

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ Cu_2S

©2016 С. В. Рябцев¹, А. Ю. Завражнов¹, С. С. Березин¹,
С. В. Родивиллов², С. Ю. Турищев¹, Э. П. Домашевская¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия

²Научно-исследовательский институт электронной техники, ул. Старых Большевиков, 5,
394033 Воронеж, Россия

e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Поступила в редакцию 24.10.2016 г.

Аннотация. Тонкие пленки Cu_2S толщиной ~200 нм на медной подложке были изготовлены при взаимодействии меди с водным раствором полисульфида калия. Определена оптимальная концентрация водного раствора полисульфида калия и время его взаимодействия с поверхностью медной фольги для получения хорошей адгезии пленки Cu_2S к медной подложке. Изучен фазовый состав, морфология, оптические и термоэлектрофизические свойства полученных пленок. Пленки Cu_2S имеют структуру орторомбической сингонии, полупроводниковый характер проводимости p -типа и ширину запрещенной зоны $E_g \sim 1.2$ эВ.

Ключевые слова: тонкие пленки, сульфид меди, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, оптические свойства, термоЭДС.

ВВЕДЕНИЕ

Cu_2S — вырожденный полупроводник p -типа с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 1—1.3$ эВ [1, 2] и со значительной долей ионной проводимости. При температуре выше 100 °С орторомбическая α -фаза переходит в гексагональную β -фазу. β -фаза обладает т. н. суперионной электропроводностью, которая определяется высокой подвижностью однозарядных ионов меди в структурно разупорядоченной кристаллической решетке халькогенида меди. Благодаря этому свойству Cu_2S может использоваться в конденсаторах большой емкости, в качестве ионопроводящих мембран, в перспективных устройствах памяти — мемристорах. Кроме того, пленочные полупроводниковые гетероструктуры на основе Cu_2S , например $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ или $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, являются эффективными преобразователями солнечного излучения.

Широко известны методы получения пленочных образцов Cu_2S с помощью пульверизации серосодержащих солей меди на подложку и последующей её термообработкой (спрей-пиролиз) или путем взаимодействия пленок меди с парами серы или сероводорода [1—4] при температурах 300 °С и выше. Однако для создания гибких или рулонных

солнечных элементов (СЭ) на полимерных подложках необходимы методы, позволяющие создавать полупроводниковые слои при низких температурах. Некоторые из таких методов описаны в литературе. Например, с помощью плазмохимического синтеза [5] были получены нанокристаллические пленки сульфидов различных металлов, в том числе Cu_2S . Также известен химический метод, основанный на прямом взаимодействии меди с водным раствором полисульфидов щелочных металлов [6], но его применение для получения тонкопленочных образцов Cu_2S , и, в частности, для солнечных элементов, мы не обнаружили в доступной нам литературе.

При синтезе сульфида меди (I) возможно образование различных кристаллических модификаций, устойчивых при обычной температуре. Они отличаются концентрацией вакансий в подрешетке меди: орторомбический халькозин $\text{Cu}_2\text{S} — \text{Cu}_{1.98}\text{S}$; моноклинный джулеит $\text{Cu}_2\text{S} — \text{Cu}_{1.98}\text{S}$; гексагональный сульфид меди $\text{Cu}_{1.97}\text{S} — \text{Cu}_{1.95}\text{S}$; кубический или псевдокубический дегинит $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ [1, 2].

Обратим внимание, что солнечные элементы на основе сульфида меди имеют максимальный КПД в случае использования орторомбической модификации $\text{Cu}_2\text{S} — \text{халькозина}$ [4].

