebrowej zanurzonej w ciekłym elektrolicie. Zauważył on, że prąd płynący pomiędzy elektrodami



zależy od intensywności oświetlenia układu oraz spektralnego składu źródła światła. Od tamtych czasów do lat pięćdziesiątych XX wieku badano wiele układów fotowoltaicznych, uzyskując sprawności przemiany energii słonecznej w elektryczną nie wyższe jednak niż 4% [125-128].

W roku 1954 zespół: Chapin, Fullerand i Pearson dokonali znacznego kroku, uzyskując monokrystaliczne, krzemowe ogniwa słoneczne o około 6% sprawności konwersji [129], które po udoskonaleniu znalazły zastosowanie do zasilania w energię elektryczną pierwszych sztucznych satelitów i sond kosmicznych. Obecnie najczęściej stosowanym materiałem do produkcji ogniw słonecznych jest krzem. Wpływają na to jego właściwości fotoelektryczne. Sprawność energetyczna monokrystalicznych fotoogniw krzemowych sięga obecnie 18%, przy teoretycznej ich sprawności 23%. Stosowane powszechnie cienkowarstwowe fotoogniwa z amorficznym krzemem (12% światowej produkcji fotoogniw [130]) w elektrowniach fotowoltaicznych, do zasilania kalkulatorów i różnych mierników elektronicznych wykazują sprawność 12-14% [131].

Na całym świecie instalowanych jest obecnie wiele systemów energetycznych, przetwarzających energię promieniowania słonecznego w prąd elektryczny. Często są to tylko systemy demonstracyjne, mające na celu propagowanie tego rodzaju pozyskiwania energii. Pierwszą osadą na świecie, zaopatrywaną w energię elektryczną ze Słońca była Al-Ainach w Arabii Saudyjskiej. Powstała tam, w 1980 roku, helioelektrownia o mocy 50 kW, z możliwością dalszej rozbudowy [132]. Inna helioelektrownia działająca od 1980 roku na wyspie Pellworm, na Morzu Północnym, posiada moc 300 kW i była swego czasu największą w Europie Zachodniej. Następna duża elektrownia słoneczna w Europie wybudowana została w 1988 roku nad Mozelą. W Polsce od wielu lat działa Stacja Doświadczalna Energii Słonecznej PAN w Kozach koło Bielska Białej, gdzie prowadzone są badania nad wysokosprawnymi fotoogniwami, głównie na bazie krzemu. Wykonane tam fotoogniwa, zamontowane w panele, zasilają w energię elektryczną schronisko górskie i dom letniskowy.

Duże nadzieje wiążą badacze z fotoelektrycznymi właściwościami chalcogenidków metali przejściowych. Na początku lat sześćdziesiątych otrzymano pierwsze fotoogniwa cienkowarstwowe  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$  [133]. Fotoogniwa heterozłączone  $\text{CdS}/\text{CdTe}$  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 konwersję energii słonecznej w elektryczną w zależności od konstrukcji i doboru kontaktów elektrycznych od 6,4% do 17% [20,134,135]. Przy udoskonaleniu tych ogniw można uzyskać sprawność do 20% [136]. Ogniwa słoneczne oparte na  $n\text{-CdS}$  w złączu z  $p\text{-CuInS}_2$  i  $p\text{-CuGaSe}_2$  w postaci cienkich warstw, badane przez Solar Energy Institute, Golden (USA) i Department of Condensed Matter Physics,

University of New South Wales (Australia), wykazały sprawność 11-18% [93,137-139]. Inne fotoogniwa jak Cd/WSe<sub>2</sub> [140], CdS/CdTe/ZnTe [141], CdS/HgCdTe [142], CdS/Cu<sub>2</sub>S/Au [143], CdS/Cu<sub>2</sub>S [144], CdS/CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> [145,146], CuInSe<sub>2</sub>/CdZnS<sub>2</sub> [147-149], Cu(In<sub>0,77</sub>Ga<sub>0,23</sub>)Se<sub>2</sub>/CdZnS<sub>2</sub> [150,151], *p*-WSe<sub>2</sub>/*n*-WSe<sub>2</sub> [152], *n*-ZrS<sub>3</sub>/*p*-WSe<sub>2</sub> [153] w postaci polikrystalicznych warstw osiągają sprawność od 4% do 11%. Kilkuprocentowe sprawności osiągają fotoogniwa typu: *n*-WO<sub>3</sub>/*p*-In<sub>0,5</sub>WSe<sub>2</sub> [154], *p*-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/*n*-SnO<sub>2</sub> [155], *p*-Cu<sub>2</sub>S/*n*-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn [156], *p*-Zn<sub>x</sub>WSe<sub>2</sub>/*n*-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S [157], Ag/*p*<sup>+</sup>-InP/*p*-InP/*n*-CdS/*n*-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn/Ag [158]. Fotoogniwo Mo/CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO/MgF<sub>2</sub> opracowane przez Calixto i innych [159] osiąga sprawność 9,8%. Inne ogniwo słoneczne In<sub>0,52</sub>Al<sub>0,48</sub>As/InP opracowane przez Ueda i innych [160] osiąga sprawność konwersji 17,9%. Półprzewodnikiem o dobrych parametrach elektrycznych dla fotoogniw jest diselenek indowo miedziowy CuInSe<sub>2</sub>. Związek ten został po raz pierwszy otrzymany i opisany w latach pięćdziesiątych przez Prof. H.Hahna [161,162], a po pięćdziesięciu latach, w czerwcu 2000 roku w Stuttgarcie otwarto pierwsze nowoczesne zakłady przemysłowe produkujące ogniwa słoneczne na bazie tego związku chemicznego [163].

Prowadzone są również badania nad bateriami słonecznymi magazynującymi zamienioną energię słoneczną w elektryczną. Działanie takiej baterii polega na interkalacji jonów do przestrzeni międzywarstwowych sieci krystalicznej elektrody, pod wpływem kwantów energii słonecznej. Przerwanie naświetlania powoduje deinterkalację jonów, czego efektem jest przepływ prądu elektrycznego [11,34,164,165].

Zainteresowaniem badaczy cieszą się też ogniwa fotoelektrochemiczne z ciekłym elektrolitem. Fotoogniwo zbudowane na bazie monokryształów CuInSe<sub>2</sub>, zanurzone w roztworze elektrolitu HI, CaI<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> nasyconego CuI uzyskało sprawność konwersji promieniowania świetlnego w energię elektryczną około 12% [166-168]. Ten sam związek, ale w postaci polikrystalicznych warstw, zanurzony w tym samym elektrolicie również tworzy fotoogniwo osiągające tylko nieco mniejszą sprawność niż ogniwo z monokrystalicznym CuInSe<sub>2</sub> [169-175].

Związkami chemicznymi wykazującymi dużą fotoaktywność, a zarazem wyjątkowo stabilnymi są monokryształy i polikrystaliczne cienkie warstwy MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>. Fotoogniwa z użyciem monokryształów tych związków, jako fotoelektrod w złączu półprzewodnik - elektrolit, badane przez Państwowy Ośrodek Badań Naukowych (CNRS) we Francji osiągały sprawności do 20%. Jednak wysokie koszty i trudności technologiczne otrzymywania monokryształów disiarczku i diselenku molibdenu oraz wolframu nie pozwoliły na zastosowanie tych półprzewodników w elektrotechnice.

Obecnie coraz częściej podejmowane są badania nad zastąpieniem substancji monokrystalicznych mniej doskonałymi krystalicznie materiałami, ale

znacznie tańszymi i łatwiejszymi do otrzymania, polikrystalicznymi warstwami [45,120,176,177].

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania wykazują, że pod wpływem interkalacji disiarczoków i diselenków molibdenu i wolframu otrzymać można półprzewodniki w postaci polikrystalicznych warstw o parametrach fotoelektrycznych i powierzchni pozwalającej zastosować je jako fotoelektrody w ogniwach fotowoltaicznych.

Perspektywiczne są ogniwa w oparciu o CdTe, który jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej wartości 1,45 eV, idealnej z punktu widzenia przetwarzania energii słonecznej, a ponadto koszty wytwarzania CdTe są niskie [130].

Prowadzone są również prace nad zastosowaniem organicznych polimerów półprzewodnikowych do ogniw słonecznych. Pierwsze fotoogniwa polimerowe uzyskują jeszcze niskie, wynoszące poniżej 1% sprawności konwersji [178].

### 13.2. Procesy fotoelektrochemicznej przemiany energii słonecznej

Naturalnym procesem fotoelektrochemicznym zachodzącym w przyrodzie jest fotosynteza węglowodanów, podczas której energia światła zaabsorbowana przez barwniki roślinne lub bakteryjne wykorzystana jest do inicjowania endotermicznej reakcji:  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ . W reakcji tej energia promieniowania świetlnego  $h\nu$  przetworzona zostaje w energię chemiczną, zmagazynowaną w wiązaniach chemicznych węglowodanów. Chemiczne skutki działania światła odgrywają w przyrodzie niezwykle ważną rolę. Dzięki procesom fotochemicznym, przez połączenie wody i dwutlenku węgla wytworzona zostaje materia organiczna. Światło powoduje odpowiednie zachowanie roślin, jak podążanie za kierunkiem światła słonecznego, szybkość wzrostu roślin w zależności od natężenia światła. Działanie zmysłu wzroku jak i biosynteza witaminy D oparta jest również na procesach fotochemicznych. Fotochemia jest wykorzystywana do produkcji chemikaliów, produktów farmaceutycznych, kosmetycznych, chlorowania polimerów, inicjowania reakcji łańcuchowych i innych [96].

Mimo istnienia rozmaitych form przetwarzania energii promieniowania słonecznego w przyrodzie, bezpośrednia zmiana energii świetlnej w elektryczność (czy gazowy wodór) w przyrodzie nie występuje. Przemiany takie dokonywane są we współczesnych, stałych półprzewodnikowych ogniwach fotowoltaicznych, gdzie energia słoneczna przetwarzana jest w energię elektryczną w sposób czysto elektronowy, bez przemian chemicznych oraz w ogniwach fotoelektrochemicznych z ciekłym elektrolitem *Ox-Red*, gdzie

konwersja światła w energię elektryczną lub chemiczną zachodzi dzięki procesom elektrycznym i chemicznym.

Rozważane ogniwa fotoelektrochemiczne można podzielić na trzy rodzaje: elektrochemiczne ogniwa fotowoltaiczne, ogniwa działające na zasadzie fotoelektrolizy i ogniwa fotogalwaniczne.

W elektrochemicznych ogniwach fotowoltaicznych światło ulega przemianie w energię elektryczną, a sumaryczny skład elektrolitu nie ulega zmianie.

W ogniwach działających na zasadzie elektrolizy, energia pozyskana wskutek absorpcji światła, zamienia się w energię produktów reakcji i również w energię elektryczną. Nośniki prądu elektron-dziura generowane są w tych ogniwach przez fotony świetlne w półprzewodniku, a następnie rozdzielone przez pole elektryczne. Elektrolit powinien być więc jak najbardziej przezroczysty. Jako fotoelektrody stosowane są półprzewodniki typu *n* lub *p*. Jeżeli zastosowano półprzewodnik typu *n*, to uwolnione po absorpcji fotonów elektrony płyną przez półprzewodnik do obwodu zewnętrznego i przez niego do najczęściej metalowej przeciwelektrody, skąd są wstrzykiwane do stanów akceptorowych elektrolitu powodując jego redukcję. Dziury natomiast wstrzykiwane są do stanów donorowych w elektrolicie powodując jego utlenienie. Reakcji utlenienia składnika *Red* na jednej elektrodzie towarzyszy reakcja redukcji składnika *Ox* na drugiej elektrodzie.

W ogniwach fotogalwanicznych fotony świetlne pochłaniane są przez elektrolit dostarczając energii dla reakcji *Red-Ox*. Elektrolit powinien więc silnie absorbować światło. Różnica potencjałów w takim fotoogniwie wytwarza się na skutek przenoszenia ładunków do elektrod przez dyfundujące cząsteczki uczestniczące w reakcji utleniająco-redukcyjnej. Działanie takich ogniw jest najbardziej podobne do fotosyntezy, wykazują one jednak bardzo małą sprawność konwersji [131].

