

03,13

Низкотемпературный спрей-пиролиз пленок FeS₂, их электрические и оптические свойства

© И.Г. Орлецкий¹, П.Д. Марьянчук¹, Э.В. Майструк¹, М.Н. Солован¹, В.В. Брус^{1,2}

¹Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, Черновцы, Украина

²University of California, Santa Barbara, USA

E-mail: i.orletskyi@chnu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 30 июня 2015 г.)

Методом спрей-пиролиза водных растворов солей FeCl₃ · 6H₂O и (NH₂)₂CS при низких температурах 250 ≤ T_S ≤ 400 °C получены пленки FeS₂ с широким диапазоном значений удельного сопротивления 100 Ω · см ≤ ρ ≤ 800 kΩ · см, высокой адгезией к подложке и устойчивостью к воздействию агрессивных сред. Пленки FeS₂ обладают высоким коэффициентом пропускания T ≈ 60–70% и характеризуются резким краем пропускания. Установлена зависимость оптической ширины запрещенной зоны для прямых (E_g^{op} = 2.19–2.78 eV) и непрямых (E_g^{op} = 1.26–1.36 eV) оптических переходов от условий изготовления.

1. Введение

Дисульфид железа FeS₂ (пирит) является нетоксичным материалом и благодаря широкому распространению на Земле имеет перспективу стать недорогой альтернативой для создания высокоэффективных солнечных элементов. Этому способствует как его экологичность, так и близкие к оптимальным для эффективного преобразования энергии излучения оптические свойства: энергия запрещенной зоны 0.95 eV и коэффициент оптического поглощения больше 10⁵ см⁻¹ при энергии hν > 1.4 eV [1]. При изготовлении пленок железо и сера могут образовывать сульфиды с различным стехиометрическим составом и структурой, что отражается на свойствах материала. С учетом сложной зонной структуры [2,3] получаются тонкие пленки FeS₂ с широким диапазоном собственного поглощения (от 1 до 3.8 eV) [4]. В зависимости от оптических свойств они могут находить применение в солнечных элементах как фотоактивный поглощающий слой [5] или как фронтальный полупрозрачный слой в гетероструктурах [6]. Среди способов изготовления тонких пленок полупроводников метод спрей-пиролиза привлекает внимание в связи с простой реализацией, высокой мобильностью условий нанесения слоев и отсутствием сложного технологического оборудования. При условии получения удовлетворительных по качеству материалов для фотопреобразователей этот метод может существенно снизить стоимость изготовления солнечных элементов. Тонкие пленки FeS₂ изготавливают с использованием метода спрей-пиролиза путем образования сульфида непосредственно после пиролиза [4,7,8] или с помощью пиролиза пленок оксида железа с последующей сульфуризацией [9]. Прямое получение методом спрей-пиролиза пленок FeS₂ преимущественно проводят при достаточно высоких температурах разложения солей-реагентов (~ 500 °C и больше). В на-

стоящей работе представлены результаты исследования электрических и оптических свойств тонких пленок FeS₂, полученных при низких температурах пиролиза: от 250 до 400 °C.

2. Эксперимент

Тонкие пленки FeS₂ толщиной до 0.6 μm получались методом спрей-пиролиза 0.1 M водных растворов солей трихлористого железа FeCl₃ · 6H₂O и тиомочевин (NH₂)₂CS. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода. Соотношение компонентов, которые образуют пленку, в растворе составляет [Fe]:[S] = 1:3. Температура пиролиза для получения образцов пленок на подложках стекла и ситалла составляла T_S = 250, 300, 350 и 400 °C. Подложки перед нанесением пленок обезжиривались в аммиачно-перекисном растворе H₂O₂:(NH₂)OH:H₂O, обрабатывались в растворе двуххромовокислого калия K₂Cr₂O₇ и промывались в бидистиллированной воде. Для исследования оптических свойств использовались образцы пленок, которые изготовлены на подложках стекла размером 18 × 18 mm. Для измерения электрических параметров готовились образцы на подложках ситалла. Контакты к пленкам формировались магнетронным напылением молибдена в универсальной вакуумной установке Leybold-Heraeus L560 [10]. Омичность контактов проверялась трехзондовым методом.