Целью работы является получение тонкопленочных образцов Cu_2S , пригодных для изготовления гибких СЭ, установление микроструктуры и свойств синтезированных образцов.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Известно [6], что металлическая медь подвергается сульфидизации при ее контакте с водными растворами полисульфидов щелочных металлов. Именно такое взаимодействие мы выбрали в качестве основы для получения тонкопленочных образцов Cu_2S , и, в частности, для солнечных элементов. Заметим, что в доступной нам литературе мы не обнаружили использования такого подхода. Пленочные образцы Cu_2S были получены путем взаимодействия меди с водным раствором полисульфида калия, который был приготовлен растворением 5 граммов твердой щелочи КОН марки ХЧ в 50 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавлялось 10 г порошкообразной серы. Смесь отстаивалась в течение суток до получения прозрачного раствора желто-оранжевого цвета. Сера, оставшаяся после реакции в избытке, отделялась от раствора декантацией. Согласно [6], полученный таким образом раствор представляет собой смесь полисульфидов K_2S_x ($2 \leq x \leq 9$) и тиосульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которые образовались в ходе щелочного диспропорционирования серы:



Медь в виде фольги или тонкой пластины предварительно очищалась от естественных окислов и органических загрязнений в концентрированной азотной кислоте, промывалась в дистиллированной воде. Для формирования пленки подготовленный таким образом образец меди погружался в находящийся при комнатной температуре полисульфидный раствор на 20 с, после чего снова промывался в дистиллированной воде. В результате на поверхности меди был получен плотный слой темно-серого цвета.

Для получения пленок Cu_2S необходимой толщины, плотности и для повышения адгезии пленок к подложке были проведены эксперименты с различными концентрациями водного раствора полисульфида калия и временами экспозиции медной фольги в этом растворе. Экспериментально установлено, что необходимые параметры пленки достигаются при разбавлении приготовленного концентрированного раствора в дистиллированной воде в соотношении 1 : 5. Оптимальное время экспозиции меди в этом растворе 10—100 с. Уве-

личение времени экспозиции приводит к образованию рыхлого и легко отделяющегося от подложки слоя сульфида меди.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и субструктура пленки Cu_2S

Полученный слой имел хорошую адгезию к поверхности меди, что подтверждалось сохранением её целостности, наблюдаемой в оптический микроскоп, при неоднократном сгибании фольги. Радиус изгиба фольги при этом составлял 10—20 мм.

Рентгенофазовый анализ образцов был проведен на дифрактометре PANalytical (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$). На рис. 1 приведена штрих-диаграмма PDF карточки орторомбической модификации (Cu_2S -orthorhombic, PDF card 00-023-0961) [7], на которую наложена экспериментально полученная дифрактограмма пленочного образца. Как и ожидалось, рефлексы с наибольшей интенсивностью принадлежат медной подложке (Cu -cubic, PDF card 01-070-3038). Оставшиеся рефлексы показывают хорошее совпадение со штрих-диаграммой орторомбической фазы Cu_2S из базы данных PDF [7]. Согласно этим данным, полученный слой имеет модификацию халькозина, а небольшой систематический сдвиг рефлексов в сравнении с данными [7] может быть объяснен деформацией кристаллической решетки при смещении нестехиометрического состава образца относительно «идеальной» стехиометрии Cu_2S , (такая деформация характерна для многих немоллекулярных твердых фаз).

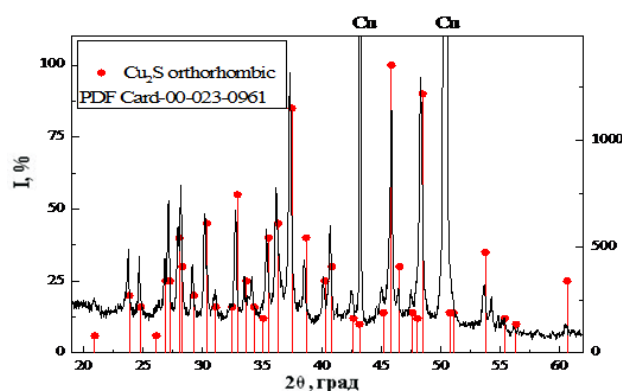
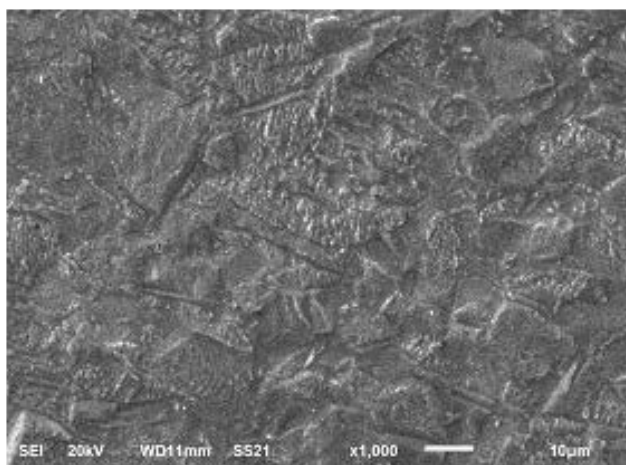