Przemieszczenie ładunku w złączach półprzewodnik-elektrolit *redox* zachodzą z udziałem pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego. Donorowy składnik elektrolitu (*Red*) może przekazać elektron do pasma przewodnictwa półprzewodnika ulegając sam utlenieniu,  $Red \rightarrow Ox + e^-$ , lub odwrotnie, elektron z pasma przewodnictwa półprzewodnika może być wstrzyknięty do stanu akceptorowego (*Ox*) elektrolitu,  $Ox + e^- \rightarrow Red$ .

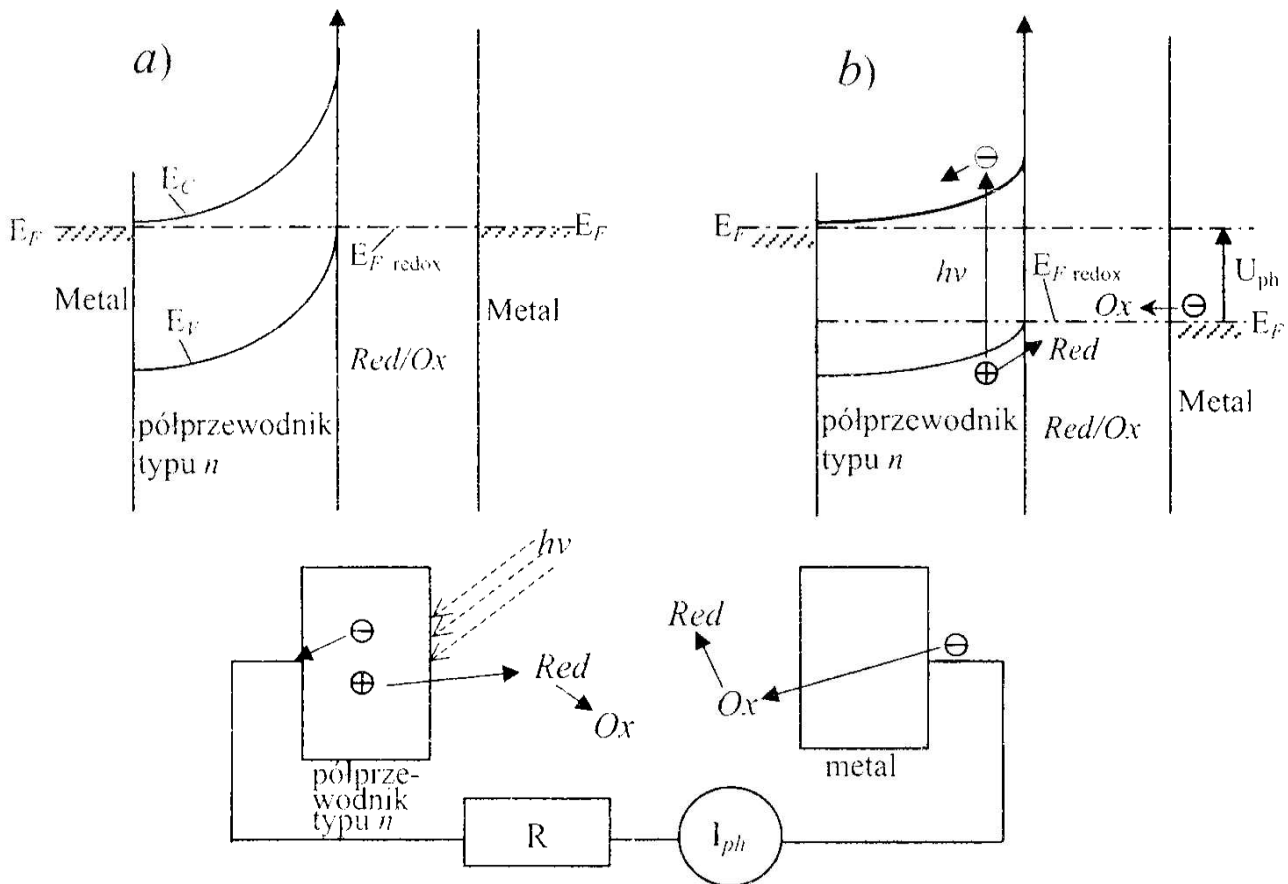
Przenoszenie ładunku z udziałem pasma walencyjnego zachodzi gdy składnik (*Ox*) elektrolitu wstrzyknie dziurę do pasma walencyjnego półprzewodnika,  $Ox \rightarrow Red + h^+$ , lub gdy dziura z pasma walencyjnego półprzewodnika przekazana zostanie stanowi (*Red*) elektrolitu,  $Red + h^+ \rightarrow Ox$  [95,180].

Prowadzone badania na temat ogniw fotoelektrochemicznych wykazują, że ogniwa z tej grupy, (poza fotogalwanicznymi) mogą osiągać sprawności konwersji energii promieniowania świetlnego w energię elektryczną porównywalne ze sprawnościami uzyskiwanymi przez stosowane powszechnie

fotoogniwa stałe, a nawet je przewyższać. Stosując różne warianty tych fotoogniw można wytwarzać energię elektryczną, paliwo ( $H_2$ ), albo paliwo i energię elektryczną.

Proponowane w pracy fotoogniwa z fotoelektrodą w postaci interkalowanego dichalkogenidku molibdenu lub wolframu z ciekłym elektrolitem jest ogniwo fotowoltaicznym, w którym następuje konwersja światła w energię elektryczną, a energia swobodna elektrolitu nie ulega zmianie. Ogniwa tego typu są proste do wykonania ponieważ nie wymagają sporządzenia precyzyjnego złącza  $p-n$ , stanowiącego podstawowy element ogniwa stałego. W fotoelektrochemicznym ogniwie występuje złącze półprzewodnik-elektrolit, które powstaje w chwili zanurzenia półprzewodnika w ciekłym elektrolicie. Złącze takie jest odpowiednikiem złącza półprzewodnik-metal z barierą Schottky'ego. Połączenie półprzewodnika z elektrolitem prowadzi do powstania na granicy faz podwójnej warstwy Helmholtza (części warstwy elektrochemicznej utworzonej przez jony przylegające ciasno do powierzchni półprzewodnika). Różnica potencjałów elektrochemicznych między półprzewodnikiem a ciekłym elektrolitem powoduje przepływ ładunku przez granice faz i wytworzenie wewnętrznego, lokalnego pola elektrycznego. Poziomy Fermiego w półprzewodniku, elektrolicie i metalu wyrównują się, ustala się stan równowagi, w którym gęstości elektronowych oraz dziurowych prądów generacji i wstrzykiwania są sobie równe (rys.28 *a*). Jeżeli w złączu  $n$ -półprzewodnik-elektrolit fotony świetlne wytworzą pary elektron-dziura, wówczas pod działaniem wewnętrznego pola elektrycznego na elektrony i dziury będą działać siły zwrócone w przeciwne strony, powodując rozdzielanie elektronów od dziur. Elektrony zaczną przemieszczać się do wnętrza półprzewodnika, a dziury do granicy rozdziału faz (rys.28 *b*). Pasma określające pole elektryczne warstwy ładunku przestrzennego takiego otwartego, oświetlonego fotoogniwa wyprostowują się i poziom Fermiego  $E_F$  przesuwa się, co objawia się zmianą potencjału fotoelektrody  $U_{ph}$  (rys. 28 *b*). Największa wartość fotonapięcia, odpowiadająca temu stanowi nazywa się napięciem obwodu otwartego. W półprzewodnikach typu  $n$  pasmo przewodnictwa ma pewną ilość elektronów, co powoduje, że wewnętrzne pole elektryczne skierowane jest najczęściej z wnętrza półprzewodnika do granicy faz. W półprzewodnikach typu  $p$  wewnętrzne pole elektryczne skierowane jest do wnętrza półprzewodnika.

Po zwarceniu obwodem zewnętrznym półprzewodnikowej fotoelektrody z metaliczną przeciwelektrodą, dziury przechodzą do roztworu powodując utlenienie formy *Red* elektrolitu do *Ox*, a elektrony przez obwód zewnętrzny przemieszczają się na metaliczną przeciwelektrodę (katodę), gdzie redukują *Ox* do *Red*. Obwodem zewnętrznym płynie prąd elektryczny (rys. 28 *c*).



Rys.28. Energetyczny diagram pasmowy fotoogniwa elektrochemicznego w układzie *n*-półprzewodnik/elektrolit redox/metal. *a* - ogniwo nie oświetlone, *b*- ogniwo oświetlone, *c*- schemat oświetlonego fotoogniwa po zwarceniu elektrod obwodem zewnętrznym. (na podstawie pracy R.Memming'a [179] )

Fig.28. Energy-band diagram of the electrochemical photoelement in the system: *n*-type semiconductor/ redox electrolyte/ metal. *a* – cell non-illuminated, *b* – cell illuminated, *c* – diagram of the cell illuminated after short-circuiting the electrodes by the external circuit. (after R.Memming [179] )

Przedstawione na rysunku 28 fotoogniwo składa się z półprzewodnikowej fotoelektrody typu *n* i metalowej lub grafitowej przeciwelektrody, zanurzonych w elektrolicie redox. Wewnętrzne pole elektryczne warstwy ładunku przestrzennego reprezentowane jest przez zagięcie pasm. Odwrotny kierunek pola (zagięcia pasm) występuje w półprzewodnikach typu *p*.

Koncentrację elektronów *n* i dziur *p* na granicy warstwy ładunku przestrzennego opisują równania :

$$n = n_o \exp \left( -\frac{qU}{k_B T} \right) \tag{13.2.1}$$

$$p = p_o \exp \left( \frac{qU}{k_B T} \right) \tag{13.2.2}$$

gdzie:  $n_o$  ,  $p_o$  - równowagowa koncentracja elektronów i dziur,  $q$  - ładunek elementarny,  $U$  - napięcie,  $k_B$  - stała Boltzmanna.



Sumaryczna gęstość prądu elektronowego i dziurowego, płynącego przez złącze opisać można za pomocą równania Shockleya:

$$J = J_h + J_e = J_o \left[ \exp\left(\frac{qU}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad [131,179] \quad (13.2.3)$$

gdzie:  $J_h$  - gęstość prądu dziurowego,  $J_e$  - gęstość prądu elektronowego,

$$J_o \equiv \frac{qD_h p_{no}}{L_h} + \frac{qD_e n_{po}}{L_e}, \quad D_h, D_e - \text{współczynnik dyfuzji dziur i elektronów,}$$

$p_{no}$  - koncentracja dziur na granicy warstwy ładunku przestrzennego po stronie obszaru typu  $n$ ,  $n_{po}$  - koncentracja elektronów na granicy warstwy ładunku przestrzennego po stronie obszaru typu  $p$ ,  $L_h$ ,  $L_e$  - średnia droga dyfuzji dla dziur i elektronów.

Jeżeli elektrody ogniwa połączone zostaną obwodem zewnętrznym o rezystancji obciążenia  $R_L$ , to wartości gęstości fotoprądu  $J_{ph}$ , jak i fotonapięcia  $V_{ph}$  zależą będą od  $R_L$  i będą mniejsze od gęstości prądu zwarcia  $J_{sc}$  oraz od napięcia obwodu otwartego  $V_{oc}$ . Wraz ze wzrostem rezystancji obciążenia rośnie fotonapięcie spolaryzowane w kierunku przewodzenia, a tym samym maleje wysokość bariery energetycznej w złączu. Powoduje to wzrost gęstości prądu ciemnego  $J_d$ , a zmniejszenie gęstości prądu przepływającego przez obwód zewnętrzny  $J_L$  w kierunku zaporowym zgodnie ze wzorem:

$$J_L = J_{ph} - J_d = J_{ph} - J_o \left[ \exp\left(\frac{qU}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad [131] \quad (13.2.4)$$

Prądem ciemnym (*dark current*)  $J_d$  określana jest sumaryczna gęstość prądu elektronowego i dziurowego płynącego w kierunku przewodzenia, gdy fotoogniwo nie jest oświetlone. Powyższe równanie przedstawia charakterystykę prądowo-napięciową fotoogniwa doskonałego, to znaczy takiego, w którym wszystkie fotony o energii  $h\nu > E_g$ , padające na czynną powierzchnię półprzewodnika są pochłaniane, generują w nim po jednej parze elektron-dziura, a następnie pary te zostają rozdzielone przez wewnętrzne pole elektryczne i wszystkie generowane światłem nośniki uczestniczą w fotoprądzie. W rzeczywistości jednak tak doskonałe fotoogniwa nie istnieją.

