

03,13

Влияние температурной обработки на микроструктуру, электрические и оптические свойства тонких пленок SnS

© С.А. Башкиров^{1,2}, П.П. Гладышев¹, В.Ф. Гременок², В.А. Иванов²

¹Международный университет природы, общества и человека „Дубна“, Дубна, Россия

²НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению, Минск, Белоруссия

E-mail: bashkirov@physics.by

(Поступила в Редакцию 16 января 2014 г.)

Исследовано влияние температурной обработки на микроструктуру, электрические и оптические свойства пленок SnS, полученных методом „горячей стенки“. Установлено, что температурная обработка не приводит к образованию посторонних фаз в составе пленок. Средняя шероховатость пленок после температурной обработки увеличивается с 10 до 20 nm. Удельное сопротивление в результате температурной обработки уменьшается от значений порядка 230 до 100 $\Omega \cdot \text{cm}$ ($T = 300 \text{ K}$), температурный коэффициент термоэдса возрастает от 40 до 330 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. Ширина запрещенной зоны составляет 1.46 eV. Положение края поглощения не смещается после температурной обработки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

1. Введение

Моносulfид олова SnS — полупроводник $A^{IV}B^{VI}$ с высоким коэффициентом поглощения в видимой и ближней инфракрасной области спектра, применяющийся в фотодетекторах соответствующего спектрального диапазона. На протяжении последних лет активно ведутся работы по исследованию возможности применения SnS в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных солнечных элементах, что должно существенно снизить стоимость данных приборов и в перспективе сделать солнечную энергетику конкурентной на рынке энергоресурсов [1–6]. Открытой проблемой остается недостаточно высокий КПД фотопреобразования солнечных элементов на основе SnS. Максимальное достигнутое значение КПД для солнечных элементов на основе данного материала составляет 2.46% [7], что на порядок ниже теоретической оценки КПД для структур на основе SnS исходя из диаграмм Лоферски [8] (24%). Таким образом, актуальной задачей является дальнейшее увеличение эффективности солнечных элементов на основе SnS, для чего могут применяться различные модифицирующие воздействия на поглощающий слой SnS, в том числе его температурная обработка. Влияние температурной обработки на структуру и свойства пленок SnS существенно зависит как от метода получения пленок, так и от условий обработки. В ряде работ температурная обработка применялась для модификации свойств пленок SnS, полученных такими методами, как сульфидизация [9], химическое осаждение [10], термическое испарение [11].

Ранее мы сообщали о получении стехиометрических однофазных тонких пленок SnS с различными типами текстуры термическим вакуумным методом „горячей стенки“ [12–14]. В настоящей работе исследуется

влияние температурной обработки на микроструктуру, электрические и оптические свойства пленок SnS с текстурой [010], полученных на стеклянных подложках методом „горячей стенки“.

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки SnS получены методом „горячей стенки“ [15] путем испарения поликристаллического порошка SnS в нагретой трубке в вакууме при давлении $5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$, температуре стенок трубки 600°C , температуре подложек 330°C и расстоянии между испаряемым материалом и подложкой 12 см. Скорость роста пленки в таких условиях составляет в среднем 100 nm/min. Температурная обработка пленок проводилась в откачанных при давлении $5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ и запаянных ампулах в течение часа при температуре 400°C .

Кристаллическая структура и фазовый состав пленок исследовались методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра Siemens D-5000 на излучении CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с изменением 2θ в диапазоне от 10° до 100° с шагом 0.01° . Анализ фазового состава производился с использованием базы Joint Committee on Powder Diffraction Standard. Поверхность пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием многофункционального сканирующего атомно-силового микроскопа NT 206 в контактном режиме.

Температурный коэффициент термоэдса и тип проводимости пленок определены методом термозонда. Удельное сопротивление определялось методом Ван-дер-Пау.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены с использованием спектрометр „Nanofinder High End“, реализованного на основе конфокального микроскопа.