Измерения зависимости сопротивления от температуры проводились в интервале T = 20–150 °C. Поскольку в процессе измерения температурных зависимостей возможно изменение параметров пленки вследствие необратимых процессов [11], исследования проводились как при повышении температуры, так и при ее понижении. Электросопротивление высокоомных пленок измерялось мегаметром E6-17.

Толщина пленок измерялась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

Спектры пропускания тонких пленок получены с помощью спектрофотометра СФ-2000. Экспериментальные точки измерялись в области длин волн 200–1100 nm с шагом 1 nm.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Электрические свойства. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления ρ в диапазоне температур $20 < T < 150^\circ\text{C}$ для пленок FeS_2 , изготовленных при различных температурах спрей-пиролиза T_S , показана на рис. 1, *a–c*. Для подтверждения стабильности электрических свойств пленок при изменении температуры до 150°C измерения проводились в двух направлениях ее изменения (нагрев и охлаждение). Удельное сопротивление образцов пленок, полученных пиролизом при $T_S = 250$ и 300°C ($\rho \approx 100 \Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре), существенно ниже значения сопротивления в случае пиролиза при 350 и 400°C ($\rho \approx 200$ и $\approx 800 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ соответственно) (рис. 2). При более высоких температурах спрей-пиролиза растет количество вакансий серы в пленках FeS_2 из-за ее высокой летучести. В бинарных соединениях сульфидов подобные явления, как правило, сопровождаются увеличением концентрации электронов. В работе [9] наблюдался рост электрического сопротивления пленок FeS_2 при увеличении содержания серы в пленках электронного типа проводимости. Пленки FeS_2 , изготовленные при $T_S = 300^\circ\text{C}$, имеют слабо выраженный *p*-тип проводимости, но при более высоких температурах пиролиза растет количество вакансий серы приводит к компенсации дырочной проводимости и увеличению удельного сопротивления. Рассчитанная из зависимостей $\ln \sigma = f(10^3/T)$ (рис. 3) на основе соотношения для электропроводности $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ энергия активации проводимости пленок FeS_2 в области температур $20 < T < 70^\circ\text{C}$ составляет $E_a = 0.21 \text{ eV}$ при температуре пиролиза $T_S = 300^\circ\text{C}$ и возрастает до $E_a = 0.27$ и 0.36 eV при $T_S = 350$ и 400°C соответственно. Значительное влияние на величину энергии активации электропроводности в пленках FeS_2 оказывают зарядовые состояния на границах зерен [12]. При более высоких температурах пиролиза на границах зерен увеличивается концентрация атомов кислорода и серы, которые образуют положительно заряженные донорные состояния, что приводит к увеличению энергетических барьеров на границах зерен для основных носителей заряда.

3.2. Оптические свойства. На рис. 4 представлены спектры пропускания тонких пленок FeS_2 , полученных при различных температурах пиролиза ($250 \leq T_S \leq 400^\circ\text{C}$) из 0.1 M водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ при соотношении компонентов $[\text{Fe}]:[\text{S}] = 1:3$. Полученные пленки толщиной $d = 0.2\text{--}0.6 \mu\text{m}$ в области длин волн $\lambda > 0.6 \mu\text{m}$ име-