Рис. 1. Дифрактограмма слоя Cu_2S , полученного на поверхности меди

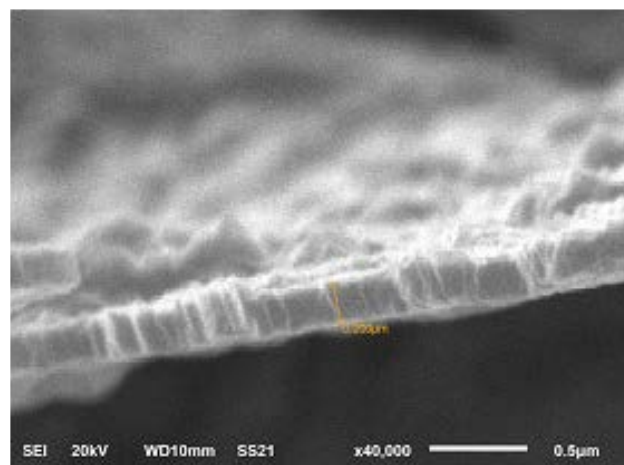
На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности и поперечного сечения пленки Cu_2S , которые были получены на растровом электронном микроскопе (РЕМ) Jeol 6610. Микрофотографии

свидетельствуют о сплошном характере пленки и отсутствии видимой пористости. Пленка образована микрокристаллами, имеющие размеры 10—20 мкм (рис. 2а). Толщина пленки Cu₂S, полученной при 20 секундной выдержке меди в растворе полисульфида (1 : 5), составляет 200 нм (рис. 2б). Наблюдается хорошая адгезия Cu₂S к поверхности меди, что следует из описанного выше эксперимента по сгибанию гетероструктуры «медная фольга — покрытие Cu₂S». Для отделения пленки от

подложки (рис. 2б) необходимо более жесткое механическое воздействие, например, разрезание образца ножницами. Точно определить толщину слоя Cu₂S без её отделения от подложки не удалось, так как изображение границы раздела пленка-подложка имеет слабый контраст при исследовании методом РЭМ. Возможно, это связано с относительно плавным переходом между фазами медь — сульфид, что также может указывать на хорошие адгезионные свойства пленки.



а)



б)

Рис. 2. Микрофотографии пленки Cu₂S:

а — поверхность пленки Cu₂S на медной подложке; б — поперечное сечение отделенной от подложки пленки Cu₂S

Оптические свойства пленок Cu₂S

Оптические характеристики пленки были исследованы на ИК-Фурье спектрометре МРА (Bruker Optik) в режиме диффузного отражения. Вместо коэффициента поглощения была использована функция Кубелки—Мунка:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R,$$

где R — коэффициент диффузного отражения, как это описано в ряде работ [8—11]. Расчет ширины запрещенной зоны полупроводника производился графическим методом Таука (Tauc plot method). На графике $(F(R) \cdot hv)^2 - hv$ (рис. 3) выявлен наиболее крутой участок, где экспериментальные точки удовлетворяют линейной зависимости. Экстраполяция этого участка на ось абсцисс дает значение ширины запрещенной зоны полупроводника. Рассчитанное таким образом значение $E_g = 1.18$ эВ — находится в согласии с литературными данными [1—4].

Тип проводимости пленок Cu₂S был определен методом термозонда. Для этих исследований на шлифованную подложку из поликора (Al₂O₃) магнетронным распылением был нанесен слой

меди толщиной ~100 нм. Далее медь обрабатывалась в растворе полисульфида калия по методике, описанной выше. На рис. 4 представлена термоЭДС пленки Cu₂S в диапазоне температур 20—180 °С.