### 13.3. Podział ogniw słonecznych według rodzaju występujących w nich złącz

Podstawową cechą ogniwa słonecznego jest jego złącze, rozdzielające generowane światłem pary elektron-dziura. Od rodzaju złącza zależą podstawowe parametry, jak; gęstość fotoprądu, wydajność, napięcie fotoogniwa. Wyróżnia się kilka rodzajów złącz:

- homozłącze  $p-n$
- heterozłącze  $p-n$
- złącze metal-półprzewodnik  $MS$
- złącze metal-izolator-półprzewodnik  $MIS$
- złącze półprzewodnik-izolator-półprzewodnik  $SIS$
- złącza typu;  $n^+-p$ ,  $n^+-p-p^+$ ,  $p^+-i-n^+$
- złącze półprzewodnik-elektrolit

Homozłącze  $p-n$  obejmuje klasę fotoogniw gdzie obszar typu  $n$  oddzielony jest od obszaru typu  $p$  bardzo cienką warstwą przejściową zwaną złączem  $p-n$ , którego typowa grubość wynosi  $10^{-4}$  cm. Obszary o przewodnictwie dziurowym i elektronowym otrzymane są z tego samego półprzewodnika przez lokalne domieszkowanie.

Heterozłącze  $p-n$  powstaje wtedy, gdy złącze  $p-n$  uformowane jest z dwóch różnych półprzewodników. Dwa różne półprzewodniki muszą mieć odpowiednio dobrane wartości przerwy energetycznej, powinny mieć podobną strukturę krystaliczną i stałe sieciowe oraz zbliżone współczynniki rozszerzalności cieplnej.

Złącze metal-półprzewodnik  $MS$  powstaje gdy metal i półprzewodnik zostają tak dobrane ze względu na ich poziomy Fermiego, aby umożliwić przejście pewnej liczby elektronów z półprzewodnika do metalu i utworzenie ładunku przestrzennego, dodatniego po stronie półprzewodnika, a ujemnego po stronie metalu. Powstaje wtedy nieomowy kontakt prostujący na styku metal-półprzewodnik.

Złącze metal-izolator-półprzewodnik  $MIS$  powstaje gdy do rozdzielania ładunków w metalu i półprzewodniku użyta jest bardzo cienka warstwa izolatora (kilka nanometrów). Zadaniem warstwy izolatora jest zwiększenie szerokości obszaru ładunku przestrzennego. Przy tak małej grubości warstwy izolatora, którą jest zazwyczaj tlenkiem półprzewodnika, transport nośników ładunku między metalem a półprzewodnikiem zachodzi wskutek kwantowomechanicznego tunelowania przez barierę energetyczną, jaką wprowadza izolator. Wprowadzenie warstwy izolatora zwiększa napięcie fotoogniwa.

Złącze półprzewodnik-izolator-półprzewodnik  $SIS$  powstaje wtedy, gdy zamiast metalu, w powyżej opisanej strukturze  $MIS$ , zastosowany zostanie zdegenerowany, przezroczysty dla światła półprzewodnik o przerwie energetycznej większej lub równej około 3,2 eV.

Złącze  $n^+-p$  jest płytkim homozłączem, powstałym w skutek wytworzenia bardzo cienkiego obszaru  $n^+$  nazywanego często emiterem, o dużej koncentracji donorów na powierzchni półprzewodnika bazowego typu  $p$ . Wierzchnia warstwa  $n^+$  zwana emiterem powinna być wystarczająco cienka, aby światło mogło przez nią przenikać do półprzewodnika bazowego typu  $p$ .

Złącze  $n^+ - p - p^+$  jest rozszerzoną wersją złącza  $n^+ - p$ , w którym wprowadzono tzw. efektywne złącze  $p - p^+$  przy tylnej powierzchni półprzewodnika bazowego typu  $p$ . Złącze to ma na celu redukcję rekombinacji nośników mniejszościowych na tylnej powierzchni półprzewodnika bazowego, a tym samym wzrost fotoprądu i napięcia ogniwa rozwartego. Wykonuje się go zazwyczaj przez wtopienie warstwy  $Al$  lub dyfuzję boru.

Złącze  $p^+ - i - n^+$  otrzymuje się przez dyfuzję domieszek akceptorowych i donorowych do przypowierzchniowych obszarów półprzewodnika samoistnego. Fotoogniwa z tego typu złączem mogą przyjmować dwie postacie: gdy złącze  $p^+ - i$  i  $i - n^+$  występuje na przedniej i tylnej powierzchni półprzewodnika bazowego lub gdy oba obszary  $p^+$  i  $n^+$  znajdują się na tylnej powierzchni fotoogniwa. W fotoogniwie takim pary elektron-dziura generowane są w obszarze  $i$ , w którym czas życia nośników mniejszościowych jest długi, skąd dopiero dyfundują do elektrod  $n^+$  i  $p^+$ . Ogniwa słoneczne z tego typu złączem nadają się do zastosowań przy skoncentrowanym świetle słonecznym.

Złącze półprzewodnik-elektrolit stanowi strukturę, w której niejednorodnością rozdzielającą ładunki generowane światłem jest granica półprzewodnik - ciekiły elektrolit. Ogniwa o takim złączu należą do ogniw fotoelektrochemicznych, w których konwersja światła w energię elektryczną zachodzi z udziałem procesów elektrycznych i chemicznych. Wskutek wyrównania się potencjału elektrochemicznego, w półprzewodniku tworzy się obszar zubożony, a w elektrolicie powstaje przeciwnie naładowana warstwa.

### 13.4. Wielkości charakteryzujące ogniwa słoneczne

Właściwości ogniw słonecznych opisują zasadniczo cztery wielkości:

- gęstość prądu zwarcia  $J_{sc}$ ,
- napięcie obwodu otwartego  $V_{oc}$ ,
- współczynnik wypełnienia  $FF$ ,
- współczynnik konwersji promieniowania świetlnego w energię elektryczną  $\mu$ ,  
lub krótko - wydajność.

Gęstość prądu zwarcia  $J_{sc}$ . Po zwarciu elektrod oświetlonego fotoogniwa obwodem zewnętrznym, sumaryczna gęstość płynącego fotoprądu  $J_{ph}$  jest największa dla danego fotoogniwa w danych warunkach oświetlenia i nazywana jest gęstością prądu zwarcia (*short-circuit current density*)  $J_{sc}$ . Gęstość prądu zwarcia jest ważnym parametrem określającym jakość fotoogniwa. Zależy od przerwy energetycznej półprzewodnika, od natężenia napromieniowania i konstrukcji fotoogniwa. Osiąga największe wartości dla fotoogniw bliskich ogniwu doskonałemu. Maksymalną gęstość fotoprądu  $J_{ph\ max}$ , równą gęstości prądu zwarcia  $J_{sc}$ , przy napromieniowaniu fotonami świetlnymi o energii większej od przerwy energetycznej  $E_g$ , padających na  $1\text{ cm}^2$  powierzchni czynnej fotoogniwa w czasie  $1\text{ s}$  opisać można wzorem:

$J_{ph\ max} = J_{sc} = qN_{ph}(E_g)$ , gdzie  $N_{ph}$  - liczba fotonów padających na  $1\text{ cm}^2$  powierzchni półprzewodnika w czasie 1s.

Napięcie obwodu otwartego  $V_{oc}$ . Po oświetleniu fotoogniwa, w którym elektrody nie są połączone ze sobą obwodem elektrycznym, przez złącze zaczną płynąć prądy generacji nośników mniejszościowych: elektrony z obszaru typu  $p$  do obszaru typu  $n$ , a dziury z obszaru typu  $n$  do obszaru typu  $p$ . W części typu  $n$  zgromadzi się ładunek ujemny, a w części typu  $p$  ładunek dodatni, co spowoduje, że w ogniwie wystąpi fotonapięcie  $V_{ph}$  spolaryzowane w kierunku przewodzenia i pole elektryczne o zwrocie przeciwnym do zwrotu wewnętrznego pola elektrycznego występującego w złączu. Spowoduje to obniżenie bariery energetycznej, a tym samym zwiększenie gęstości prądów wstrzykiwania płynących w kierunku przewodzenia. Ustali się stan równowagi, w którym gęstość prądów nośników większościowych będzie wielokrotnie większa niż w ogniwie nieoświetlonym, ponieważ muszą one równoważyć gęstość prądów generacji świetlnej. Powstałe zaś fotonapięcie określane jest napięciem obwodu otwartego (*open-circuit voltage*)  $V_{oc}$ . Wartość napięcia obwodu otwartego, dla fotoogniwa doskonałego określa równanie:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (13.4.1)$$

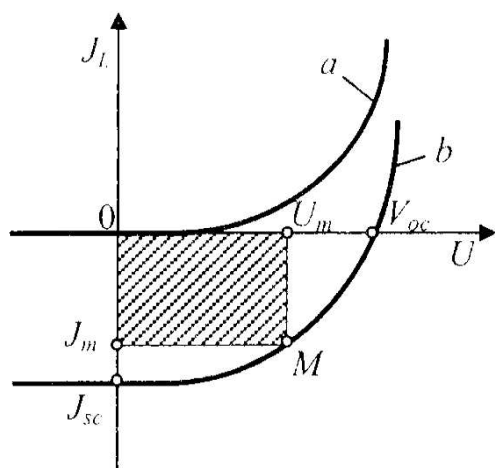
Współczynnik wypełnienia  $FF$  odzwierciedlający charakterystykę prądowo-napięciową fotoogniwa, określane jest równaniem:

$$FF = \frac{J_m U_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (13.4.2)$$

gdzie:  $J_m$  - fotoprąd w warunkach maksymalnego obciążenia mocą elektryczną,  $U_m$  - napięcie fotoelektryczne w warunkach maksymalnego obciążenia mocą elektryczną.

Graficzny obraz charakterystyki prądowo-napięciowej fotoogniwa oświetlonego i nieoświetlonego przedstawia rysunek 29. Skutkiem oświetlenia fotoogniwa jest przesunięcie charakterystyki do zakresu prądów ujemnych. Przecięcie charakterystyki z osią prądu przepływającego przez obwód  $J_L$  i napięcia  $U$ , wyznaczają punkt prądu zwarcia  $J_{sc}$  i napięcia w obwodzie otwartym  $U_{oc}$ . Natomiast punkty  $J_m$  i  $U_m$  określają maksymalny prąd i napięcie wytwarzane przez fotoogniwo w warunkach maksymalnego obciążenia mocą elektryczną. Maksymalną moc określa prostokąt o maksymalnej powierzchni wpisany między osie  $J_L$  i  $U$ .

Współczynnik wypełnienia  $FF$  (*fill factor*) jest tym większy im kształt charakterystyki prądowo-napięciowej jest bardziej zbliżony do wpisanego prostokąta (rys.29).



Rys.29. Charakterystyka prądowo-napięciowa fotoogniwa: *a*- nieoświetlonego, *b*- oświetlonego

Fig.29. Current-voltage characteristic for the photoelement: *a*- non-illuminated, *b* - illuminated

Dla idealnego fotoogniwa współczynnik wypełnienia  $FF = 1$ , dla fotoogniw rzeczywistych  $0,6 < FF < 0,9$ . Maksymalnej mocy fotoogniwa odpowiada punkt *M* (rys.29) o współrzędnych  $J_m$  i  $U_m$ . Moc tą można otrzymać po odpowiednio dobranej rezystancji obciążenia elektrycznego.

Współczynnik konwersji promieniowania świetlnego w energię elektryczną  $\eta$ , to najbardziej charakterystyczny parametrem fotoogniwa, zdefiniowany jest jako stosunek maksymalnej mocy elektrycznej do natężenia napromieniowania świetlnego:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{J_m U_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} U_{oc} FF}{P_{in}} \quad [180,181] \quad (13.4.3)$$

gdzie:  $P_{\max}$  - maksymalna moc fotoogniwa w  $mW/cm^2$ ,  $P_{in}$  - moc napromieniowania świetlnego w  $mW/cm^2$ .