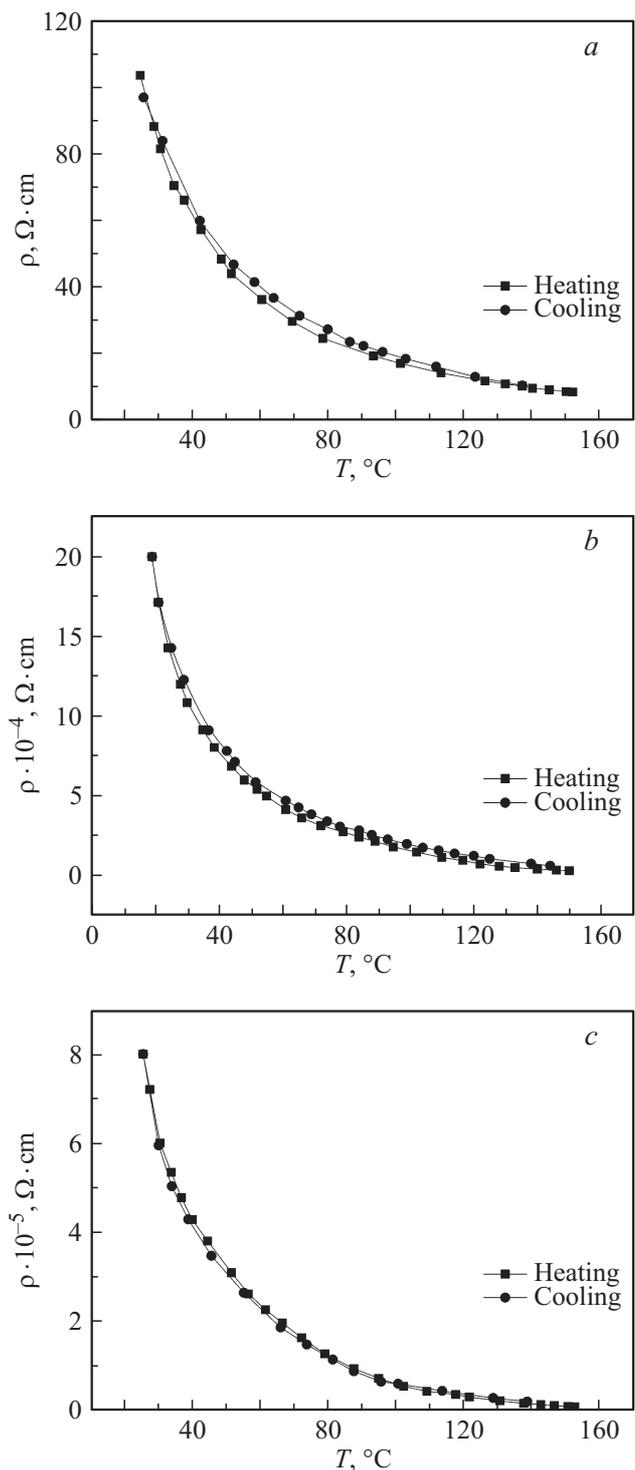


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления ρ пленок FeS_2 , изготовленных при различных температурах спрей-пиролиза $T_S = 300$ (*a*), 350 (*b*), 400°C (*c*).

ют высокий коэффициент пропускания $T \approx 60\text{--}70\%$ и характеризуются резким уменьшением пропускания в области края собственного поглощения света при $\lambda \approx 0.5 \mu\text{m}$, что может свидетельствовать о хорошем качестве пленок. Для пленок FeS_2 , изготовленных при

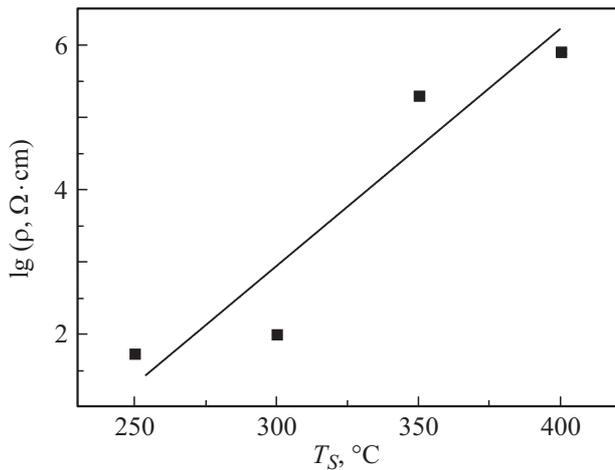


Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления пленок FeS₂ от температуры пиролиза T_S . Измерения проводились при комнатной температуре.

