

Учреждение образования
«Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина»

**СОВРЕМЕННЫЕ НАУЧНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ И ВОПРОСЫ
ПРЕПОДАВАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ,
ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД
И АСТРОНОМИИ**

Сборник материалов
V Республиканской научно-практической конференции

Брест, 15–16 октября 2015 года

Брест
БрГУ имени А.С. Пушкина
2015

УДК 539.21(082)

Б.В. КОРЗУН, В.Р. СОБОЛЬ

Минск, БГПУ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ХАЙКОКИТА $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$

Введение и постановка задачи. Развитие солнечной энергетики требует промышленного освоения материалов с коэффициентом полезного преобразования от 15 % при обеспечении стабильности характеристик до 20 лет, что предусматривает дальнейшее изучение путей синтеза дешевых и технологично приемлемых материалов для этих целей. Исследование осуществляется по направлению интенсификации знаний и ресурсов фотопреобразования среди традиционно привлекаемых к этим задачам материалов, а также по линии поиска и тестирования свойств новых полупроводниковых соединений. На сегодняшний день базовые материалы, включая кремний и теллурид кадмия, позволяют производить достаточно надежные солнечные преобразователи, однако к не совсем благоприятным показателям устройств на их основе относится достаточно высокая стоимость для одних и наличие токсичных элементов для других. Это стимулирует интерес к поиску новых полупроводников на основе многокомпонентных соединений, подразумевая, что при варьировании их химического состава и условий получения возможно воздействовать и на актуальные физические характеристики.

С позиций сказанного весьма привлекательны тройные соединения со структурой халькопирита CuFeS_2 и, соответственно, иные материалы, кристаллизующиеся в системе Cu-Fe-S , включая хайкоцит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ [1, с. 659; 2, с. 2106; 3, с. 13; 4, с. 510; 5, с. 433]. Преимущества обозначенной системы заключаются в достаточно большом коэффициенте поглощения света при ширине запрещенной зоны, отвечающей максимуму спектральной плотности излучения Солнца. Изучение этого класса соединений, начавшееся в середине 70-х годов, продолжается в настоящее время достаточно интенсивно.

В работе представлены некоторые результаты по исследованию оптических свойств пленочных структур на основе хайкокиита, включая аспекты их адаптации к решению проблем солнечной энергетики.

Результаты исследования и обсуждение. Для синтеза тонкопленочных структур хайкокиита был использован так называемый метод вспышки, при котором напыляемое вещество дискретно подается на танталовый испаритель с температурой, значительно превышающей температуру плавления синтезируемой структуры. Для порционной подачи материала приме-

нено устройство, представляющее собой неподвижно закрепленную емкость с исходным составом и отдельный механизм ее встряхивания на основе электромагнитного реле и прикрепленного к якорю реле толкателя, ударяющего по контейнеру [6, с. 1]. В момент срабатывания якорь реле опускается на катушку, рывком втягивая за собой толкатель, который ударяет по контейнеру. Для напыления тонких пленок $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ применен исходный состав, предварительно полученный методом кристаллизации, который после синтеза был преобразован в порошок с размером зерна (0,1–0,3) мкм. При массе поступавшей на нагреватель дискретной порции около 10 мг и температуре испарителя свыше 2000 °С на подложке из предметного стекла, отстоящей от испарителя на расстоянии (8–10) см, последовательно формировалась пленочная структура хайкопита, для которой микроструктура по данным атомно-силовой микроскопии отвечает кластерному характеру (диаметр отдельных зерен до сотен нанометров), со среднеквадратичным уровнем шероховатости около 60 нм и варьированием толщины пленки от 70 нм до 470 нм.

Исследование оптических свойств синтезированных пленочных структур проведено в видимой и ближней инфракрасной области (спектрофотометр Cary-500). Типичный спектр пропускания отображает выраженную фундаментальную полосу с максимальным уровнем прозрачности около 28 % в интервале длин волн (2400–2800) нм.

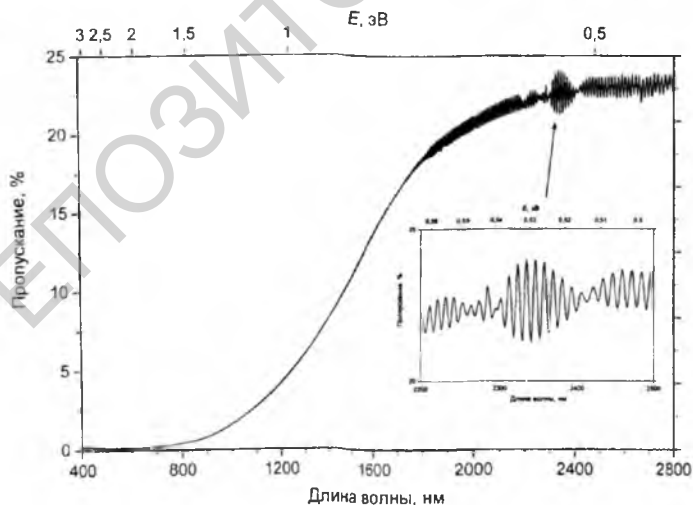


Рисунок 1 – Зависимость пропускания тонкой пленки хайкопита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ от длины волны

В области прозрачности пленочной структуры возникают осцилляции интенсивности в функции длины волны, которые имеют вид своеобразных биений наподобие результата сложения двух гармонических колебаний с близкими частотами. В данном случае усиление и уменьшение интенсивности с ростом длины волны определяется не временным, а пространственным фактором. Принимая во внимание толщины тонкой пленки $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$ (160 нм) и подложки из предметного стекла (150 мкм), можно заключить, что наблюдаемая картина обусловлена многолучевой интерференцией двухслойной структуры. Выражение для интенсивности прошедшего излучения возможно смоделировать с учетом конечности спектральной ширины входного канала прибора, которая приводит к осцилляции порционных вкладов для данной ширины регистрируемой спектральной линии (рисунок 2).

$$I = \sum_n 4 \frac{q_4^3}{q_1(N+1)} + \left(\left(\cos d_2 \cos d_3 (1 + q_4) - \sin d_2 \sin d_3 \left(\frac{q_3}{q_2} + \frac{q_2 q_4}{q_3} \right) \right)^2 + \left(\cos d_2 \sin d_3 \left(q_3 + \frac{q_1 q_4}{q_3} \right) + \sin d_2 \cos d_3 \left(q_2 + \frac{q_1 q_4}{q_2} \right) \right)^2 \right)$$

Здесь приняты обозначения: $d_i = \frac{2\pi h_i n_i}{\lambda + \frac{n\Delta}{N} - \frac{\Delta}{2}}$, $i = 2, 3$; $q_1 = \cos \vartheta_1$;

$$\vartheta_2 = a \sin \left(\frac{\sin \vartheta_1}{n_2} \right); \quad q_2 = \frac{\cos \vartheta_2}{n_2}; \quad \vartheta_3 = a \sin \left(\frac{n_2 \sin \vartheta_2}{n_3} \right); \quad q_3 = \frac{\cos \vartheta_3}{n_3};$$

$q_4 = q_1$; $q_1 = \cos \vartheta_1$; $\Delta = 80$ нм. $n_2 = 2.1$; $n_3 = 1.55$; $h_2 = 100$ мкм; $h_3 = 185$ мкм; ϑ_i – угол падения на границу раздела, i – номер среды по ходу луча.

На границе поглощения в области малых значений мнимой компоненты показателя преломления для исключения влияния интерференционных явлений при оценке коэффициента поглощения α было применено выражение [7, с. 456; 8, с. 368]

$$\alpha = \frac{1}{h} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right),$$

где h – толщина образца в сантиметрах, R и T – коэффициенты отражения и пропускания соответственно. Ввиду отсутствия данных по отражению $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$, при расчетах α использовали значение для близкого к хайкопиту по кристаллической структуре и химическому составу халькопирита CuFeS_2 , в среднем равное в исследуемом интервале энергий 0,42 [9, с. 123].

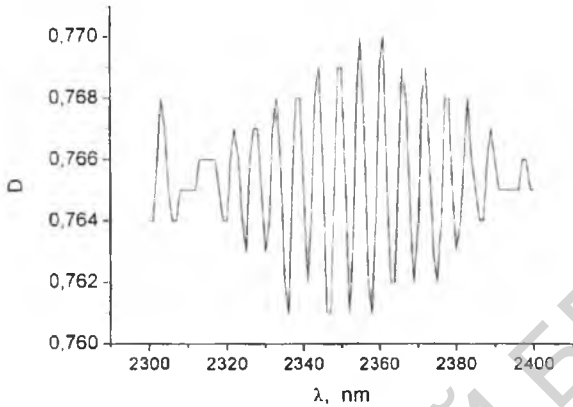


Рисунок 2 – Пропускание двухслойной структуры при характерных параметрах задачи

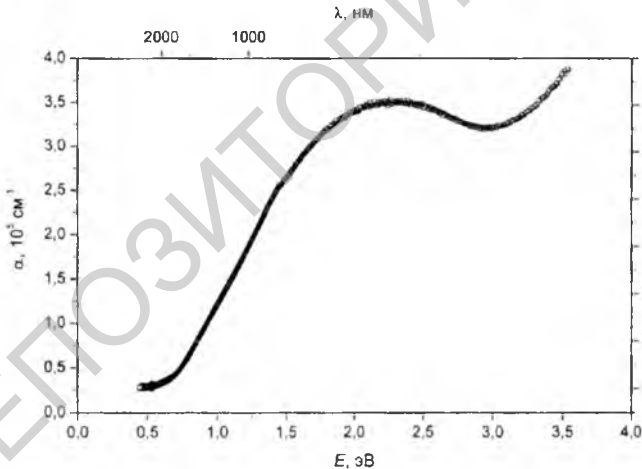


Рисунок 3 – Коэффициент поглощения α в функции энергии фотона для тонкой пленки $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$

На рисунке 3 представлена зависимость коэффициента поглощения, которая обращает на себя внимание большим значением в области малых энергий. Подобное наблюдается для многих полупроводниковых материалов и объясняется участием процессов разного характера. Если при энергиях, меньших ширины запрещенной зоны E_g на (0,01–0,02) эВ, проявляются «хвосты» состояний из-за непрямых межзонных переходов

с участием фононов, то при еще меньших энергиях проявляются переходы, вызываемые примесями, дефектами и структурными несовершенствами. Это указывает на структурное несовершенство тонких пленок $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ и возможную вариацию химического состава хайкокиита.

Таким образом, по результатам исследования пропускания тонких пленок $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ в интервале длин волн (400–2800) нм в целом выявлен характер зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона, проявляющийся в значительном поглощении при энергиях ниже ширины запрещенной зоны. Это указывает на возможное структурное несовершенство пленочной композиции и может быть интерпретировано некоторой вариацией по пространству компонент, входящих в материал, являющийся соединением переменного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cabri, L. J. Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite / L. J. Cabri, S. R. Hall // *American Mineralogist*. – 1972. – Vol. 57. – P. 689–708.
2. Rowland, J. F. Haycockite, $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, a superstructure in the chalcopyrite series / J. F. Rowland, S. R. Hall // *Acta Crystallographica* – 1975. – Vol. B 31. – P. 2105–2112.
3. Daltry, V. D. C. Mineralogy of South Africa: type mineral species and type mineral names / V. D. C. Daltry // *Handbook No. 15, Council for Geoscience*. – Geological Survey, Pretoria, South Africa, 1997. – 114 p.
4. Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350 °C and 300 °C / A. Sugaki [et al.] // *Economic Geology*. – 1975. – Vol. 70. – P. 806–823.
5. Tsujmura, T. A. New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800 °C; constraint of fractional crystallization of sulfide liquid / T. A. Tsujmura, A. Kitakaze // *N. Jb. Miner. Mh.* – 2004. – Vol. 10. – P. 433–444.
6. Галяс, А. И. Устройство порционной подачи порошка в установке вакуумного напыления пленок по методу вспышки / А. И. Галяс, Т. М. Ткаченко // Описание полезной модели к патенту, ВУ2901, дата публ.: 30.08.2006.
7. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
8. Уханов, Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов. – М.: Наука, 1977. – 368 с.
9. Oguchi, T. Optical Reflectivity Spectrum of a CuFeS_2 Single Crystal / T. Oguchi, K. Sato, T. Teranishi // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1980. – Vol. 48, № 1. – P. 123–128.
10. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ / Л. А. Косяченко [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2011. – Т. 45, № 10. – С. 1323–1330.