Данные о положении КР-рефлексов для кристаллов и пленок SnS

Мода	Положение рефлекса, cm^{-1}		
	Кристаллы SnS [17]	Пленки SnS	
		До термообработки	После термообработки
A_g	40	—	—
	95	97	95
	192	184	181
	218	221	218
B_{3g}	49	—	—
	164	155	142

Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния без анализа поляризации рассеянного излучения. Спектральное разрешение при использовании дифракционных решеток 600 и 1800 nm^{-1} было не хуже 3 и 1 cm^{-1} соответственно. Сигнал детектировался охлаждаемой ПЗС (CCD)-матрицей. Спектральная калибровка осуществлялась автоматически с помощью встроенной газоразрядной лампы. Спектры пропускания получены в диапазоне длин волн от 600 до 3000 nm с разрешением 1 nm с использованием спектрометра SPECORD PC 210 UV-VIS.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Микроструктура. Типичные рентгенограммы пленок SnS до и после температурной обработки представлены на рис. 1. Низкотемпературная фаза α -SnS имеет орторомбическую кристаллическую структуру B16 (структурный тип GeS, пр. гр. $Pbnm$) [14,16,17]. Согласно данным рентгеновской дифракции, пленки являются однофазными и характеризуются ярко выраженной преимущественной ориентацией в направлении $[010]$. Температурная обработка не приводит к образованию посторонних фаз. Влияние температурной обработки

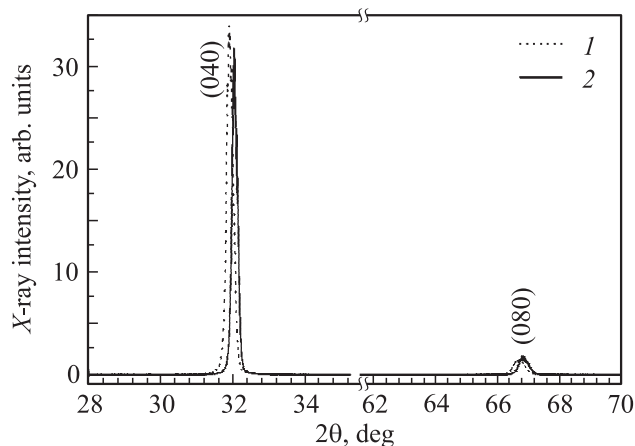


Рис. 1. Типичная рентгенограмма пленки SnS с текстурой $[010]$ до (1) и после (2) температурной обработки.

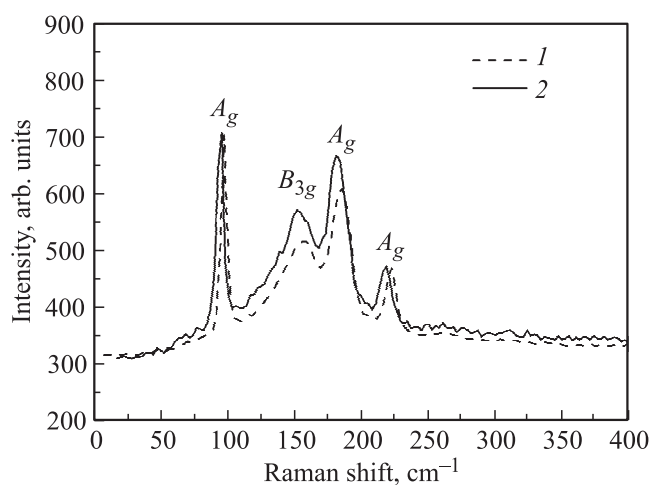


Рис. 2. Типичные спектры комбинационного рассеяния пленок SnS до (1) и после (2) температурной обработки.

на кристаллическую структуру пленок SnS проявляется в уменьшении параметра элементарной ячейки b со значения 11.210 \AA до обработки до значения 11.178 \AA после обработки, о чем свидетельствует сдвиг положения дифракционных рефлексов (040) и (080) в направлении увеличения угла дифракции на $0.12\text{--}0.13^\circ$. Уменьшение параметра решетки b у пленок после температурной обработки может объясняться снятием микронапряжений, возникающих в процессе роста пленки, а также удалением растворенной в SnS серы, адсорбированной при формировании пленок.

Однофазный состав пленок подтверждается также данными спектроскопии КР. На рис. 2 представлены типичные КР-спектры пленок SnS до и после температурной обработки. Согласно данным теоретико-группового анализа, орторомбическая структура SnS аналогично GeS характеризуется 24 колебательными модами, преобразующимися в центре зоны Бриллюэна как

$$\Gamma = 4A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 4B_{1u} + 2B_{2u} + 4B_{3u}, \quad (1)$$

из которых 21 мода соответствует оптическим фононам, в том числе две неактивные моды ($2A_u$), семь мод,

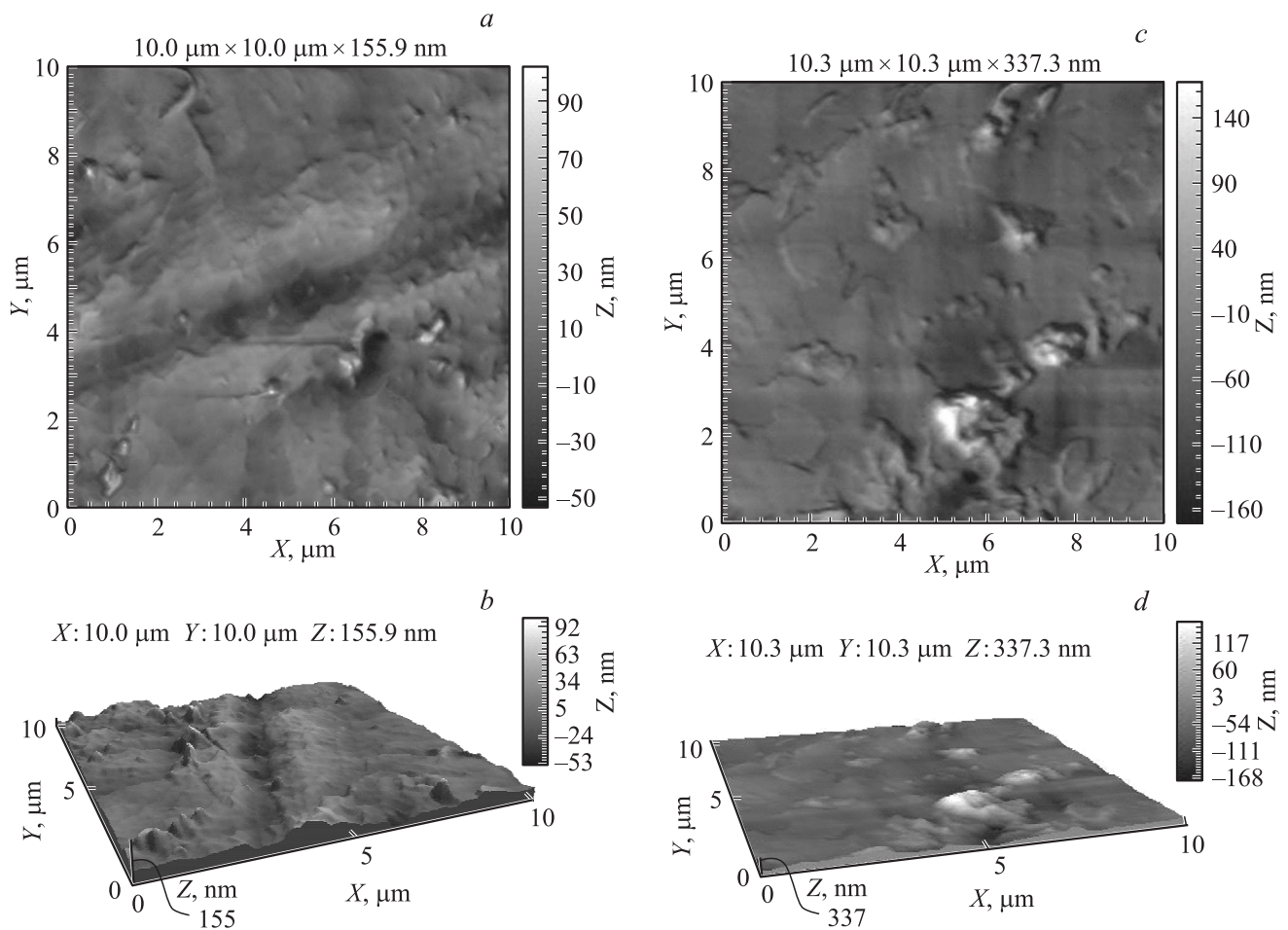


Рис. 3. Типичные АСМ-снимки участков $10 \times 10 \mu\text{m}$ пленок SnS до (a, b) и после (c, d) температурной обработки.

активных в инфракрасных спектрах ($3B_{1u}$, $1B_{2u}$ и $3B_{3u}$), и двенадцать мод, активных в спектрах комбинационного рассеяния ($4A_g$, $2B_{1g}$, $4B_{2g}$, $2B_{3g}$) [16,17]. В таблице представлены данные о положении рефлексов для пленок до и после температурной обработки в сравнении с данными для монокристаллов SnS [17]. В спектрах присутствуют рефлексы КР-активных колебательных мод, характерные для SnS (A_g , B_{3g}), при отсутствии посторонних рефлексов. Это подтверждает однофазный состав пленок. Положения рефлексов для пленок SnS близки к соответствующим значениям для монокристаллов, что свидетельствует об их высоком структурном совершенстве. Температурная обработка пленок приводит к незначительному сдвигу положений рефлексов, что может объясняться отмеченным ранее снятием или перераспределением микронапряжений кристаллической решетки SnS. Отсутствие ряда рефлексов, в частности рефлексов колебательных мод B_{1g} , B_{2g} , объясняется высокой степенью преимущественной ориентации пленок в направлении $[010]$ в полном согласии с результатами рентгеновской дифракции.

Типичные АСМ-снимки участков $10 \times 10 \mu\text{m}$ пленок SnS до и после температурной обработки представлены на рис. 3. По данным АСМ на поверхности пленок SnS

присутствуют образования конической формы высотой до 50 нм, разделенные протяженными областями низкой шероховатости. Средняя шероховатость пленок до температурной обработки составляет 10 нм, а среднеквадратичная шероховатость — 14 нм. Температурная обработка приводит к дальнейшему сглаживанию поверхности областей с низкой шероховатостью. Однако за счет увеличения высоты образований до 100 нм значения средней и среднеквадратичной шероховатости пленок после термообработки увеличиваются до 20 и 32 нм соответственно. Сглаживание отдельных областей поверхности пленок может объясняться минимизацией поверхностной энергии в процессе реиспарения или уменьшением размера зерна при температурной обработке аналогично тому, что наблюдалось для пленок SnS, полученных методом термического испарения [11]. Увеличение размеров образований на поверхности пленок, по-видимому, связано с тем, что данные высокодефектные области являются центрами конденсации пара SnS в процессе охлаждения пленок после термообработки.

3.2. Электрические и оптические. Все полученные пленки SnS как до, так и после температурной обработки имели p -тип проводимости, что характерно

для этого материала [11,14]. Согласно данным измерений электрических характеристик, удельное сопротивление пленок в результате термической обработки уменьшается со значений порядка 230 до 100 $\Omega \cdot \text{cm}$ ($T = 300 \text{ K}$). Температурный коэффициент термоэдс при этом возрастает от значений порядка 40 до 330 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. Уменьшение удельного сопротивления при температурной обработке наблюдалось для пленок SnS, полученных методом термического испарения [11]. Авторы [11] связывают уменьшение сопротивления с обогащением пленок оловом, что обусловлено диссоциацией SnS и частичным испарением серы в процессе термообработки. Однако отсутствие рефлексов олова на рентгенограммах и КР-спектрах пленок SnS, а также высокие значения удельного сопротивления свидетельствуют о том, что содержание металлического олова в пленках, полученных в настоящей работе, невелико как до, так и после термообработки.

Типичные спектры пропускания пленок SnS до и после температурной обработки представлены на рис. 4. Спектр пропускания T пленки толщиной d с коэффициентом поглощения α описывается выражением [18–20]

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}, \quad (2)$$

$$x = \exp(-\alpha d), \quad (3)$$

где A, B, C и D — не содержащие экспоненциальных членов функции, зависящие от спектрального распределения показателя преломления n и коэффициента экстинкции k пленки, а также от показателя преломления подложки n_s . Точный вид функций A, B, C и D приведен в работах [18–20].

В спектральной области сильного поглощения (вблизи края поглощения) выражение для пропускания принимает вид [18]

$$T = T_0 \exp(-\alpha d), \quad (4)$$

$$T_0 = \frac{16n_s(n^2 + k^2)}{((n + n_s)^2 + k^2)((1 + n)^2 + k^2)} \approx 1, \quad (5)$$

что соответствует известному закону Бугера–Ламберта–Бера и позволяет оценить величину коэффициента поглощения по приближенной формуле

$$\alpha \approx -\frac{1}{d} \ln T. \quad (6)$$

Толщина пленок определялась по положению дифракционных экстремумов на спектрах пропускания [18,19]. Типичная толщина пленок, исследованных в настоящей работе, составляла 1.6 μm и после температурной обработки практически не изменялась, что свидетельствует о незначительной величине потерь материала за счет реиспарения. Вблизи края поглощения коэффициент α связан с величиной оптической ширины запрещенной зоны E_g следующим соотношением [21]:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/n}, \quad (7)$$

где $h\nu$ — энергия фотонов, C — константа, n — показатель степени, равный 2, 2/3, 1/2 или 1/3 для

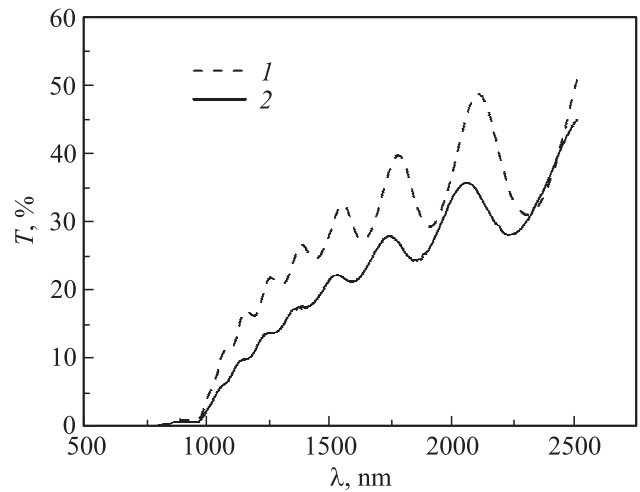


Рис. 4. Типичные спектры пропускания пленок SnS ($d = 1.6 \mu\text{m}$) до (1) и после (2) температурной обработки.

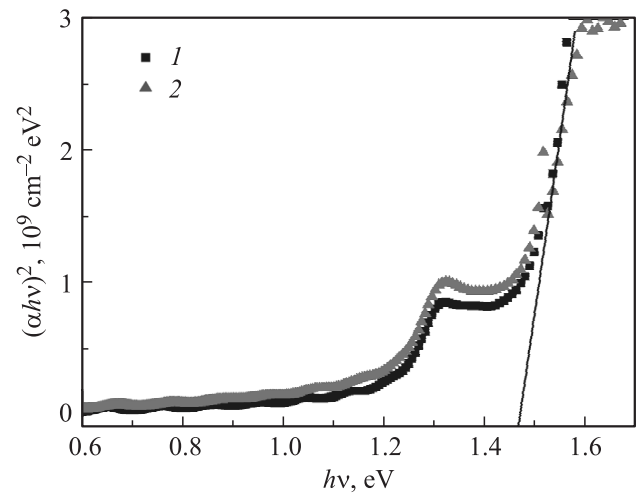


Рис. 5. Типичные спектры коэффициента поглощения пленок SnS в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ до (1) и после (2) температурной обработки.

прямых разрешенных, прямых запрещенных, не прямых разрешенных и не прямых запрещенных переходов соответственно.

Коэффициент поглощения пленок вблизи края поглощения составил порядка $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Анализ функций $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$ показал, что отдельные участки графиков спрямляются в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, что соответствует прямым разрешенным оптическим переходам. Указанные функции в данных координатах для пленок до и после температурной обработки представлены на рис. 5.

Анализ спектров коэффициента поглощения показал, что для полученных пленок характерны прямые межзонные переходы с оптической шириной запрещенной зоны $E_g = 1.46 \text{ eV}$. Температурная обработка не приводит к смещению положения края поглощения. Поглощение в области 1.25–1.35 eV имеет характер

примесного (дефектного) поглощения и обусловлено, по-видимому, отклонением элементного состава пленок от стехиометрии. Представленные в литературе данные об оптической ширине запрещенной зоны тонких пленок SnS существенно различаются в зависимости от метода получения пленок. Различия в значениях ширины запрещенной зоны пленок SnS обусловлены характерными дефектами и примесями, возникающими в структуре SnS при использовании того или иного метода получения данного материала. Так, для пленок, полученных методами соиспарения [22] и сульфидизации [23], авторы приводят значение $E_g = 1.3$ eV; в работе по получению пленок SnS методом электрохимического осаждения приведено значение $E_g = 1.2$ eV [24], при использовании метода спрей-пиролиза $E_g = 1.7$ eV [25], при использовании термического испарения $E_g = 1.35$ eV [26–28]. В работе [11] показано, что температурная обработка при 400°C пленок SnS, полученных методом термического испарения, приводит к увеличению оптической ширины запрещенной зоны с 1.35 до 1.42 eV. В настоящей работе, однако, относительно высокие значения ширины запрещенной зоны наблюдались как до, так и после термообработки.