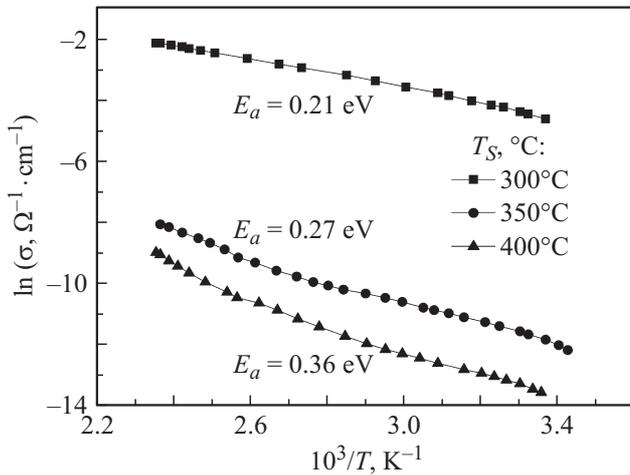


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности $\ln \sigma = f(10^3/T)$ пленок FeS₂, изготовленных при различных температурах спрей-пиролиза T_S .

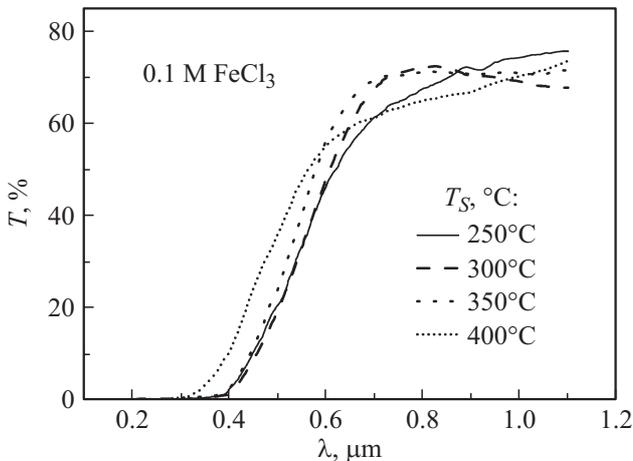


Рис. 4. Спектр пропускания тонких пленок FeS₂, изготовленных при различных температурах пиролиза ($250 \leq T_S \leq 400^\circ\text{C}$) с использованием 0.1 М водных растворов FeCl₃ · 6H₂O и (NH₂)₂CS при соотношении компонентов [Fe]:[S] = 1:3.

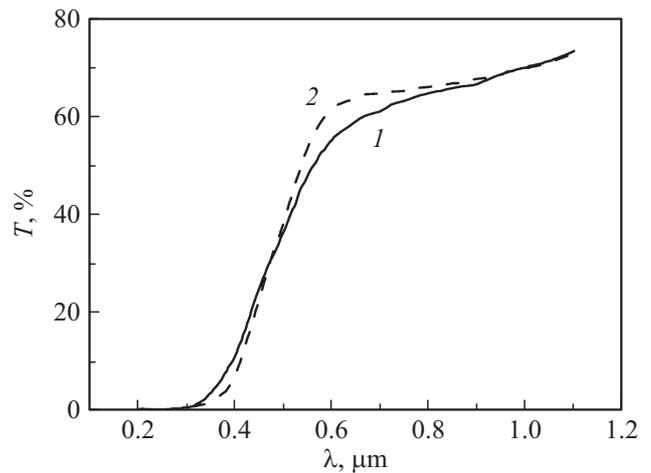


Рис. 5. Спектр пропускания тонких пленок FeS₂, изготовленных при температуре пиролиза $T_S = 400^\circ\text{C}$ с использованием солей FeCl₃ · 6H₂O и (NH₂)₂CS при соотношении компонентов [Fe]:[S] = 1:3 (1) и 1:18 (2).