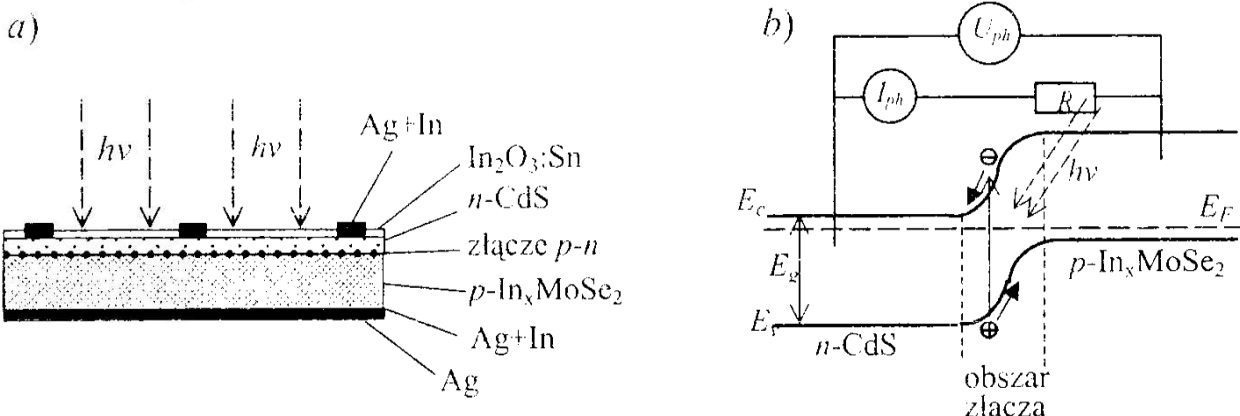
Istnieje wiele czynników ograniczających wydajność fotoogniw. Należy do nich czynnik spektralny, odpowiadający za to, że tylko część energii słonecznej padającej na powierzchnię fotoogniwa generuje pary elektron-dziura. Fotony o energii mniejszej od przerwy energetycznej w ogóle nie generują nośników ładunku, natomiast fotony o energii większej od  $E_g$  tylko część swej energii zamieniają w energię elektryczną, a pozostała część ich energii zamienia się w ciepło. Straty wynikają również z tego, że część utworzonych przez fotony świetlne par elektron-dziura ulega rekombinacji i znika. Część energii tracona jest w skutek odbicia światła od powierzchni półprzewodnika i każdej warstwy ogniwa. Istnieją również straty elektryczne wynikające z charakterystyki prądowo-napięciowej. Rezystancja szeregową i rezystancja bocznikowa zmniejszają napięcie i gęstość prądu w punkcie, w którym moc ogniwa jest największa, a więc redukują współczynnik wypełnienia. Wszystkie te czynniki powodują, że ogniwa słoneczne nie mają zbyt wielkiej wydajności i w praktyce wydajności powyżej 10% uważane są za duże.

### 13.5. Fotoogniwa z zastosowaniem interkalowanego disiarczku i diselenku molibdenu i wolframu

Podstawowe właściwości elektryczne (tab.7), optyczne (rys.24) i chemiczne (rozdział 7) oraz wymiary otrzymanych dichalkogenidków w postaci polikrystalicznych cienkich warstw, pozwalają zastosować je jako półprzewodniki bazowe w stałych cienkowarstwowych ogniach fotowoltaicznych lub ogniach fotoelektrochemicznych z ciekłym elektrolitem.

Ponieważ największe fotoprądy spośród badanych związków generują diselenki i disiarczki wolframu interkalowane indem lub galem oraz diselenek i disiarczki molibdenu interkalowany indem, do budowy fotoogniw użyto półprzewodników wybranych spośród tych związków.

Do budowy cienkowarstwowego stałego fotoogniwa heterozłączeniowego typu  $p-n$  użyto półprzewodnika bazowego  $p\text{-In}_x\text{MoSe}_2$ ,  $x=0,5$  w postaci polikrystalicznej warstwy o powierzchni około  $2\text{cm}^2$  i grubości około  $0,2\text{ mm}$ . Złącze  $p-n$  wykonano nanosząc na powierzchnię półprzewodnika bazowego typu  $p$ , cienką warstwę  $\text{CdS}$  typu  $n$  metodą naporowania w próżni przy temperaturze podłoża  $480\div 520\text{ K}$ . Osadzony w ten sposób siarczek kadmu o grubości około  $20\ \mu\text{m}$  jest przezroczysty dla światła widzialnego, jego transmisja przekracza  $85\%$ . Posiada przewodnictwo właściwe  $10^2\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  i jest ono około sto razy większe od przewodnictwa właściwego półprzewodnika bazowego  $p\text{-In}_x\text{MoSe}_2$ ,  $x=0,5$ . Warstwę  $\text{CdS}$ , będącą wierzchnią warstwą fotoogniwa typu  $n$  połączono omowo z przewodem miedzianym za pomocą pasty srebrowo-indowej. Następnie całość pokryto przezroczystą warstwą antyrefleksyjną  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) naniesioną metodą rozpylania roztworu (*spray hydrolysis*). Półprzewodnik bazowy  $p\text{-In}_x\text{MoSe}_2$ ,  $x=0,5$  połączono omowo z tylną elektrodą w postaci srebrowej folii stosując również pastę srebrowo-indową. Schemat tego fotoogniwa przedstawia rysunek 30.



Rys.30.Schemat heterozłączeniowego fotoogniwa cienkowarstwowego  $n\text{-CdS}/p\text{-In}_x\text{MoSe}_2$ ; a) budowa fotoogniwa, b) schemat pasmowo-energetyczny fotoogniwa oświetlonego (schemat własny). Fig.30.Diagram of heterojunction thin-film photoelement  $n\text{-CdS}/p\text{-In}_x\text{MoSe}_2$ ; a) photoelement structure, b) energy-band diagram of the illuminated photoelement (own scheme)



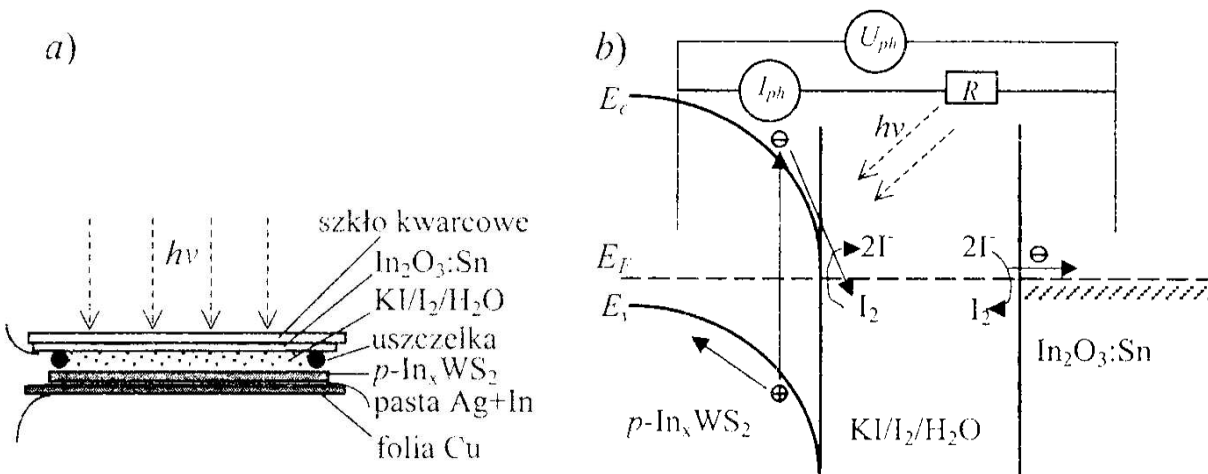
Mechanizm działania tego fotoogniwa jest następujący:

W początkowej fazie tworzenia złącza  $p-n$ , quasi-swobodne elektrony znajdujące się w półprzewodniku typu  $n$  na skutek gradientu koncentracji, dyfundują do półprzewodnika typu  $p$ , pozostawiając w obszarze typu  $n$  dodatnio naładowane jony donorowe. Natomiast dziury również na skutek gradientu koncentracji dyfundują do obszaru typu  $n$ , pozostawiając w obszarze typu  $p$  ujemnie naładowane jony akceptorowe. Dyfuzja elektronów i dziur w przeciwnych kierunkach wywoła w złączu powstanie wewnętrznego, lokalnego pola elektrycznego, które przeciwdziała dalszej dyfuzji nośników przez złącze. Potencjał tego pola elektrycznego powoduje zakrzywienie pasm energetycznych (rys.30). Ustala się stan równowagi, poziomy Fermiego w obu półprzewodnikach wyrównują się i przez złącze nie płynie żaden prąd. Gdy fotony padające na to złącze wytworzą pary elektron-dziura, wówczas wewnętrzne pole elektryczne rozdzieli te pary, kierując elektrony w stronę obszaru typu  $n$ , a dziury do obszaru typu  $p$ . Wytworzy się różnica potencjałów między półprzewodnikiem typu  $p$ , a półprzewodnikiem typu  $n$  i obwodem zewnętrznym popłynie prąd elektryczny.

Najważniejsze parametry charakteryzujące to fotoogniwo, przy naświetlaniu lampą wolframowo-jodową w warunkach AM1,5 o natężeniu napromieniowania świetlnego  $80 \text{ mW/cm}^2$ , wynoszą: fotoprąd zwarcia  $J_{sc}=19,40 \text{ mA/cm}^2$ , napięcie fotoelektryczne  $U_{oc} = 0,67 \text{ V}$ , fotoprąd w warunkach maksymalnego obciążenia  $J_m = 17,3 \text{ mA/cm}^2$ , napięcie fotoelektryczne w warunkach maksymalnego obciążenia  $U_m = 0,48 \text{ V}$ , współczynnik wypełnienia  $FF = 0,64$  i współczynnik konwersji promieniowania świetlnego w energię elektryczną  $\eta = 10,39\%$ . Parametry te fotoogniwo zachowywało podczas trwającego 20 dni ciągłego naświetlania.

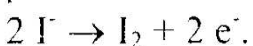
Otrzymane związki zastosowano również do budowy ogniw fotoelektrochemicznych z ciekłym elektrolitem. Spełniają one rolę fotoelektrody zanurzonej w utleniająco-redukcyjnym elektrolicie. Jako przeciwelektrody użyto cienkiej warstwy trójtlenku indu domieszkowanego cyną  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (*ITO-indium tin oxide*), przewodzącego prąd elektryczny i przezroczystego dla światła. Warstwę tę nałożono na cienką płytkę kwarcową metodą rozpylania roztworów chlorku indu i cyny na ogrzane podłoże. Podobne warstwy otrzymać można metodą próżniowego rozpylania łukowego. Osadzona warstwa  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  spełnia również rolę okna dla padającego na fotoelektrodę światła. Rolę elektrolitu utleniająco-redukcyjnego spełnia  $0,1 \text{ M}$  wodny roztwór  $\text{KI}/\text{I}_2$  (można użyć również innych roztworów, jak np.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ). Elektrolit ten wprowadzono między warstwę fotoelektrody, np.  $p\text{-In}_x\text{WS}_2$  i warstwę przeciwelektrody  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , zabezpieczając go przed wylaniem gumowym pierścieniem o średnicy  $1 \text{ cm}$  i grubości  $2 \text{ mm}$ . Fotoelektrodę  $p\text{-In}_x\text{WS}_2$ ,  $x=0,5$  połączono omowo z folią miedzianą będącą elektrodą tylną, za pomocą pasty srebrowo-indowej. Elektrodę przednią

połączono omowo z  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  poprzez naniesione ścieżki srebrowo-indowej (rys.31a).