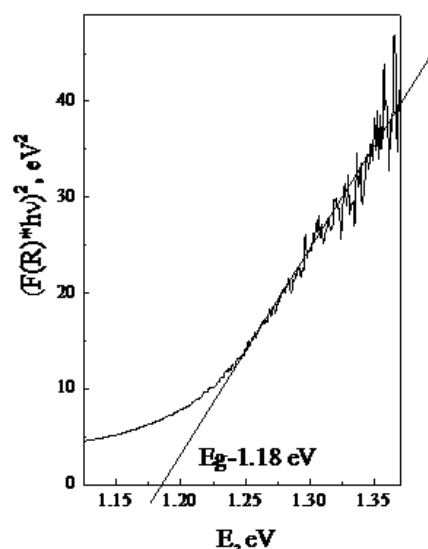


Рис. 3. Спектр диффузного отражения Cu₂S и графический расчет ширины запрещенной зоны

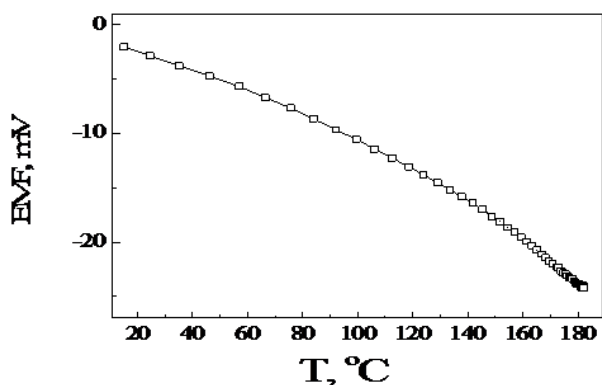


Рис. 4. ТермоЭДС пленки Cu_2S

Отрицательный потенциал термозонда свидетельствует о *p*-типе электропроводности Cu_2S , что соответствует литературным данным [1—4]. Дырочная проводимость сульфида меди обусловлена наличием вакансий в подрешетке меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тонкие пленки Cu_2S получены путем взаимодействия водного раствора полисульфида калия с поверхностью медной фольги при комнатной температуре. Проведена оптимизация условий синтеза (концентрации раствора и времени экспозиции меди в растворе) для получения плотных пленок толщиной порядка нескольких сотен нанометров с хорошей адгезией к медной подложке. Пленки Cu_2S имеют структуру орторомбической сингонии, полупроводниковый характер проводимости *p*-типа и ширину запрещенной зоны $E_g \sim 1.2$ эВ. Полученные пленки Cu_2S могут быть использованы для изготовления гибких солнечных элементов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта 15-52-61017 Египет_а, а также Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, Проекты № 1606, 757, Задание № 3.1868.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savelli M., Bougnot J. *Solar Energy Conversion. Problems of the $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ Cell*. Springer-Verlag, 1979, pp. 213—256.
2. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Чижевская С. Н. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука, 1975, с. 220.
3. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. *Сульфиды*. М.: Металлургия, 1972, с. 304.
4. Чопра К., Дас С. *Тонкопленочные солнечные элементы*. М.: Мир, 1986. с. 438.
5. Бадалян А. М., Белый В. И., Гельфонд Н. В. и др. // *Журнал структурной химии*, 2002, т. 43, № 4, с. 605—628
6. Некрасов Б. В. *Основы общей химии*. М.: Химия, 1973, т. 1, с. 656.
7. Smith D. K., Jenkins R. // *J. of Research of National Institute of Standards and Technology*, 1996, vol. 101, pp. 3—20.
8. Lopez R., Gomez R. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, vol. 61, pp. 1—7.
9. Morales A. E., Mora E. S. // *Pal. Rev. Mex. Fis. S.*, 2007, vol. 53, pp. 18—22.
10. Liao L., Zhang Q., Su Z., Zhao Z., Wang Y., Li Y., Lu X., Wei D., Feng G., Yu Q., Cai X., Zhao J., Ren Z., Fang H., Robles-Hernandez F., Baldelli S., Bao J. // *Nature Nanotechnology*, 2014, vol. 9, pp. 69—73.
11. Murphy A. B. // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, vol. 91, pp. 1326—1337.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE FILM SAMPLE Cu_2S