более высоких температурах пиролиза ($T_S = 400^\circ\text{C}$), наблюдается смещение края собственного поглощения в коротковолновую область.

При применении метода спрей-пиролиза для изготовления пленок сульфидов металлов из-за высокой летучести серы и особенности образования химических смесей используют высокие концентрации ее солей ((NH₂)₂CS) в растворе для пиролиза [7]. Это влияет на процессы зародышеобразования и роста пленок и может изменять их физические свойства. На рис. 5 представлены спектры пропускания тонких пленок FeS₂, изготовленных при температуре пиролиза $T_S = 400^\circ\text{C}$ с использованием водных растворов FeCl₃ · 6H₂O (0.1 М) и (NH₂)₂CS (0.1 М) при соотношении компонентов [Fe]:[S] = 1:3 (кривая 1), а также водных растворов FeCl₃ · 6H₂O (0.1 М) и (NH₂)₂CS (0.6 М) при [Fe]:[S] = 1:18 (кривая 2). Для тонких пленок FeS₂, полученных при высокой концентрации серы, характерен более резкий край пропускания, что свидетельствует об их лучшем структурном совершенстве. Поскольку не зафиксировано заметного влияния повышенного содержания серы в растворе на электрические свойства пленок, изменение края спектра пропускания может быть связано с лучшей гомогенностью растворов со значительной концентрацией тиомочевины и отсутствием включений нерастворимых гидроксидных групп металлов, ухудшающих качество пленок.

Коэффициент пропускания T исследуемых образцов пленок FeS₂ соответствующей толщины d с показателем преломления n при отсутствии интерференции описывается формулой [13,14]

$$T = \frac{(1 - R)^2 [1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2]}{e^{ad} - R^2 e^{-ad}}. \quad (1)$$

С учетом соотношения между показателем преломления и коэффициентом экстинкции (k) $n^2 \gg k^2$ выполня-

Зависимость энергетических параметров пленок FeS₂ от температуры пиролиза T_S

Температура пиролиза, T _S , °C	Ширина запрещенной зоны (прямые переходы) E _g ^{оп} , eV	Ширина запрещенной зоны (непрямые переходы) E _g ^{'оп} , eV	Энергия фонона E _p , eV
250	2.19	1.26	0.14
300	2.41	1.37	0.21
350	2.68	1.36	0.19
400	2.78	1.26	0.34

ется условие $(\alpha\lambda/4\pi n) < 1$. Формула для коэффициента пропускания T приобретает вид

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-ad}}{1 - R^2 e^{-2ad}}. \quad (2)$$

Коэффициент поглощения можно рассчитать по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1 - R)^2}{4T^2} + R^2} \right]. \quad (3)$$

Использование выражения (3) для расчета α обусловлено отсутствием наблюдения интерференционной картины на спектральных зависимостях коэффициента пропускания пленок FeS₂, что дало возможность не учитывать интерференционные явления на границе раздела пленка–подложка. Коэффициент отражения пленок в исследуемой области спектра меняется от R = 15% при энергии hv > 2.5 eV до R = 25% при hv = 1 eV [8].

Данные оптических исследований анализировались на основе классических соотношений

$$\alpha = \frac{\alpha_0 (hv - E_g^{op})^n}{hv}, \quad (4)$$

где α₀ — константа, n — константа, которая зависит от типа оптического перехода. Для прямых переходов n = 1/2, для непрямых n = 2.

На рис. 6 показаны зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ для пленок FeS₂, полученных из 0.1 М водных растворов солей FeCl₃ · 6H₂O и (NH₂)₂CS при различных температурах спрей-пиролиза. Экстраполяцией прямолинейных участков до нулевого значения коэффициента поглощения получают значения оптической ширины запрещенной зоны E_g^{оп}. Наблюдается рост ширины запрещенной зоны тонких пленок пирита от E_g^{оп} = 2.19 eV при температуре пиролиза T_S = 250 °C до E_g^{оп} = 2.78 eV при T_S = 400 °C.