Rys.31. Ogniwo fotoelektrochemiczne z ciekłym elektrolitem *Red-Ox*. a) budowa fotoogniwa, b) pasmowo-energetyczny schemat działania fotoogniwa (*schemat własny*)  
Fig.31. Electrochemical photoelement with liquid electrolyte *Red-Ox*. a) photoelement structure, b) energy-band run diagram of the photoelement (*own scheme*)

Działanie tego fotoogniwa przedstawia rysunek 31b. Padające fotony świetlne  $h\nu$  przenikają przez przezroczystą przeciwelektrodę okienną  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  i elektrolit  $\text{KI}/\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$  oraz są absorbowane na fotoelektrodzie  $p\text{-In}_x\text{WS}_2$ ,  $x=0,5$  bardzo blisko granicy rozdziału półprzewodnik/elektrolit, gdzie generowane są pary elektron-dziura. Wewnętrzne pole elektryczne występujące w złączu elektrolit-półprzewodnik, w tzw. złączu Schottky'ego, rozdziela pary elektron-dziura. Elektrony kierowane są do roztworu elektrolitu, gdzie redukują wolny jod  $\text{I}_2$  do jodku  $\text{I}^-$ . Dziury migrują w kierunku obwodu zewnętrznego, gdzie są rekombinowane, powodując napływ nowych elektronów i ładując dodatnio przeciwelektrodę  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ . Jodki  $\text{I}^-$  przepływają do naładowanej dodatnio przeciwelektrody, przekazując jej elektrony i utleniając się do wolnego jodu  $\text{I}_2$ . Powstały w elektrolicie gradient stężeń wymusza przepływ jodu  $\text{I}_2$  do obszaru fotoelektrody, gdzie następuje ponowna jego redukcja. Proces ten powtarza się i obwodem zewnętrznym płynie prąd elektryczny. Na fotoelektrodzie  $p\text{-In}_x\text{WS}_2$  (katodzie), po oświetleniu zachodzi reakcja redukcji:  $\text{I}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{I}^-$ , a na przeciwelektrodzie  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (anodzie) zachodzi reakcja utlenienia:



Naświetlając to ogniwo fotoelektrochemiczne lampą wolframowo-jodową o natężeniu napromieniowania świetlnego  $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$  w warunkach AM1,5 oraz zmieniając opór zewnętrzny uzyskano jego charakterystykę prądowo-napięciową. Zmierzone i wyliczone wielkości charakteryzujące to fotoogniwo wynoszą: fotoprąd zwarcia  $J_{sc}=21,80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , napięcie fotoelektryczne  $U_{oc}=0,62\text{V}$ , fotoprąd w warunkach maksymalnego obciążenia  $J_m=18,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , napięcie fotoelektryczne w warunkach maksymalnego obciążenia  $U_m = 0,49 \text{ V}$ ,

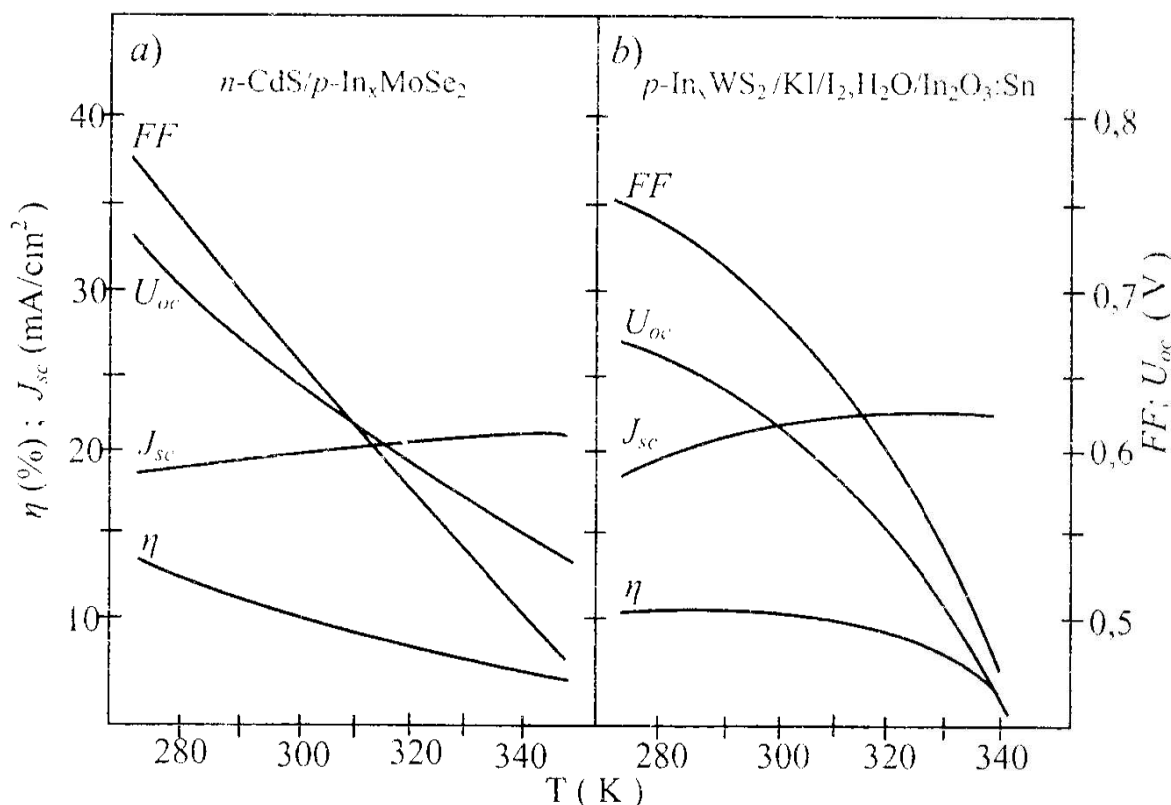
współczynnik wypełnienia  $FF = 0,68$ , współczynnik konwersji promieniowania świetlnego w energię elektryczną  $\eta = 11,49\%$ . Wartości te nie ulegały zmianie przez 20 dni ciągłego oświetlenia.

Wartości podstawowych parametrów fotoogniwa zależą od temperatury, ponieważ od niej zależy podstawowy parametr półprzewodnika, przerwa energetyczna  $E_g$ , zgodnie z empiryczną zależnością:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\beta T^2}{T + \gamma} \quad [119] \quad (13.5.1)$$

gdzie:  $E_g(0)$  - wartość przerwy energetycznej w temperaturze 0 K,  $\beta$  i  $\gamma$  - stałe różne dla poszczególnych półprzewodników.

Określone zależności gęstości fotoprądu zwarcia  $J_{sc}$ , napięcia fotoelektrycznego w obwodzie otwartym  $U_{oc}$ , współczynnika wypełnienia  $FF$  oraz współczynnika konwersji promieniowania świetlnego w energię elektryczną  $\eta$  od temperatury dla badanych fotoogniw przedstawiono na rysunku 32.



Rys.32. Zależność podstawowych parametrów fotoogniwa od temperatury, fotoogniwo heterozłączone  $n\text{-CdS}/p\text{-In}_x\text{MoSe}_2$ , b) ogniwo fotoelektrochemiczne  $p\text{-In}_x\text{WS}_2/\text{KI}/\text{I}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $x=0,5$  (badania własne)

Fig. 32 Relationship of fundamental parameters of the photoelement vs. temperature, a) heterojunction photoelement  $n\text{-CdS}/p\text{-In}_x\text{MoSe}_2$ , b) electrochemical photoelement  $p\text{-In}_x\text{WS}_2/\text{KI}/\text{I}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $x=0.5$  (own result)

Fotoprąd zwarcia  $J_{sc}$  rośnie nieznacznie ze wzrostem temperatury ze względu na zmniejszenie przerwy energetycznej półprzewodnika i przesunięcie się krawędzi absorpcji w kierunku niższych energii. Napięcie fotoelektryczne

obwodu otwartego  $U_{oc}$  ze wzrostem temperatury wyraźnie maleje, ponieważ zmniejsza się gęstość prądu ciemnego ze wzrostem temperatury. Ze wzrostem temperatury maleje wydajność  $\eta$  tych fotoogniw, ponieważ napięcie fotoelektryczne maleje bardzo wyraźnie, a fotoprąd zwarcia rośnie tylko nieznacznie. Zmienia się charakterystyka prądowo-napięciowa fotoogniw ze wzrostem temperatury. Fotoogniwa stają się mniej doskonałe, na co wskazuje malejący współczynnik wypełnienia  $FF$  (rys.32).

W ogniwie fotoelektrochemicznym dodatkowym czynnikiem, zależnym od temperatury i wpływającym na działanie fotoogniwa jest potencjał oksydacyjno-redukcyjny elektrolitu, opisany równaniem Nernsta [182]. Zmiana potencjału redoks elektrolitu, podczas zmiany temperatury roztworu powoduje, że zmiany podstawowych parametrów ogniwa fotoelektrochemicznego nie zachodzą prostoliniowo (rys.32 b).

Dla efektywnej pracy ogniwa fotoelektrochemicznego wymagana 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 [165,183].

Wadą przedstawionego ogniwa fotoelektrochemicznego jest to, że jego elektrolit zamarza już w temperaturze 271,5 K, natomiast w temperaturach wyższych od 340 K rozpuszczone w elektrolicie gazy zaczynają się ulatniać, powodując fluktuacje w pracy fotoogniwa. Zaletą ogniw fotoelektrochemicznych jest prostota ich wykonania, szczególnie złącza półprzewodnik-elektrolit. Łatwa jest wymiana elementów takiego fotoogniwa, jak elektrolit, fotoelektroda, przeciwelektroda.

W temperaturze pokojowej te dwa różne, pod względem występującego złącza i budowy fotoogniwa, posiadają zbliżone wartości podstawowych parametrów. Ich współczynnik konwersji energii słonecznej w energię elektryczną przekracza 10%, co w fotowoltaice uznawane jest za wydajność dużą. Ogniwo fotoelektrochemiczne w tym zestawieniu ma nieco większy współczynnik konwersji energii słonecznej w energię elektryczną, wynoszący  $\eta = 11,49\%$ .

Uzyskane wyniki wykazują, że właściwości elektrofizyczne i chemiczne interkalowanych disiarczki i diselenki molibdenu oraz wolframu w postaci polikrystalicznych cienkich warstw pozwalają na zastosowanie ich w ogniwach fotowoltaicznych, zarówno stałych o złączu  $p-n$ , jak i ogniwach fotowoltaicznych z ciekłym elektrolitem o złączu  $p$ -elektrolit.

## 14. Podsumowanie

Disiarczki i diselenki molibdenu  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  oraz disiarczki i diselenki wolframu  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  posiadają heksagonalną strukturę warstwową, pozwalającą poprzez wprowadzenie w przestrzenie międzywarstwowe dodatkowych atomów, galu, indu lub talu na znaczną ingerencję w właściwości elektrofizyczne tych związków. Proces wprowadzania obcych atomów w przestrzenie międzywarstwowe struktury krystalicznej związku nazywany jest interkalacją, a otrzymane produkty związkami interkalowanymi. W pracy przeprowadzono proces interkalacji otrzymując interkalowane związki o wzorach chemicznych;  $\text{M}_x\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $\text{M}_x\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $\text{M}=\text{Ga, In, Tl}$ ,  $x=0,5$ . W komórce elementarnej każdego z tych związków znajdują się po dwie cząsteczki  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  lub  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  i jeden atom dodatkowy „gość” (*guest*) w luce trygonalno-pryzmatycznej między tymi cząsteczkami. Jest to maksymalna ilość dodatkowo wprowadzonych atomów w przestrzenie międzywarstwowe bez wydzielenia dodatkowych faz. Metoda otrzymywania tych interkalatów oparta została na chemicznych reakcjach utlenienia i redukcji w fazie stałej, między metalicznym molibdenem (wolframem), siarczkiem (selenkiem) galu, (indu, talu) i wolną siarką (selenem), prowadzonych w próżni  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa i temperaturach  $1323 \div 1373$  K. Produkt otrzymano w postaci błyszczących, polikrystalicznych warstw o grubości  $0,02 \div 0,2$  mm, powierzchni około  $2 \text{ cm}^2$  oraz właściwościach elektrofizycznych i chemicznych przydatnych do konstrukcji fotoogniw. Związki macierzyste  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  krystalizują w układzie heksagonalnym, grupie przestrzennej  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , a po interkalacji otrzymujemy związki krystalizujące w tym samym układzie, ale zmienia się grupa przestrzenna na  $\text{P622}$ . Ze względu na słaby charakter wiązań van der Waalsa między pakietami warstwowymi (Se)S-Mo-S(Se), (Se)S-W-S(Se), interkalacja powoduje zwiększenie stałej sieciowej  $c$  przeciętnie o 16,46% dla interkalowanych disiarczków molibdenu, o 20,41% dla interkalowanych diselenków molibdenu, o 17,04% dla interkalowanych disiarczków wolframu i o 23,77% dla interkalowanych diselenków wolframu. Stałe sieciowe  $a$  nie ulegają zmianie pod wpływem interkalacji ze względu na silne wiązanie kowalencyjne występujące w samych warstwach Mo-S(Se), W-S(Se).

Wykonane próby otrzymania ditellurku molibdenu i wolframu w wyniku bezpośredniej syntezy z pierwiastków w takich samych warunkach jak synteza Mo-S(Se), W-S(Se), nie przyniosły pozytywnych rezultatów, na co wpływ ma mniejsza elektroujemność telluru od siarki i selenu oraz większy promień jonowy tellurku  $\text{Te}^{2-}$  od promienia jonowego siarczku  $\text{S}^{2-}$  i selenku  $\text{Se}^{2-}$ .

