

Свойства тонких пленок Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 , полученных методом импульсной лазерной абляции

© И.С. Вирт*[‡], И.А. Рудый[†], И.В. Курило[†], И.Е. Лопатинский[†], Л.Ф. Линник*,
В.В. Тетёркин*, П. Потера[‡], Г. Лука[^]

* Дрогобычский государственный педагогический университет им. И. Франко,
82100 Дрогобыч, Украина

[†] Национальный университет „Львовская политехника“,
79013 Львов, Украина

• Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

[‡] Жешувский университет,

Жешув, Республика Польша

[^] Институт физики Польской академии наук,
Варшава, Республика Польша

(Получена 1 октября 2012 г. Принята к печати 20 октября 2012 г.)

Исследованы свойства тонких пленок Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 переменной толщины, осажденных на подложки Al_2O_3 , Si и KCl при помощи метода импульсной лазерной абляции. Образцы получены при температуре подложек $180^\circ C$ в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. Толщина пленок составляла 40–1500 нм. Структура объемного материала мишеней и пленок исследована методами рентгеновской дифрактометрии и дифракции электронов высоких энергий на просвет соответственно. Электрические свойства пленок исследованы в температурном интервале 253–310 К. Показано, что пленки характеризуются полупроводниковыми свойствами. Структурные особенности пленок определяют их оптические параметры.

1. Введение

Пленки узкощелевых полупроводников, включая полупроводники группы V_2VI_3 , привлекают пристальное внимание исследователей благодаря уникальным свойствам и перспективе прикладных применений [1–8]. В частности, пленки Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 вызывают интерес с точки зрения их применения в микроволновых, коммутационных и оптикоэлектронных устройствах. Показано, что Sb_2S_3 может быть перспективным при использовании в фотогальванических ячейках для видимой и ближней инфракрасной области спектра, так как имеет высокий коэффициент поглощения ($\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$) и оптимальную ширину запрещенной зоны 1.78–2.5 эВ [9]. Эти материалы могут также найти применение в термоэлектрических устройствах охлаждения.

Соединения Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 являются слоисто-структурированными полупроводниками с орторомбической кристаллической структурой, в которой каждый атом Sb и каждый атом Se/S связаны с тремя атомами противоположного типа, которые соединены в кристалле слабыми вторичными связями. Много работ посвящено получению соединений Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 различными методами, такими как химическое осаждение из раствора, электроосаждение, струйный пиролиз, вакуумное термическое испарение и метод последовательной ионно-слоевой адсорбции и реакции (SILAR), а также изучено влияние условий осаждения на свойства этих материалов [10]. Однако вопросам получения соединений Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) посвящено сравнительно мало работ. В [11] сообщается о первой попытке получения Sb_2Se_3 пленок при помощи ИЛА, который является простым и эффективным мето-

дом для нанесения тонких пленок и позволяет управлять химическим составом при осаждении. Метод выгодно отличается от термических методов непрерывного осаждения тонких пленок полупроводниковых материалов, о чем сообщалось в [12].

В настоящей работе исследованы: условия получения, структурные особенности, электрические и оптические свойства тонких пленок полупроводниковых материалов Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 , осажденных при помощи ИЛА.

2. Эксперимент

Экспериментальные образцы объемных материалов Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 , используемых в дальнейшем в качестве мишеней, были получены следующим образом. Синтез материалов осуществлялся прямым сплавлением взятых в стехиометрическом соотношении компонентов при $T = 720^\circ C$. В качестве исходных компонентов при синтезе использовались сурьма, селен и сера полупроводниковой чистоты 5N (99.999%). Кварцевый контейнер для синтеза был подвергнут химико-термической обработке (травление в царской водке, промывка в бидистиллированной воде, сушке и прокалке при 1000–1200 $^\circ C$) с последующим нанесением защитного слоя пиролитического углерода на внутреннюю поверхность контейнера. Контейнер с шихтой вакуумировался до остаточного давления 10^{-5} мм рт. ст. Процесс синтеза проводился в печи сопротивления с системой стабилизации тока с помощью регуляторов ВРТ-2, обеспечивающих поддержание температуры на уровне $\pm 1.5^\circ C$. Для более тщательного перемешивания реагирующих компонентов в жидкой фазе применялось устройство качания и

электромагнитный вибратор с частотой вибрации 2 Гц. Продолжительность синтеза составляла 6 ч, после чего ампулу быстро извлекали из печи и проводили охлаждение на воздухе.