Присутствие непрямых переходов в пленках FeS₂ подтверждалось анализом соотношения для коэффициента поглощения с участием фононов

$$\alpha = \frac{\alpha'_0 (hv - E_g^{'оп} \pm E_p)^n}{hv}, \quad (5)$$

где n = 2; знак „минус“ соответствует фоновой эмиссии, знак „плюс“ — для фоновому поглощению; α'₀ —

константа; E_g^{'оп} — оптическая ширина запрещенной зоны, отвечающая непрямым переходам; E_p — энергия фонона, который участвует в переходе.

На рис. 7 показаны зависимости $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$ для пленок FeS₂, изготовленных при различных температурах спрей-пиролиза. Данные зависимости имеют по два прямолинейных участка: один в высокоэнергетической

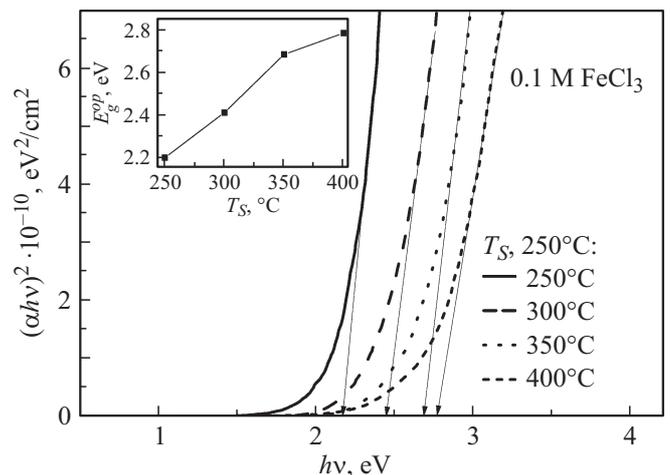


Рис. 6. Зависимость $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ для пленок FeS₂ и E_g^{оп} (на вставке) от температуры пиролиза T_S.

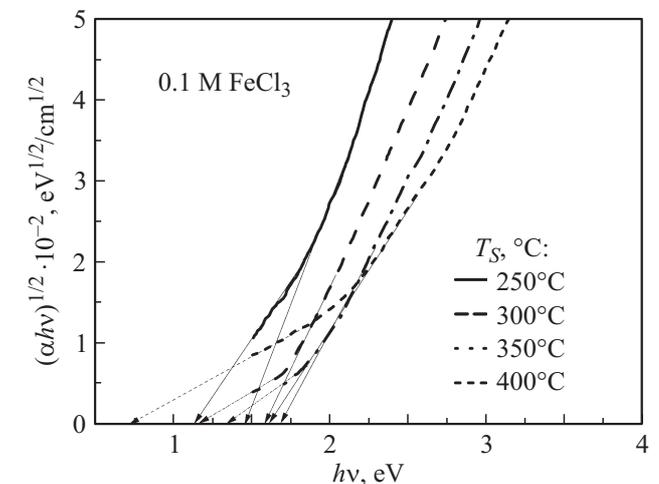


Рис. 7. Зависимость $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$ для пленок FeS₂ от температуры пиролиза T_S.

области, другой при более низких энергиях. Экстраполяция высокоэнергетических линейных участков на ось энергий дает значение $E_g^{\text{op}} + E_p$, экстраполяция при меньших энергиях определяет величину $E_g^{\text{op}} - E_p$. Данные о зависимости оптической ширины запрещенной зоны E_g^{op} для прямых и E_g^{op} для непрямых оптических переходов, а также энергии фонона E_p от температуры пиролиза T_S пленок FeS₂ представлены в таблице.