Przeprowadzone pomiary wartości przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury i sporządzone wykresy wyraźnie wskazują na półprzewodnikowy charakter tych związków. We wszystkich przypadkach przewodnictwo właściwe

ze wzrostem temperatury rośnie. Widoczne są obszary temperaturowe przewodnictwa domieszkowego i przewodnictwa samoistnego (rys.23).

Przy pomiarach przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury oraz opracowaniu wyników korzystano z metod statystycznych. Wyliczono wymaganą, minimalną, wystarczającą liczebność powtórzeń pomiarów, która wynosi 3 powtórzenia. Statystyczne opracowanie wyników pozwoliło na opisanie charakterystyki prądowo-temperaturowej za pomocą 7 współczynników (tab.6). Badanie znaku siły termoelektrycznej Seebecka oraz stałej Halla wykazały, że badane disiarczki i diselenki molibdenu i wolframu oraz ich interkalaty z Ga, In, Tl w postaci polikrystalicznych cienkich warstw są półprzewodnikami typu *p*. Interkalacja obcymi atomami nie spowodowała zmiany typu przewodnictwa z akceptorowego, jakie występuje w związku macierzystym, na donorowe. Nie stwierdzono również występowania przewodnictwa jonowego. Wskazuje to na to, że jony obcych metali wchodząc w przestrzenie międzywarstwowe stają się akceptorami elektronów, redukując się do wolnych atomów.

Po interkalacji nastąpił znaczny wzrost wartości przewodnictwa właściwego oraz niewielkie zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej.

Badania zależności wartości współczynnika absorpcji badanych związków od energii padających fotonów wskazują, że wprowadzone w przestrzenie międzywarstwowe dodatkowe atomy (0,5 mola obcego atomu na jeden mol związku macierzystego) nie zachowują się jak typowe domieszki, lecz tworzą z  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  nowe związki chemiczne o swoistej, energetycznej strukturze pasmowej.

Poniżej wartości przerwy energetycznej nie stwierdzono gwałtownych wzrostów współczynnika absorpcji, a powyżej wartości przerwy energetycznej wzrost współczynnika absorpcji zachodzi eksponencjalnie. Wskazuje to na to, że występują tu międzypasmowe przejścia proste (rys.24).

Powstanie nowych związków chemicznych w wyniku interkalacji potwierdzają również badania strukturalne, które wykazały utworzenie po interkalacji struktury o nowej grupie przestrzennej t.j. P622.

W wyniku interkalacji wyraźnie wzrasta wartość przewodnictwa właściwego powstałych interkalatów. Wzrost ten zależy od wartości pierwszej energii jonizacji interkalującego atomu. Atomy pierwiastków o pierwszej energii jonizacji niższej powodują większy wzrost przewodnictwa właściwego, niż atomy o energii jonizacji wyższej. Spośród badanych pierwiastków największy wzrost przewodnictwa właściwego powoduje interkalacja indem, a najmniejszy talem, dla wszystkich badanych interkalatów (tab.7,8). Czysty *p*- $\text{WS}_2$  w postaci polikrystalicznej cienkiej warstwy, w temperaturze pokojowej posiada przewodnictwo właściwe równe  $0,02 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a po interkalacji indem powstały *p*- $\text{In}_x\text{WS}_2$ ,  $x=0,5$  uzyskuje przewodnictwo właściwe  $0,25 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Większy wzrost przewodnictwa właściwego niż



w przypadku siarczków, występuje przy interkalacji selenków. Przewodnictwo właściwe  $p$ - $\text{MoSe}_2$  wynosi  $1,84 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , a otrzymanego po interkalacji  $p$ - $\text{In}_x\text{MoSe}_2$ ,  $x=0,5$ ,  $5,53 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Przerwa energetyczna dla  $p$ - $\text{MoS}_2$  wynosząca  $0,97 \text{ eV}$ , po interkalacji ulega nieznacznemu zmniejszeniu. Energia aktywacji poziomów domieszkowych powstałych interkalatów wynosi  $0,09 \pm 0,1 \text{ eV}$ . Czysty  $p$ - $\text{MoSe}_2$  posiada przerwę energetyczną  $1,23 \text{ eV}$ , jego interkalaty  $1,06 \pm 1,10 \text{ eV}$ , a energia aktywacji poziomów domieszkowych  $0,06 \text{ eV}$ . Podobnym zmianom po interkalacji, ulega  $\text{WS}_2$  i  $\text{WSe}_2$  (tab.7).

Polikrystaliczne cienkie warstwy związków chemicznych  $\text{M}_x\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $\text{M}_x\text{WS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ,  $x=0,5$  charakteryzują się biernością chemiczną. Interkalowane disiarczki molibdenu nie ulegają istotnym przemianom w powietrzu do temperatury około  $720 \text{ K}$ , a interkalowane diselenki wolframu do  $760 \text{ K}$ . Nie rozpuszczają się w wodzie, zasadach, kwasach nieutleniających, rozpuszczalnikach organicznych na zimno i na gorąco. Nieco trwalszymi termicznie są disiarczki i diselenki wolframu niż molibdenu.

Wszystkie otrzymane w pracy związki są półprzewodnikami wykazującymi wyraźną fotoaktywność. Badając fotoaktywność metodą elektrochemiczną, przy naświetlaniu światłem o natężeniu napromieniowania świetlnego  $80 \text{ mW/cm}^2$ , uzyskano fotoprądy o natężeniu  $12 \pm 20 \text{ mA/cm}^2$  dla interkalowanych disiarczków i diselenków molibdenu i  $19 \text{--} 30 \text{ mA/cm}^2$  dla interkalowanych disiarczków i diselenków wolframu. Związki macierzyste;  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$  i  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  również są również fotoaktywne, ale generują znacznie mniejsze fotoprądy niż ich interkalaty (rys.26). Większe fotoprądy uzyskać można stosując interkalowane disiarczki i diselenki wolframu niż molibdenu. Spośród atomów interkalujących największy wzrost fotoprądów powoduje ind, a najmniejszy tal (tab.8, rys.26).

Wartość wytworzonego fotoprądu zależy od długości fali świetlnej użytej do oświetlenia fotogniwa. Największe fotoprądy dla interkalowanych siarczków molibdenu, uzyskuje się po naświetleniu falą świetlną o długości  $490 \pm 680 \text{ nm}$  a dla selenków  $550 \pm 800 \text{ nm}$ . Badane związki wolframu generują największe fotoprądy po naświetleniu falą świetlną o długości  $460 \pm 670 \text{ nm}$  w przypadku siarczków i  $580 \pm 760 \text{ nm}$  w przypadku selenków. Interkalacja powoduje przesunięcie maksimum generowanych wartości fotoprądu w kierunku fal dłuższych. Disiarczki i diselenki wolframu wykorzystują szerszy zakres długości fal świetlnych do konwersji energii promieniowania świetlnego, niż disiarczki i diselenki molibdenu (rys.27). **Właściwości elektrofizyczne, chemiczne oraz wymiary otrzymanych związków interkalowanych w postaci polikrystalicznych cienkich warstw, stwarzają możliwości zastosowania ich jako półprzewodniki bazowe w stałych cienkowarstwowych ogniach fotowoltaicznych oraz ogniach fotoelektrochemicznych z ciekłym elektrolitem.** Zbudowane stałe cienkowarstwowe fotoogniwo

heterozłączowe  $n$ -CdS/ $p$ -In<sub>x</sub>MoSe<sub>2</sub>,  $x=0,5$  przetwarza energię świetlną w energię elektryczną z 10,39 % wydajnością. W fotoogniwie tym na skutek powstałego na złączu  $p$ - $n$  efektu fotowoltaicznego, energia promieniowania słonecznego zamienia się w energię elektryczną w sposób czysto elektronowy, bez przemian chemicznych.

Ogniwo fotoelektrochemiczne wykonane z zastosowaniem  $p$ -In<sub>x</sub>WS<sub>2</sub>,  $x=0,5$  w postaci polikrystalicznej cienkiej warstwy jako fotoelektrody, ciekłym elektrolitem KI/I<sub>2</sub> i przeciwelektrodą okienną In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn również w postaci polikrystalicznej cienkiej warstwy, przetwarza energię promieniowania świetlnego z 11,49 % wydajnością. Podczas oświetlania tego fotoogniwa prąd elektryczny wytwarzany jest w wyniku generacji par elektron-dziura w półprzewodniku oraz reakcji redox zachodzących w elektrolicie.

Omawiane wyżej, dwa różne pod względem występującego złącza i budowy fotoogniwa posiadają zbliżone wartości podstawowych parametrów elektrycznych. Ich wydajność przemiany energii słonecznej w energię elektryczną przekracza 10%, co w przypadku ogniw słonecznych jest wydajnością dużą. Ogniwo fotoelektrochemiczne w tym zestawieniu uzyskuje nieco większą sprawność niż fotoogniwo heterozłączowe  $p$ - $n$ . Ogniwa fotoelektrochemiczne ze względu na ciekły elektrolit i związane z tym trudności techniczne, nie cieszą się takim zainteresowaniem, jak fotoogniwa zbudowane wyłącznie z ciał stałych. Fotoelektrochemiczne ogniwa z ciekłym elektrolitem w odróżnieniu od ogniw stałych, cechuje prostota wykonania. Zanurzając półprzewodnikową fotoelektrodę w ciekłym roztworze elektrolitu, natychmiast uzyskuje się złącze półprzewodnik-elektrolit rozdzielające generowane światłem pary elektron-dziura. Nie ma potrzeby wykonania precyzyjnego złącza  $p$ - $n$ . Jest więcej możliwości efektywnego stosowania różnych materiałów półprzewodnikowych na fotoelektrody, niezależnie od ich struktury i kształtu. W przypadku zniszczenia lub zużycia bardzo łatwa jest wymiana każdego elementu takiego fotoogniwa. Wymienione zalety ogniw fotoelektrochemicznych z ciekłym elektrolitem wskazują, że fotoogniwa te, obok fotoogniw wykonanych wyłącznie z ciał stałych, mogą również stać się powszechnie stosowanymi.

Praca ta jest wynikiem wnikliwych studiów literaturowych, rozważań teoretycznych i wszechstronnych badań doświadczalnych. Otrzymano nowe półprzewodnikowe związki chemiczne, będące interkalatami disiarczków i diselenków molibdenu oraz wolframu w postaci polikrystalicznych cienkich warstw. Przedstawiono nową metodę interkalacji, wykorzystującą reakcje utlenienia i redukcji, zachodzące w fazie stałej. Przedstawiono mechanizm tego procesu interkalacji. Zbadano wszechstronnie właściwości otrzymanych interkalowanych związków. Badając właściwości elektryczne zastosowano statystyczne metody badań do określenia liczebności

powtórzeń pomiarów oraz sporządzenia matematycznego modelu obiektu badań. Działania te pozwoliły na znaczne rozszerzenie wiedzy na temat interkalacji  $\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  oraz poznanie właściwości otrzymanych interkalatów. Umożliwiło to otrzymywanie nowych materiałów półprzewodnikowych, o określonych właściwościach oraz ich aplikację.