Для получения пленок и сверхструктур использовался метод ИЛЮ. Испарение мишеней осуществлялось Nd:YAG³⁺-лазером с параметрами: длина волны излучения $\lambda \approx 1.064$ мкм, максимальная энергия в импульсе $E_{\max} \approx 0.4$ Дж, плотность мощности $4 \cdot 10^8$ Вт/см², длительность импульса $\Delta t \approx 10$ нс, частота следования импульсов $f \approx 1$ Гц. Материал мишеней осаждался в вакууме при остаточном давлении 10^{-5} мм рт.ст. на подогретые до 453 К монокристаллические подложки Al₂O₃ (0001), Si (111) и свежие сколы KCl или NaCl (001). Скорость осаждения и толщина пленок была определена с помощью индикатора толщины, установленного в рабочей камере. Полученные значения сопоставлялись с количеством импульсов лазера для экспрессного контроля толщины пленок в процессе их осаждения. Используемый метод позволял выращивать пленки в достаточно широком интервале толщин от 40 до 1500 нм.

Структура и гомогенность синтезированного материала мишеней исследовались методом рентгеновской дифрактометрии (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0, CuK α -излучение, по схеме $\theta-2\theta$). Структурное совершенство пленок исследовалось методом дифракции электронов высоких энергий на просвет (ДЭВЭ) с использованием электронографа ЭГ — 100 А в интервале ускоряющих напряжений 60–80 кВ. Морфологические исследования поверхности пленок Sb₂Se₃ и Sb₂S₃ проводили на сканирующем электронном микроскопе Jeol NeoScope Benchtop SEM, а также атомно-силовом микроскопе (AFM, Digital Instruments Nanoscope III; Veeco Instruments Inc.).

В интервале температур 253–310 К измерены температурные зависимости удельного сопротивления пленок, осажденных на сапфировые подложки с предварительно нанесенными контактами из золота. Удельное сопротивление образцов измеряли электрометром фирмы "Metex". Спектры оптического пропускания измерялись с помощью спектрометра UNICAM UV 300.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты рентгено-дифракционных (РД) исследований порошков материала мишеней показали отсутствие на дифрактограммах экстраников, соответствующих любой преципитации компонентов соединения или бинарных (двойных) сплавов. Типичная дифрактограмма для Sb₂Se₃ показана на рис. 1. Этот результат свидетельствует о полной смешиваемости компонентов синтезируемых материалов. Параметры решетки материалов были определены на основании РД анализа. С помощью компьютерной программы произведены соответствующие расчеты, представленные в табл. 2. Рассчитанные

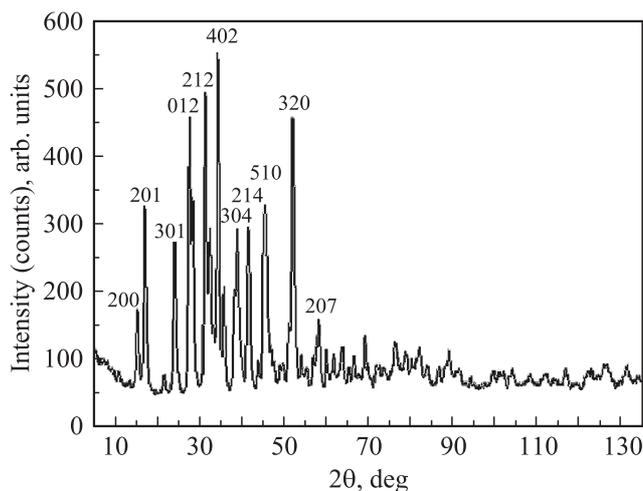


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма синтезированного объемного материала Sb₂Se₃.