Энергия прямых и непрямых оптических переходов с эмиссией или поглощением фонона связана со строением энергетических зон пирита FeS₂ [2,3]. Наибольшая плотность состояний для носителей заряда в валентной зоне пирита соответствует значениям энергии оптических переходов, близким к 2.6, 1.44 и 1.13 eV [8]. Значение энергии оптических переходов в исследованных пленках пирита FeS₂, полученных методом спрей-пиролиза, зависит от температуры пиролиза и находится в пределах 2.19–2.78 eV для прямых переходов, 1.4–1.6 eV для переходов с излучением фонона, 0.92–1.17 eV для переходов с поглощением фонона, что хорошо согласуется с [8].

4. Заключение

Методом спрей-пиролиза 0.1 М водных растворов FeCl₃ · 6H₂O и (NH₂)₂CS при соотношении компонентов [Fe]:[S] = 1:3 и температурах пиролиза $250 \leq T_S \leq 400^\circ\text{C}$ получены пленки FeS₂ толщиной $d \approx 0.2\text{--}0.6 \mu\text{m}$ с широким диапазоном значений удельного сопротивления (от $\rho \approx 100 \Omega \cdot \text{cm}$ до $\approx 800 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}$). Пленки обладают высокой адгезией к подложкам и устойчивостью к воздействию агрессивных сред. В области длин волн $\lambda > 0.6 \mu\text{m}$ пленки FeS₂ обладают высоким коэффициентом пропускания $T \approx 60\text{--}70\%$ и характеризуются резким краем пропускания в области собственного поглощения света. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок зависит от условий получения и для прямых оптических переходов находится в диапазоне $E_g^{\text{op}} = 2.19\text{--}2.78 \text{ eV}$. Непрямые оптические переходы ($E_g^{\text{op}} = 1.26\text{--}1.36 \text{ eV}$) происходят с участием фононов. Полученные в низкотемпературном режиме пиролиза пленки FeS₂ могут быть использованы как фронтальный слой солнечных элементов на основе гетеропереходов.

Список литературы

- [1] B. Rezig, H. Dahman, M. Kenzari. *Renewable Energy* **2**, 125 (1992).
- [2] J. Hu, Y. Zhang, M. Law, R. Wu. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13 216 (2012)
- [3] P. Xiao, X.-L. Fan, L. M. Liu, W.-M. Lau. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 24 466 (2014).
- [4] A.K. Abass, Z.A. Ahmed, R.E. Tahir. *Phys. Status Solisi A* **97**, 243 (1986).
- [5] P.P. Altermatt, T. Kiesewetter, K. Ellmer, H. Tributsch. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **71**, 181 (2002).
- [6] S. Middy, A. Layek, A. Dey, P.P. Ray. *J. Mater. Sci. Technol.* **30**, 770 (2014).
- [7] A.K. Ratui, L. Ndjeli, K. Rabah. *Renewable Energy* **11**, 191 (1997).
- [8] A.K. Abass, Z.A. Ahmed, R.M. Samuel. *Phys. Status Solidi A* **120**, 247 (1990).
- [9] D.Y. Wan, Y.T. Wang, B.Y. Wang, C.X. Ma, H. Sun, L. Wei. *Cryst. Growth* **253**, 230 (2003).
- [10] В.В. Брус, М.Н. Солован, Э.В. Майструк, И.П. Козьярский, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяницкий, J. Rappich. *ФТТ* **56**, 1886 (2014).
- [11] М.Н. Солован, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук, Т.Т. Ковалюк, J. Rappich, M. Gluba. *ФТТ* **55**, 2123 (2013).
- [12] B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, B. Bessaïis, H. Ezzaouia. *Mater. Charact.* **54**, 431 (2005).
- [13] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников*. Наука, М. (1977). 366 с.
- [14] М.Н. Солован, В.В. Брус, Э.В. Майструк, П.Д. Марьянчук. *Неорган. материалы* **50**, 46 (2014).