4. Заключение

Исследовано влияние температурной обработки в вакууме при температуре 400°C на микроструктуру и электрические свойства пленок SnS, полученных методом „горячей стенки“. Установлено, что температурная обработка не приводит к образованию посторонних фаз в составе пленок, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что температурная обработка приводит к изменению величины параметра b орторомбической элементарной ячейки SnS от 11.210 до 11.178 Å, что объясняется снятием микронапряжений, возникающих в процессе роста пленки, а также удалением растворенной в SnS серы. Средняя и среднеквадратичная шероховатость пленок после термообработки увеличиваются с 10 и 14 nm до 20 и 32 nm соответственно.

Установлено уменьшение удельного сопротивления пленок в результате термической обработки со значений порядка 230 до 100 $\Omega \cdot \text{cm}$ ($T = 300$ K). Температурный коэффициент термоэдс при этом возрастает от значений порядка 40 до 330 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. По спектрам пропускания рассчитаны спектры коэффициента поглощения SnS. Подтвержден прямозонный характер оптических переходов в SnS. Ширина запрещенной зоны составляет 1.46 eV. Положение края поглощения не смещается после температурной обработки.

Данные о влиянии температурной обработки на микроструктуру, электрические и оптические свойства пленок SnS будут использованы для дальнейшего совершенствования технологии получения пленок с требуемой микроструктурой и электрофизическими свойствами и при проектировании тонкопленочных приборов на основе этого материала.

Список литературы

- [1] K.T.R. Reddy, N.K. Reddy, R.W. Miles. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **90**, 3041 (2006).
- [2] M. Gunasekaran, M. Ichimura. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91**, 774 (2007).
- [3] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair. *Thin Solid Films* **517**, 2500 (2009).
- [4] J. Malaquias, P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha. *Thin Solid Films* **519**, 7416 (2011).
- [5] S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, V.V. Lazenka, K. Bente. *Thin Solid Films* **520**, 5807 (2012).
- [6] A. Schneikart, H.J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann. *J. Phys. D* **46**, 305 109 (2013).
- [7] P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S.B. Kim, J. Heo, L. Sun, H.H. Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, R.G. Gordon. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 053 901 (2013).
- [8] J.J. Loferski. *J. Appl. Phys.* **27**, 777 (1956).
- [9] K.T.R. Reddy, P.P. Reddy. *Mater. Lett.* **56**, 108 (2002).
- [10] A. Tanuseški. *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 501 (2003).
- [11] M. Devika, N. Reddy, K. Ramesh, K. Gunasekhar, E. Gopal, K. Reddy. *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 1125 (2006).
- [12] С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов. *ФТП* **45**, 765 (2011).
- [13] S.A. Bashkirov, V.V. Lazenka, V.F. Gremenok, K. Bente. *J. Adv. Microscopy Res.* **6**, 153 (2011).
- [14] С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов, В.В. Шевцова. *ФТТ* **54**, 2180 (2012).
- [15] A. Lopez-Otero. *Thin Solid Films* **49**, 3 (1978).
- [16] H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, U. Zwick, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **15**, 2177 (1977).
- [17] J.D. Wiley, W.J. Buckel, R.L. Schmidt. *Phys. Rev. B* **13**, 2489 (1976).
- [18] J.C. Manificier, J. Gasiot, J.P. Fillard. *J. Phys. E* **9**, 1002 (1976).
- [19] R. Swanepoel. *J. Phys. E* **16**, 1214 (1983).
- [20] D. Poelman, P.F. Smet. *J. Phys. D* **36**, 1850 (2003).
- [21] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках*. Мир, М. (1973). 458 с.
- [22] C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderón, G. Gordillo. *Brazilian J. Phys.* **36**, 1046 (2006).
- [23] M. Sugiyama, K. Miyauchi, T. Minemura, K. Ohtsuka, K. Noguchi, H. Nakanishi. *Jpn J. Appl. Phys.* **47**, 4494 (2008).
- [24] Z. Zainal, S. Nagalingam, T.M. Hua. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **16**, 281 (2005).
- [25] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M. Calixto. *Thin Solid Films* **517**, 2497 (2009).
- [26] M. Devika, N.K. Reddy, D.S. Reddy, S.V. Reddy, K. Ramesh, E.S.R. Gopal, K.R. Gunasekhar, V. Ganesan, Y.B. Hahn. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 306 003 (2007).
- [27] M. Devika, N.K. Reddy, K. Ramesh, H.R. Sumana, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T.R. Reddy. *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 1495 (2006).
- [28] M. Devika, K.T.R. Reddy, N.K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E.S.R. Gopal, K.R. Gunasekhar. *J. Appl. Phys.* **100**, 023 518 (2006).