экспериментальные межплоскостные расстояния d_{hkl} , полученные из рентгеновских данных для Sb₂Se₃ и Sb₂S₃, хорошо согласуются со стандартными данными РД анализа для Sb₂Se₃ и Sb₂S₃ [13]. Анализ свидетельствует, что приготовленные поликристаллические материалы Sb₂Se₃ и Sb₂S₃ однофазны и соответствуют структуре орторомбического типа с пространственной группой PNMA. Рассчитанные параметры решетки составляют: $a = 11.6901$, $b = 3.9210$, $c = 11.4894$ Å для Sb₂Se₃ и $a = 11.2909$, $b = 3.8243$, $c = 11.1937$ Å для Sb₂S₃ соответственно.

Методом ДЭВЭ исследована структура пленок Sb₂Se₃ и Sb₂S₃, осажденных на свежие сколы — подложки щелочно-галоидных кристаллов KCl, а также на подложки Si при $T_{\text{sub}} = 453$ К. Проведена расшифровка электронограмм (рис. 2) и рассчитаны межплоскостные расстояния d_{hkl} (см. табл. 1, 2). Получена хорошая согласованность с табличными и экспериментальными данными для массивных материалов. На электронограмме (рис. 2, а) видна упорядоченная кристаллическая структура (текстурированный поликристалл) пленки Sb₂Se₃. Пленка Sb₂S₃ (рис. 2, б) имеет структуру поликристалла. Поликристаллические рефлексы размыты, что свидетельствует о мелкодисперсности пленки. Проведен приближенный расчет среднего размера кристаллитов, формирующих эти дифракционные картины. Средний размер кристаллитов определяли по размытию дифракционных колец, используя формулу Шеррера [14,15] с поправками на длину волны электронов и с учетом единой геометрической теории явления дифракции от кристаллической решетки. Средние размеры кристаллитов, формирующих пленку Sb₂Se₃ на подложке KCl, составляли 200–350 Å а пленку Sb₂S₃ — 60–80 Å. Причина различной степени кристаллической упорядоченности осажденных пленок нами не установлена. Это может быть обусловлено недостаточной кинетической энергией атомов и молекул, которые достигают поверхности подложки, а также недостаточной латеральной подвижностью для достиже-

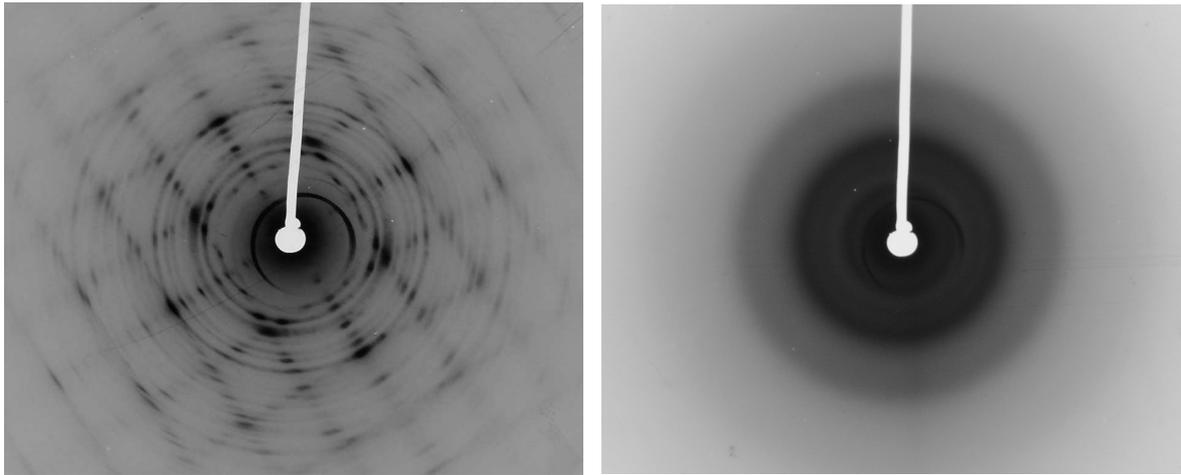


Рис. 2. Электронограммы пленок Sb_2Se_3 (a) и Sb_2S_3 (b), осажденных на подложках KCl при температуре 200°C .

ния состояния равновесия. Обзор литературных данных (см., например, [9]) указывает на то, что большинство тонких пленок Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 , осажденных при низкой или комнатной температурах, аморфно независимо от метода осаждения. Сообщалось также о том, что переход из аморфной в кристаллическую фазу происходит при 413 и 498 K для Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 соответственно. Таким образом, преимущественная ориентация кристаллитов Sb_2S_3 начинается при более высоких температурах подложки по сравнению с материалом Sb_2Se_3 . Для пленок Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 наблюдаемые межплоскостные расстояния d_{hkl} (табл. 1, 2), полученные при помощи метода ДЭВЭ, находятся в хорошем согласии с данными РД для соответствующих объемных материалов (мишеней).

С помощью сканирующей электронной микроскопии были выполнены исследования поверхности выращенных пленок Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 на подложках Si (111). На

рис. 3 представлен внешний вид поверхности пленки Sb_2S_3 , полученной с большим увеличением. На изображении четко видны включения, которые могут быть связаны с нарушениями стехиометрии, а также с образованием капельной фракции при абляции мишени. Об этом сообщалось в [12] и [16]. Из изображений поверхности пленок Sb_2S_3 , полученных с помощью атомно-силового микроскопа, было найдено среднее значение шероховатости $\sim 0.559\text{ нм}$. При этом сканировались участки поверхности площадью около $10 \times 10\text{ мкм}^2$.

3.1. Оптические свойства

С целью определения ширины запрещенной зоны исследованы спектры оптического поглощения пленок Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 при комнатной температуре. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, построенные в координатах, соответствующих прямым оптическим переходам $(\alpha d h\nu)^2 \leftrightarrow h\nu$ (где d — толщина пленки), представлены на рис. 4. Как видно, экспериментальные зависимости линеаризуются в указанных координатах, что позволило определить значения ширины запрещенной зоны $E_g = 1.66\text{ эВ}$ для Sb_2Se_3 и 2.12 эВ для Sb_2S_3 . При энергии квантов, меньшей ширины запрещенной зоны, наблюдалась экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения, описываемая правилом Урбаха:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{h\nu/E_0}, \quad (1)$$

где α_0 — константа, имеющая размерность коэффициента поглощения, E_0 — характерная энергия, не зависящая от частоты фотона. Урбаховский край поглощения более выражен для пленок Sb_2S_3 , при этом найденное из спектральных зависимостей значение E_0 составило $\sim 0.3\text{ эВ}$. В пленках Sb_2Se_3 это значение не превышало 0.2 эВ . Столь большие значения параметра E_0 нельзя, по-видимому, объяснить фонным уширением края фундаментального поглощения. В исследованных пленках

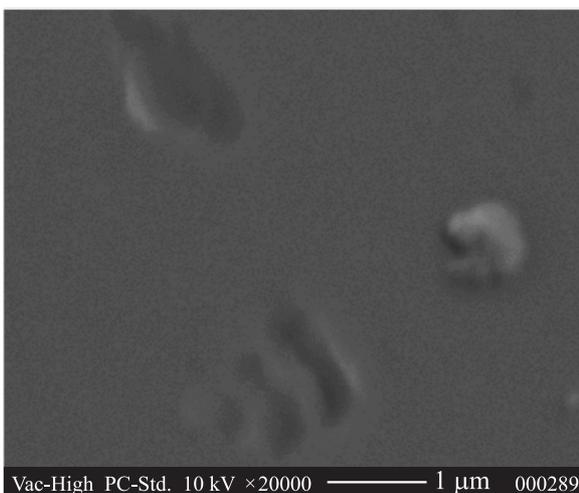


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности пленки Sb_2S_3 , осажденной на кремниевую подложку при температуре 200°C .

Таблица 1. Табличные и экспериментальные значения d_{hkl} для массивных кристаллов и пленок Sb_2Se_3

Табличные величины (ASTM)	Экспериментальные значения d_{hkl} , Å			
	Метод РД (синтезированные массивные кристаллы)			Метод электронографии (пленки)
Sb_2Se_3	hkl	d_{hkl} , Å	I/I_0	d_{hkl} , Å
5.8400	200	5.8636	25.7	—
5.2144	201	5.2215	58.2	—
3.6903	301	3.6966	47.1	3.613
	012	3.2372	82.9	—
3.1577	112	3.1492	59.3	3.115
2.8597	212	2.8575	94.1	—
	310	2.7637	49.9	2.775
2.6072	402	2.6141	100.0	2.654
2.5084	312	2.5113	30.4	—
2.3543	410	2.3546	28.8	—
2.3231	304	2.3134	49.4	2.278
2.1731	214	2.1757	50.5	—
2.1663	502	2.1531	35.3	2.105
	510	2.0101	46.5	—
	015	1.9890	55.3	—
1.9300	006	1.9307	11.8	1.926
1.7860	513	1.7842	14.6	—
1.7516	320	1.7527	83.6	—

Таблица 2. Табличные и экспериментальные значения d_{hkl} для массивных кристаллов и пленок Sb_2S_3

Табличные величины (ASTM)	Экспериментальные значения d_{hkl} , Å			
	Метод РД (синтезированные массивные кристаллы)			Метод электронографии (пленки)
Sb_2S_3	hkl	d_{hkl} , Å	I/I_0	d_{hkl} , Å
5.6460	200	5.6139	46.8	—
5.0421	201	5.0200	35.8	5.006
3.9769	202	3.9533	18.1	—
3.5681	301	3.5569	100.0	—
3.4493	111	3.4391	21.9	—
3.1244	302	3.1183	35.6	—
3.0437	112	3.0427	56.1	—
2.7579	212	2.7549	60.4	—
2.6733	013	2.6678	27.5	—
2.6014	113	2.5985	16.6	—
2.5210	402	2.5173	58.4	—
2.4205	312	2.4168	16.0	2.385
2.2720	410	2.2726	21.6	—
2.2267	411	2.2211	33.0	—
2.0986	214	2.0939	39.9	—
1.9380	314	1.9335	56.1	—
1.9140	020	1.9121	44.6	—
1.8820	600	1.8804	24.8	—
1.6321		1.6319		1.623

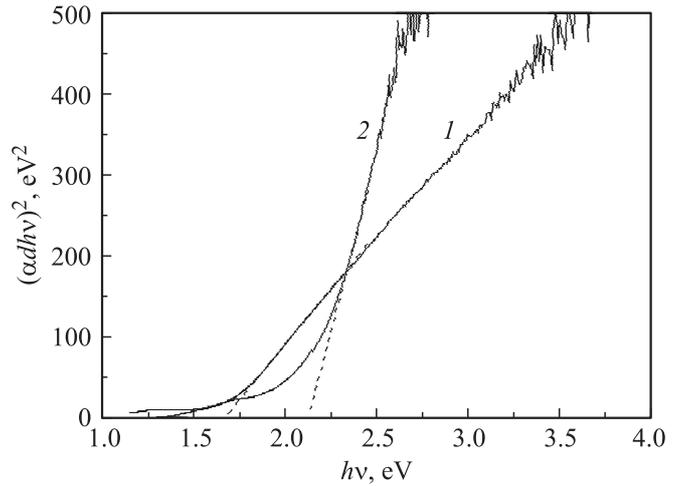


Рис. 4. Спектры поглощения пленок Sb_2Se_3 (1) и Sb_2S_3 (2) в координатах $(\alpha d h\nu)^2 \leftrightarrow h\nu$, где d — толщина пленки.

наиболее вероятной причиной может быть кристаллическое разупорядочение, обусловленное технологическими условиями их получения [17,9]. Отметим, что исследованные нами пленки Sb_2Se_3 имели более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с пленками Sb_2S_3 . Как видно, величина уширения края фундаментального поглощения отражает степень структурного совершенства пленок.

3.2. Электрические свойства

Проведены измерения температурных зависимостей удельного сопротивления пленок Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 , выращенных на сапфировых подложках с предварительно нанесенными контактами из золота. Температурная зависимость удельного сопротивления исследована в температурном диапазоне 253–310 К. Температурный ход удельного сопротивления носит активационный характер, причем энергия активации составила ~ 0.90 и ~ 1.16 эВ для пленок Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 соответственно. Указанные значения энергии активации примерно равны половине ширины запрещенной зоны пленок, найденной из спектров фундаментального поглощения. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в исследованных пленках уровень Ферми стабилизирован глубокими состояниями дефектов, расположенными вблизи середины запрещенной зоны. При температуре 273 К пленки имели типичные значения удельного сопротивления ~ 2.0 кОм·см.

4. Заключение

Прямым сплавлением взятых в стехиометрическом соотношении компонентов полупроводниковой чистоты синтезированы материалы Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 . Фазовый анализ и исследование структуры этих материалов показали

хорошее совпадение экспериментальных значений параметров решеток с их стандартными значениями.

Методом импульсной лазерной абляции получены тонкие пленки Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 . С помощью дифракции электронов высоких энергий на просвет установлено, что осажденные пленки имели поликристаллическую структуру. Определены средние размеры кристаллитов, формирующих пленки.

Из спектральных зависимостей поглощения определена ширина запрещенной зоны для пленок Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 , которая составила 1.66 и 2.12 эВ соответственно. Температурные зависимости удельного сопротивления имели активационный характер, причем найденные энергии активации свидетельствуют о стабилизации уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны.

Список литературы

- [1] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair. *Solid Films*, **517**, 2503 (2009).
- [2] H. Maghraoui-Meherzi, T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Dachraoui. *Physica B*, **405**, 3101 (2010).
- [3] H. Maghraoui-Meherzi, T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Dachraoui. *Comptes Rendus Chimie*, **14**, 471 (2011).
- [4] Q. Han, J. Chen, J. Lu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. *Mater. Lett.*, **62**, 2050 (2008).
- [5] P. Arun A.G. Vedeshwara. *J. Appl. Phys.*, **79**, 4029 (1996).
- [6] S. Shaji, A. Arato, J.J. O'Brien, J. Liu, G.A. Castillo, M.I.M. Palma, T.K.D. Roy, B. Krishnan. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 075 404 (2010).
- [7] F. Perales, F. Agullo-Rueda, J. Lamela, C. de las Heras. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 045 403 (2008).
- [8] F. Perales, G. Lifante, F. Agullo-Rueda, C. de las Heras. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 2440 (2007).
- [9] E.A. El-Sayad, A.M. Moustafa, S.Y. Marzouk. *Physica B*, **404**, 1119 (2009).
- [10] T. Ben Nasr, H. Maghraoui-Meherzi, H. Ben Abdallah, R. Bennaceur. *Physica B*, **406**, 287 (2011).
- [11] M.-Z. Xue, Z.-W. Fu. *J. Alloys Compounds*, **458**, 351 (2008).
- [12] И.С. Вирт, Т.П. Шкумбатюк, И.В. Курило, И.А. Рудый, И.Е. Лопатинский, Л.Ф. Линник, В.В. Тетёркин, А.Г. Федоров. *ФТП*, **54**, 564 (2010).
- [13] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) diffraction data card, published by American Society for Testing and Materials (ASTM)
- [14] B.D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978).
- [15] З.Г. Пинскер. *Дифракция электронов* (М., АН СССР, 1949).
- [16] А.Г. Григорьянц, В.В. Макаров, А.И. Мисюров, В.М. Башков, А.Е. Шупенев, Ю.М. Миронов. *Наука и образование*, Эл. № ФС 77-30569, 1 (2011).
- [17] K. Boubaker. *Euror. Phys. J. Plus*, **126**, 1 (2011).

Редактор Т.А. Полянская

Properties of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 thin films, obtained by pulsed laser ablation

I.S. Virt**[‡], I.O. Rudyj[†], I.V. Kurilo[†], I.Ye. Lopatynskiy[†], L.F. Linnik[•], V.V. Tetyorkin[•], P. Potera[‡], G. Luka[^]

* Drogobych State Pedagogical University, 82100 Drogobych, Ukraine

[†] National University „Lviv Polytechnic“, 79013 Lviv, Ukraine

[•] Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

[‡] University of Rzeszow, Rzeszow, Poland

[^] Institute of Physics PAN, Warsaw, Poland

Abstract Thin films Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 of different thickness have been prepared on Al_2O_3 and KCl substrate in vacuum of 10^{-5} Torr by pulsed laser ablation. Samples were deposited on the substrates at temperature 453 K (180°C). The thickness of films was in the range of 40–1500 nm. The structure of bulk materials and deposited films was investigated by X-ray diffraction method and transmission high-energy electron diffraction method, respectively. Electrical properties was measured in the temperature range 253–310 K. It is shown that thin films are characterized by semiconductor properties. Structural features of the films determine their optical properties.