**15. LITERATURA**

- [1] A.F.Wells: *Strukturalna chemia nieorganiczna*. WN-T W-wa, 669, 1993.
- [2] W.Rüdorff: *Angew. Chem.* 71, 127, 1959.
- [3] W.Rüdorff: *Chimia.* 19. 489, 1965.
- [4] M.S.Whittingham: *Prog. Solid. St. Chem.*, 12, 41, 1978.
- [5] M.S.Whittingham: *Intercalation Chemistry.*, New York 1982.
- [6] C.R.Cabrera, H.D.Abrona, S.Simko, R.W.Murray: *Solar Energy Materials*, 15, 277, 1987.
- [7] J.Molenda, C. Delmas, P. Hagemuller: *Solid State Ionics.* 9, 10, 431, 1983.
- [8] J.Molenda, C.Delmas, P.Dordor, A.Stokłosa: *Solid State Ionics.* 12, 473, 1989.
- [9] J.Molenda: *Phys. Stat. Sol. b*, 122, 591, 1984.
- [10] C.Ramos, A.Lerf, S.Saibene, T.Butz: *Solid State Ionics.* 31, 177, 1988.
- [11] H.Tributsch: *Solid State Ionics.* 9, 10, 41, 1983.
- [12] J.Grabarczyk, W.Jakubowski: *Postępy Fizyki.* 36, 5, 415, 1985.
- [13] R.Brec, D.M.Schleich: *Ann. Chim.* 3, 347, 1978.
- [14] C.Sourisseau, P.Forgiert: *J. Solid State Chem.* 49, 134, 1983.
- [15] A.Le Mehaute, G.Ouvrard, R.Brec, J.Rouxel: *Mat. Res. Bull.* 12, 1191, 1977.
- [16] A.H.Tompson, M.S.Whittingham: *Mat. Res. Bull.* 12, 741, 1977.
- [17] Y.Mathey, R.Clement, C.Sourisseau, G.Lucazeau: *Inorg. Chem.* 19, 2773, 1980.
- [18] R.Clement: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 647, 1980.
- [19] R.Clement: *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6998, 1981.
- [20] R.H.Bube: *Solar Cells.* 23, 1, 1988.
- [21] P.J.S.Foot, B.A.Nevett: *Solid State Ionics.* 8, 169, 1983.
- [22] P.J.S.Foot, N.G.Shaker: *Mat. Res. Bull.* 18, 173, 1983.
- [23] W.Gulbiński: *Praca doktorska. Inst. Fiz. Molekularnej PAN Poznań.* 1986.
- [24] S.Otani, M.Shimada, F.Kanamura, M.Koizumi: *Inorg. Chem.* 19, 1249, 1980.
- [25] W.Rüdorff, K.Stegemann: *Z. anorg. all. Chem.* 251, 376, 1943.
- [26] Z.Cybulski, W.Sienicki: *Pol. J.Chem.* 52, 643, 1978.
- [27] R.Shollhorn, A.Weiss: *Z. Naturforsch.* 28b, 71, 1973.
- [28] R.Shollhorn, A.Lerf: *J. Less Common Met.* 42, 89, 1975.
- [29] W.Sienicki: *Materiały III Środ. Konf. Chem. PAN Poznań.* 119, 1983.
- [30] W.Sienicki: *Materials Science.* XIX, 1-4, 5, 1993/95.
- [31] W.Sienicki, W.Skubała: *Mat. Zjazdu Nauk. PTCh i SITPCh Łódź.* B, 227, 1988.
- [32] M.Danot, J.Rouxel, O.Gorochoy: *Mat. Res. Bull.* 9, 1383, 1974.
- [33] F.J.Diswalvo, G.W.Hull, H.H.Schwartz, J.M.Voorhoeve, J.V.Waszczak: *J. Chem. Phys.* 59, 1922, 1973.

- [34] I.Samars, J.P.Guesdon, M.Tsakiri, C.Julien, M.Balkanski: Solid State Ionics. 28-30, 1506, 1988.
- [35] G.R.Carlow, P.Joensen, R.F.Frindt: Surface Decoration of Ag-TiS<sub>2</sub>. 6th Intercalation Symposium on Intercalation Compounds ISIC6 France. 1991.
- [36] Ch.A.Wert, R.M.Thomson: Fizyka ciała stałego. PWN W-wa. 249, 1974.
- [37] S.Szarras: Budowa ciała stałego. WN-T W-wa, 143, 1974.
- [38] F.R.Gamble, T.H.Geballe: Treatise on Solid State Chemistry, Ed.N.B.Hannay, Plenum Press, New York. 3, 125, 1976.
- [39] J.H.W. Wit: J. Solid State Chemistry. 8, 142, 1973.
- [40] F.Lévy: Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures. University of Cambridge, UK. 1986.
- [41] B.E.Brown: Acta Cryst. 20, 268, 1966.
- [42] W.L.Kalilman: Nonorg. Mater. 11, 1950, 1975.
- [43] W.Y.Liang i in.: Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter. by D. Reidel Publishing Comp. 459, 1984.
- [44] A.A.Balchin: Growth and Crystal Characteristics of dichalkogenides having layer structures. D.Reidel Publishing Company, Holand/USA. 2, 1986.
- [45] C.R.Cabrera, H.D.Arbona: J. Electrochem Soc. 135, 6, 1436, 1988.
- [46] J.Bichon, M.Danot, J.Rouxel: Compt. Rend. 2760, 1283, 1973.
- [47] R.O.Carlson: J. Phys. Chem. Solids. 13, 65, 29, 1960.
- [48] M.S.Whittingham: J. Elektrochem. Soc. 123, 315, 1976.
- [49] M.S.Whittingham: Electrochim. Acta. 20, 575, 1975.
- [50] C.Fouassier, C.Delmas, P.Hagenmuller: Mat. Res. Bull. 10, 443, 1975.
- [51] C.Delmas, J.J.Braconnier, C.Fouassier, P.Hagenmuller: Solid State Ionics. 3/4, 165, 1981.
- [52] J.Dereń, J.Haber, R.Pampuch: Chemia ciała stałego. PWN W-wa 294, 1977.
- [53] S.K.Srivastava, B.N.Avasthi, S.Basu: J.Scientific and Industrial Research. 41, 656, 1982.
- [54] R.Bell, R.E.Herfert: J. Am. Chem. Soc. 79, 3351, 1957.
- [55] L.A.Arutyuyan, E.Kh.Khursudya: Geochimiya. 6, 650, 1966.
- [56] S.K.Srivastava, B.N.Avasthi: J. Mater. Sci. 20, 3081, 1985.
- [57] M.S.Silverman: Inorg Chem. 6, 1063, 1967.
- [58] R.Fivoz, E.Mooser: Phys. Rev. 163, 743, 1967.
- [59] W.K.Hofmann: J. Crystal Growth. 76, 93, 1986.
- [60] W.K.Hofmann, R.Konenkamp, T.H.Schwarzlose, M.Kunst, H.Tributsch, H.J.Lewerenz: Melt Grown Layered Crystals; Comparison Optoelectronic Properties. Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie. Weinheim. 1986.
- [61] M.Genut, R.Margulis, R.Tenne, G.Hodes: Thin Solid Films. 219, 30, 1992.
- [62] N.Imanishi, K.Kanamura, Z.Takehara: J.Electrochem.Soc. 139, 8, 2082, 1992.

- [63] T.Penkala: Zarys krystalografii. PWN W-wa 223, 1983.
- [64] H.Yamada, Y.Ueda: J. Physical Soc. of Japan. 68, 8, 2735, 1999.
- [65] E.Deramond, J.M.Savariault, J.Galy: Acta Crystallogr. C50, 164, 1994.
- [66] P.Ganal, M.Evain, R.Brec, T.Butz: Successive CDW-Phase Transitions Driven by Hydrated Sodium Intercalation into 1T-TaS<sub>2</sub>. 6th Int. Symp. Intercalation Compounds. France 1991.
- [67] M.Inoue, H.P.Hughes, A.D.Yoffe: Advances in Physics, 38, 5, 565, 1989.
- [68] M.Inoue, M.Koyano, H.Negishi, M.Sasaki: 3d Transition Metal Intercalation into TiS<sub>2</sub> Layered Crystal. ISIC 6. France 1991.
- [69] M.Inoue, H.Negishi: J. Physical Chemistry. 90, 235, 1986.
- [70] Y.Itoh, H.Suematsu: Stability of Two-Dimensional Intercalated Structure in K<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>. ISIC 6. France 1991.
- [71] K.Motizuki, N.Suzuki: Electronic Structures and Bonding Nature of Intercalation Compounds of 1T- TiS<sub>2</sub>. ISIC 6. France 1991.
- [72] V.A.Nalimova, V.V.Avdeev, K.N.Semenenko: New Alkali Metal-Graphite Intercalation Compounds at High Pressures . ISIC 6. France 1991.
- [73] H.Negiski, S.Ohara, Y.Takata, T.Yokoyama, M.Taniguchi, M.Inoue: Study of Local Structures in Intercalation Compounds M<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, M=(Mn,Fe,Co,Ni). ISIC 6. France 1991.
- [74] W.Olberding, T.Butz, A.Lerf, J.O.Besenhard: Electronic Phase in InTaS<sub>2</sub>. ISIC 6. France 1991.
- [75] H.I.Starnberg, P.O.Nilsson: Photoemission Study of the Ti 3d Electron Pockets in Self Intercalated TiS<sub>2</sub>. ISIC 6. France 1991.
- [76] K.Suzuki, T.Enoki: Synthesis, Structure and Physical Properties of Incommensurate Layered Compounds (RES)<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>. ISIC. France 1991.
- [77] O.Z.Zhou, J.E.Fischer, K.S.Liang: Pressure-Induced Stage and Polytype Transitions in M<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> (M=Ag,Li). ISIC. France 1991.
- [78] J.Szarawara, J.Skrzypek, A.Gawdzik: Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych. WN-T W-wa 1991.
- [79] S.Sieniutycz: Optymalizacja w inżynierii procesowej. WN-T W-wa 1991.
- [80] Z.Cybulski, W.Sienicki: Materiały Elektroniczne. 1, 21, 49, 1978.
- [81] W.Sienicki: Phys. Stat. Sol. a 103, 103, 1987.
- [82] J.Dobrowolski: Zeszyty Naukowe P.G. 89, 561, 1966.
- [83] B.D.Cullity: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. PWN W-wa 205, 1964.
- [84] J.Jeleńkowski, K.Wesołowski: Ćwiczenia z rentgenowskiej analizy strukturalnej. PWN W-wa 85, 1971.
- [85] D.Senczyk: Laboratorium z rentgenografii strukturalnej. Politechnika Poznańska. 201, 1982.
- [86] K.Yvon, W.Jeitschko, E.Parthé: J. Appl. Cryst. 10, 73, 1977.



- [87] K.Yvon, W.Jeitschko, E.Parthé: LAZY-PULVERIX. A Programme to Calculate Theoretical X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns. Lab. de Crist. aux Rayons-x Universite de Geneve. 1977.
- [88] R.S.Evans: Einführung in die Kristallchemie. Walter de Gruyter. Berlin-New York. 142, 1976.
- [89] Z.Cybulski, J.Strzelecka: Zeszyty Naukowe ATR, Chemia i Technologia Chemiczna. Bydgoszcz 10, 5, 1991.
- [90] Z.Cybulski, J.Strzelecka: Materiały Zjazdu PTCh i SITPCh. Sekcja I-II, Szczecin 1990.
- [91] H.Schmalzried: Reakcje w stanie stałym. PWN W-wa 1978.
- [92] D.Schultze: Termiczna analiza różnicowa. PWN W-wa 1974.
- [93] R.Noufi, V.Ramanathan, R.J.Matson: Solar Cells. 24, 11, 1988.
- [94] A.Oleś: Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego, WN-T W-wa 1983.
- [95] A.Mika: Fotochemiczna konwersja energii. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1994.
- [96] P.Suppan: Chemia i światło. PWN W-wa 1997.
- [97] K.Pigoń, Z.Ruziewicz: Chemia Fizyczna. PWN W-wa 130, 454, 1980.
- [98] E.Friedrich: Z.Physik. 31, 813, 1925 i 34, 637, 1925.
- [99] W.Sienicki: Nowe tiosiarczki wolframu z metalami trzeciej grupy. Praca doktorska. Wydział Technologii Chem. Politechniki Szczecińskiej 1979.
- [100] W.Sienicki: Phys. Stat. Sol. a 106, 157, 1988.
- [101] W.Sienicki: Pol. Journ. Chem. 66, 1139, 1992.
- [102] W.Sienicki: Materiały Elektroniczne. 2,74,13, 1991.
- [103] H.Matsumoto, K.Kuribajashi, H.Huda, Y.Komatsu, A.Nakano, S.Ikegami: Solar Cells. 11,367, 1984.
- [104] H.Matsumoto, H.Uda, Y.Komatsu, A.Nakano, S.Ikegami. Jpn. J. Appl. Phys. 21, 103, 1982.
- [105] M.Prudenziati, B.Morten: Sensor and Actuators. 10, 65, 1986.
- [106] T.Hryniewicz, W.Sienicki: Materials Chemistry and Physics. 44, 211, 1996.
- [107] W.Sienicki: Materiały Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh. Sekcja I-II. Szczecin 44, 1990.
- [108] J.D.Lee: Związki Chemia Nieorganiczna. PWN W-wa 105, 1994.
- [109] R.C.Bource: J. Electrochem. Soc. 109, 11, 142, 1962.
- [110] N.F.Kowtoniuk, J.A.Koncewoj: Pomiary parametrów materiałów półprzewodnikowych. PWN W-wa 77, 227, 1973.
- [111] J.Tauc: Zjawiska fotoelektryczne i termoelektryczne w półprzewodnikach. PWN W-wa 142, 1966.
- [112] J.Molenda, S.Mrowec, A.Stokłosa: Półprzewodnikowe własności siarczku żelazowego. PAN Oddz. w Krakowie. Ceramika 34. 1984.
- [113] Vic Barnet: Elementy teorii pobierania prób. PWN W-wa 56, 1982.
- [114] Z.Polański: Planowanie doświadczeń w technice. PWN W-wa 9, 1984.

- [115] K.Mańczak: Technika planowania eksperymentu. WN-T W-wa 1976.
- [116] K.Mańczak: Metody identyfikacji wielowymiarowych obiektów sterowania. WN-T W-wa 1979.
- [117] W. Sienicki: Statistical methods of investigation on the electrical properties of molybdenum disulphide intercalates. Materials Chemistry and Physics. 72, 347, 2001.
- [118] S. Siekierski: Chemia pierwiastków. SNŚ W-wa 45, 1998.
- [119] J.I.Pankove: Zjawiska optyczne w półprzewodnikach. WN-T W-wa 43, 50, 1974.
- [120] W.K.Hofmann, H.J.Lewerenz: Solar Energy Materials. 17, 369, 1988.
- [121] W. Sienicki: Materials Chemistry and Physics. 68, 119, 2001.
- [122] W.Sienicki: Półprzewodnikowe właściwości interkalowanych siarczków molibdenu. VII Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa. ELTE 2000 Polanica Zdrój. ME 37, 2000.
- [123] W.Sienicki: Interkalowane selenki wolframu jako materiały półprzewodnikowe. VI Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE '97. Krynica 307, 1997.
- [124] W.Sienicki: Otrzymywanie i właściwości dwusiarczku wolframu interkalowanego kadmem. Materiały Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh. Gdańsk S-4, P-8, 1997.
- [125] L.L.Kazmerski: Renewable & Sustainable Energy Reviews.1, 1/2, 71, 1997.
- [126] W.Smolec: Promieniowanie słoneczne – obiecującym źródłem energii.
- [127] Z.Werner: Postępy Fizyki. 32, 4, 1981.  
Zakład Fizyki Ciała Stałego. PAN Zabrze. Problemy 1987.
- [128] Ju.P.Masłowicz, W.K.Subaszijewa: Poluprowodnikowe Preobrazowateli Energii Izluczenij. Moskwa 1959.
- [129] D.M.Chapin, C.S.Fullerand, G.L.Pearson: J. Appl. Phys. 25, 676, 1954.
- [130] T.Pisarkiewicz: Alternatywne materiały w technologii ogniw słonecznych. VII Konferencja Naukowa, Technologia Elektronowa ELTE 2000. Polanica Zdrój 2000.
- [131] Z.M.Jarzębski: Energia słoneczna. Konwersja fotowoltaiczna. PWN W-wa 1990.
- [132] J.Cieślak: Półprzewodnikowe elementy optoelektryczne. MON. W-wa 168, 1981.
- [133] F.A.Schirland: A.R.L. Tech. Report 60 (Harshaw Chemical Co). 1962.
- [134] R.W.Birkmire, B.E.Mc Candless, W.N.Shafarman: Solar Cells, 23, 115, 1988.
- [135] S.Ikegami: Solar Cells, 23, 89, 1988.
- [136] J.Jordan, S.Albrigt: Solar Sells, 23, 107, 1988.
- [137] W.E.Devaney, R.A.Mickelsen, W.S.Chen: Proc. 18 th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. Las Vegas, 1733, 1985.
- [138] D.Hanemand, J.W.Chu, A.Hafiz: Solar Energy Materials, 18, 171, 1989.

- [139] J.Tuttle, D.Albin, J.Goral, C.Kennedy, R.Noufri: *Solar Cells*, 24,67, 1988.
- [140] M.Ch.Lux-Steiner, R.Spah, M.Obergfell, E.Bucher, H.W.Schock, H.Dimmler, W.H.Bloss: *Technical Dides of the International PVSEC-1*, Kobe, Japan 1984.
- [141] V.Meyers: *Solar Cells*, 23, 59, 1988.
- [142] M.Basol: *Solar Cells*, 23, 69, 1988.
- [143] E.W.Williams: *Gold Bulletin*, 3,13, 1980.
- [144] G.H.Hewig, W.H.Bloss: *Thin Solid Films*, 45, 1, 1977.
- [145] W.H.Blass, J.Kimmerle, F.Pfisterrer, H.W.Schock: 17 th IEEE Photovoltaic Specialist's Conf. Kissimmee, New York 715, 1984.
- [146] W.S.Chen, J.M.Stewart, B.J.Stanbery, W.E.Devaney, R.A.Mickelsen: 19 th IEEE Photovoltaic Specialist's Conf. New Orleans, LA, IEEE, New York, 1446, 1987.
- [147] W.E.Devaney, R.A.Mickelsen, W.S.Chen, B.J.Stanbery, Y.R.Hsiao, J.M.Steward, A.Rothwart: Cadmium sulphide/copper ternary heterojunction cell research. 5 th Quarter Technical Progress Report SERI contract ZL-4-04068-1, 1986.
- [148] R.A.Mickelsen, W.S.Chen: Development of thin film  $\text{CuInSe}_2$  solar cells. Proc. 7 th Conf. On Ternary and Multinary Compounds. Materials Research Society, Pittsburgh, 1987.
- [149] J.M.Stewart: *Solar Cells*, 19,237, 1987.
- [150] W.E.Devaney, R.A.Mickelsen: *Solar Cells*, 24, 19, 46, 1988.
- [151] J.M.Stewart, W.S.Chen, W.E.Devaney, R.A.Mickelsen: 7 th Int. Conf. On Ternary and Multinary Compounds. Materials Research Society, Pittsburgh, 1987.
- [152] R.Späh, U.Elrod, M.Lux-Steiner, E.Bucher, S.Wagner: *Appl. Phys. Lett.* 43, 1, 79, 1983.
- [153] R.Späh, M.Lux-Steiner, E.Bucher, S.Wagner: *Appl. Phys. Lett.* 45, 744, 1984.
- [154] W.Sienicki, T.Hryniewicz: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 43,67, 1996.
- [155] W.Sienicki *Materiały Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh*. Warszawa M-2, P-21, 1994.
- [156] W.Sienicki: *Materiały Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh*. Białystok, 189, 1992.
- [157] W.Sienicki: *Materiały XLII Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh* Rzeszów 147, 1999.
- [158] W.Sienicki: *Materiały XLI Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh*. Wrocław 165, 1998.
- [159] M.E.Calixto, R.N.Bhattacharya, P.J.Sebastian, A.M.Fernandez, S.A.Gamboa, R.N.Noufi: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 55, 23, 1998.

- [160] T.Ueda, M.Mohri, S.Goth, H.Kakinuma, M.Kakiyama: Solar Energy Materials and Solar Cells. 50, 197, 1998.
- [161] H.Hahn, G.Frank, W.Klinger, A.D.Meyer, G.Störger: Z. Anorg. Allg. Chem. Band 271, 153, 1953.
- [162] H.Hahn, G.Frank: Z. Anorg. Allg. Chem. Band 269, 227, 1952.
- [163] K.Henseler, W.Hess: Strom wechsel. Bild der Wissenschaft. 7, 82, 2000.
- [164] J.R.Akridge, S.D.Jones, H.Vourlis: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 135, 571, 1989.
- [165] J.R.Akridge, H.Vourlish: Solid State Ionics. 28-30, 841, 1988.
- [166] D.Cahen, Y.W.Chen, R.Noufi, R.K.Ahrenkiel, R.Marson, M.Tomkiewicz, W.Shen. Solar Cells. 16, 529, 1986.
- [167] D.Hanemand: Solid State and Materials Science. 4, 377, 1988.
- [168] S.Menezes: Appl. Phys. Lett. 45, 148, 1984.
- [169] D.Caken, Y.W.Chen: Appl. Phys. Lett. 45, 746, 1984.
- [170] D.Haneman, J.Szot: Appl. Phys. Lett. 46, 778, 1985.
- [171] H.J.Lewerenz, E.R.Kotz: J. Appl. Phys. 60, 1430, 1986.
- [172] S.Menezes: Sol. Cells. 16, 155, 1986.
- [173] R.A.Mickelsen, W.S.Chen: Polycrystalline thin film CuInSe<sub>2</sub> solar cells. Proc. 16 th IEEE Conf. Photovoltaic Specialists. IEEE, New York, 781, 1982.
- [174] G.Razzini, L.Bicelli, B.Scrosati, L.Zanotti: J. Electrochem. Soc. 133, 351, 1986.
- [175] J.Szot, J.Haneman: J. Appl. Phys. 59, 2249, 1986.
- [176] C.Guillén, M.A.Martinez, J.Herrero, M.T.Gutiérrez: Solar Energy Materials and Solar Cells. 58, 219, 1999.
- [177] D.Braunger, D.Hariskos, T.Walter, H.W.Schock: Solar Energy Materials and Solar Cells. 40, 97, 1996.
- [178] Ch.J.Brabec, N.S.Sariciftci: Polymeric Photovoltaic Devices. Materials Today. 3, 2, 2000.
- [179] R.Memming: Photoelectrochemical Utilization of Solar Energy. Photochemistry and Photophysics. II, CRC Press. Inc. 143, 1990.
- [180] E.Bucher: Appl. Phys. 17, 1, 1978.
- [181] L.Kazmerski: Introdution to Photovoltaics, Materiale and Technology. Solar Materials Science. Academic Press. USA 489, 1980.
- [182] W.Trzebiatowski: Chemia nieorganiczna. PWN W-wa 443, 532, 1965.
- [183] F.Fan, D.C.Bookbinder, R.Dominey: J.Amer. Chem. Soc. 102, 11, 3683, 1980.

## INTERCALATED MOLYBDENUM AND TUNGSTEN DISULPHIDES AND DISELENIDES

### *Abstract*

The work is concerned with the use of intercalation for preparation new chemical compounds with predetermined electro-physical properties designed for application to electronic equipment. An intercalation method based on the *red-ox* chemical reactions has been worked out. Intercalated chemical compounds;  $M_x\text{MoS}_2(\text{Se}_2)$ ,  $M_x\text{WS}_2(\text{Se}_2)$  in the form of polycrystalline thin films, where  $M=\text{Ga,In,Tl}$ ,  $x=0.5$  were obtained by intercalation of laminar molybdenum and tungsten disulphides and diselenides.

Characteristics of intercalation processes for compounds having a laminar structure and an intercalation method are presented.

Optimum process conditions for preparation of intercalated molybdenum and tungsten disulphides and diselenides in the form of polycrystalline thin films were laid down.

Chemical properties of intercalates were determined. Investigations on the crystalline structure to determine the crystallographic system, the space group, structure and the lattice constant for the unit cell, and changes affecting the lattice after intercalation were carried out by the X-ray diffraction method (Tab.1).

The overgrowth of crystals resulted in solid lamellar polycrystallites formed by successive layers deposited on their surfaces, the growth around the axis of screw dislocation and the growth caused by the presence of mixed dislocations of screw-edge type are presented (Figs 19-21).

The electrical properties were tested with the use of statistical methods to determine the number of repeated measurements. The mathematical model for investigations on the specific conductivity as a function of temperature has been worked out.

The relationship of specific gravity versus temperature (Fig.23), the value of the energy gap, the activation energy of doping levels, the type of electric-current majority carriers (Tab.7) were determined. The semiconducting character of test compounds with an acceptor type conductance has been revealed.

The character of electron transitions of the energy band structure was determined optically.

It has been pointed out that the intercalation provides a peculiar way of interference in materials properties, different from typical doping.

It was found that the relationship of specific conductivity and photocurrent generated by intercalates were in good agreement with the ionization energy of intercalating atoms (Tab.8).

Photoelectrical studies on the semiconductors obtained revealed their photoactivity on exposure to the photons (Fig.26).

The semiconductive intercalates obtained in the form of polycrystalline thin films were used as photo-electrodes to build photovoltaic cells.

The  $n$ -CdS/ $p$ -In<sub>x</sub>MoSe<sub>2</sub> thin-film solid photoelement (Fig.30) and the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn /KI/I<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O/ $p$ -In<sub>x</sub>WS<sub>2</sub>,  $x=0.5$  photoelement with liquid electrolyte (Fig.31) were built.

The current-voltage characteristics for these photoelements were plotted, and the fundamental electric parameters and the conversion ratio of solar-radiation energy to electric energy were determined. The principle of operation of these photoelements has been explained. The current achievements with regard to the solar cells have been presented.