© 2016 S. V. Ryabtsev¹, A. Yu. Zavrazhnov¹, S. S. Berezin¹, S. V. Rodivilov², S. Yu. Turishchev¹, E. P. Domashevskaya¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394018 Voronezh, Russia

²Research Institute of Electronic Technology, 5 Staryh Bol'shevnikov St., 394033 Voronezh, Russia
e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Received 24.10.2016

Abstract. Cu_2S thin films with thickness of about 200 nm on the copper substrate were prepared with copper reacting with the aqueous solution of potassium polysulfide. The optimal concentration of the aqueous solution of potassium polysulfide and its time of interaction with the surface of the copper foil to achieve good adhesion to the copper film Cu_2S substrate were determined.

The phase composition, morphology, optical and thermoelectric properties of the films were investigated. Cu₂S films have the structure of the orthorhombic crystal system, *p*-type semiconductor conductivity and width of the gap $E_g \sim 1.2$ eV.

Keywords: thin films, copper sulfide, X-ray diffraction, electron microscopy, optical properties, thermoelectric power.

REFERENCES

1. Savelli M., Bougnot J. *Solar Energy Conversion. Problems of the Cu₂S/CdS Cell*. Springer-Verlag, 1979, pp. 213—256. DOI: 10.1007/3—540—09224—2_6.
2. Abrikosov N. Kh., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Skudnova E. V., Chizhevskaya S. N. *Poluprovodnikovye khal'kogenidy i splavy na ikh osnove*. Moscow, Nauka Publ., 1975, p. 220.
3. Samsonov G. V., Drozdova S. V. *Sul'fidy*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, p. 304.
4. Chopra K., Das S. *Tonkoplennochnye solnechnye elementy*. Moscow, Mir Publ., 1986. p. 438.
5. Badalyan A. M., Belyi V. I., Gel'fond N.V. i dr. *Zhurnal strukturnoi khimii*, 2002, vol. no. 4, pp. 605—628.
6. Nekrasov B. V. *Osnovy obshchei khimii*. Moscow, Khimiya Publ., 1973, vol. 1, p. 656.
7. Smith D. K., Jenkins R. *J. of Research of National Institute of Standards and Technology*, 1996, 101, pp. 3—20. DOI: 10.6028/jres.101.0277
8. Lopez R., Gomez R. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, vol. 61, pp. 1—7. DOI: 10.1007/s10971—011—2582—9
9. Morales A. E., Mora E. S. *Pal. Rev. Mex. Fis. S.*, 2007, vol. 53, pp. 18—22.
10. [10] Liao L., Zhang Q., Su Z., Zhao Z., Wang Y., Li Y., Lu X., Wei D., Feng G., Yu Q., Cai X., Zhao J., Ren Z., Fang H., Robles-Hernandez F., Baldelli S., Bao J. *Nature Nanotechnology*, 2014, vol. 9, pp. 69—73. DOI: 10.1038/nano.2013.272
11. Murphy A. B. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, vol. 91, pp. 1326—1337. DOI: 10.1016/j.solmat.2007.05.005

Рябцев Станислав Викторович — д. ф.-м. н., старший научный сотрудник совместной лаборатории ИОНХ РАН и кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, НИИФ ВГУ; тел.: +7 (951) 5609911, e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

Завражнов Александр Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (915) 431126, e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

Березин Сергей Сергеевич — ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (951) 5441533, e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Родивилов Сергей Владимирович — инженер-технолог, научно-исследовательский институт электронной техники; e-mail: rsv36@ya.ru

Турищев Сергей Юрьевич — д. ф.-м. н., доцент, с. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, главный научный сотрудник, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Ryabtsev Stanislav V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Head of the Joint Laboratory of IGIC RAS and the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(951) 5609911, e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

Zavrazhnov Alexander Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (915) 431126, e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

Berezin Sergey S. — Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (951) 5441533, e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Rodivilov Sergey V. — Technology Engineer, Research Institute of Electronic Technology; e-mail: rsv36@ya.ru

Turishchev Sergey Yu. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Senior Researcher of the Solid State Physics and Nanostructure Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, tsu@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Chief Researcher, Head of Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru