

## Микроструктура и электрические свойства тонких пленок SnS

© С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов, В.В. Шевцова

НПЦ по материаловедению НАН Белоруссии,  
Минск, Белоруссия

E-mail: bashkirov@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2012 г.)

Тонкие пленки SnS представляют интерес для оптоэлектроники. Исследовано влияние режимов получения на микроструктуру и электрические свойства тонких пленок SnS, полученных методом горячей стенки на подложках из чистого стекла и стекла с подслоем молибдена. Установлено, что на подложках из чистого стекла в зависимости от режима получения возможно формирование пленок SnS с двумя типами текстуры (111) и (010). Удельное сопротивление и температурный коэффициент термоэдс пленок SnS на стекле изменяются в пределах от 12 до  $817 \Omega \cdot \text{cm}$  и от 37 до  $597 \mu\text{V/K}$  соответственно в зависимости от режимов получения. Энергия активации составляет 0.11–0.12 eV.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

### 1. Введение

Сульфид олова SnS ввиду высоких значений коэффициента оптического поглощения ( $\alpha \sim 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) в видимой и ближней инфракрасной области спектра представляет интерес для оптоэлектроники. В ряде работ обсуждаются перспективы использования SnS в качестве поглощающего материала в тонкопленочных солнечных элементах нового поколения [1,2].

SnS относится к классу полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$ , имеет слоистую структуру, и образует две орторомбические кристаллические фазы: при  $T < 878 \text{ K}$   $\alpha$ -фаза со структурой B16 (структурный тип GeS, пр.гр.  $Pbnm$ ) и при  $T > 878 \text{ K}$   $\alpha$ -фаза со структурой B33 (структурный тип ПП, пр.гр.  $Cmcm$ ). При  $T = 878 \text{ K}$  имеет место фазовый переход второго рода со сдвигом атомов в плоскости макромолекулярных слоев [3]. Наряду с SnS в системе олово–сера возможно образование кристаллических фаз состава  $\text{SnS}_2$  [4], а также  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  [5,6].

Тонкие пленки SnS получают различными методами, включая распыление электронным пучком [7], спрей-пиролиз [8], химическое и электрохимическое осаждение [9,10] и др. Особый интерес представляют методы, основанные на термическом испарении поликристаллического материала [11–14], поскольку данные методы, при своей простоте и низкой цене, позволяют в определенных режимах получать высококачественные пленки, не загрязненные примесными элементами и побочными фазами.

Ранее сообщалось о получении тонких пленок SnS на стеклянных подложках методом „горячей стенки“, который представляет собой разновидность метода термического испарения и отличается использованием нагретой трубки для переноса паров осаждаемого материала, что позволяет проводить процесс осаждения в условиях, близких к термодинамическому равновесию [15,16]. Использование данного метода позволяет успешно получать однофазные пленки SnS со стехиометрическим со-

ставом и кристаллической структурой, соответствующей стандартам [16]. На основе пленок SnS, полученных методом „горячей стенки“, ранее впервые были созданы фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры In/SnS [17].

В настоящей работе исследуются особенности микроструктуры и электрические свойства тонких пленок SnS, полученных методом „горячей стенки“ на подложках из чистого стекла и стекла с предварительно нанесенным  $0.6 \mu\text{m}$  слоем молибдена. Интерес к получению и исследованию пленок SnS на подложках с подслоем молибдена вызван перспективой дальнейшего создания на их основе фоточувствительных гетероструктур, в которых молибденовый слой будет использоваться в качестве тылового омического контакта.

### 2. Методика эксперимента

Методика получения мишеней и пленок SnS методом „горячей стенки“ подробно описана в предыдущих работах [16,17]. В настоящей работе исследовались пленки, полученные в вакууме при давлении  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ , температуре стенок  $550^\circ\text{C}$ , расстоянии между испаряемым материалом и подложкой 12 см. Температура подложек  $T_s$  и время напыления  $\tau$  варьировались в интервалах  $200 - 350^\circ\text{C}$  и 10–50 min соответственно. Выбор температуры стенок объясняется необходимостью сублимационного испарения материала. Выбор температур подложки обусловлен тем, что при указанных температурах пар SnS не разлагается и состоит преимущественно из двухатомных молекул SnS и их димеров  $\text{Sn}_2\text{S}_2$  [18], что минимизирует отклонения от стехиометрии конденсированной фазы SnS. Время напыления выбиралось исходя из необходимости получения пленок в широком интервале толщин.

Кристаллическая структура и фазовый состав материалов исследовались методом дифракции рентгеновских

лучей с использованием дифрактометра Siemens D-5000 на излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) с измерением  $2\theta$  в диапазоне от 10 до  $100^\circ$  и шагом  $0.01^\circ$ . Анализ фазового состава производился с использованием базы Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS). Распределения элементов по толщине исследовались методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) с использованием спектрометра Perkin Elmer Physical Electronics 590 с погрешностью 0.1 ат.%. Морфология пленок исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием указанного электронного микроскопа. Толщина пленок определялась по СЭМ-снимкам их поперечного сечения. Температурный коэффициент термоэдс и тип проводимости полученных пленок определен методом термозонда. Удельное сопротивление определялось методом Ван-дер-Пау. Температурная зависимость электропроводности исследовалась в вакууме при давлении  $10^{-4} \text{ Pa}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура и фазовый состав. Согласно результатам рентгенофазового анализа, все полученные пленки являлись однофазными и содержали только  $\alpha$ -фазу SnS орторомбической кристаллической структуры B16 (структурный тип GeS, пр.гр.  $Pbnm$ ), при отсутствии каких-либо посторонних кристаллических фаз, включая Sn, S,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и др.

Ранее мы сообщали о получении пленок SnS на стеклянных подложках с ярко выраженной преимущественной ориентацией в плоскости (010) [16]. Рентгенограм-

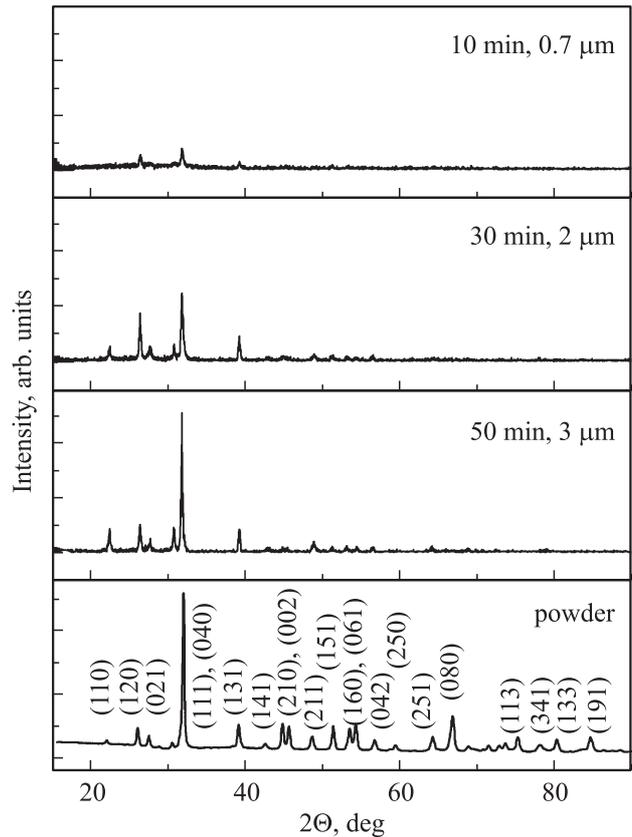


Рис. 2. Рентгенограммы пленок SnS, полученных при  $T_s = 220^\circ\text{C}$ , а также порошка SnS, использованного в качестве напыляемого материала. На рентгенограммах указано время напыления и толщина пленок.

мы пленок данного типа в линейном и логарифмическом масштабе по интенсивности представлены на рис. 1.

В ходе дальнейших исследований было установлено, что данный тип преимущественной ориентации воспроизводимо наблюдается только для пленок SnS на стеклянных подложках, полученных в интервале температур подложки  $T_s$   $230\text{--}350^\circ\text{C}$ , в то время как для пленок, полученных при  $T_s < 230^\circ\text{C}$  в большинстве случаев характерна преимущественная ориентация в плоскости (111). На рис. 2 представлены рентгенограммы пленок полученных при  $T_s = 220^\circ\text{C}$ , а также рентгенограмма порошка SnS, использованного в качестве испаряемого материала.

Результаты показывают, что пленки, полученные в интервале  $T_s$   $200\text{--}220^\circ\text{C}$ , наряду с отличием типа ориентации, отличаются также более выраженной поликристаллической природой, по сравнению с пленками, полученными в интервале  $T_s$   $230\text{--}350^\circ\text{C}$ . Степень преимущественной ориентации и интенсивность пиков увеличиваются с увеличением толщины пленок.

Преимущественная ориентация в плоскости (111) является типичной для пленок SnS, полученных термическими методами [12,13,19,20]. В работе [20] наблюдалось изменение преимущественной ориентации термически

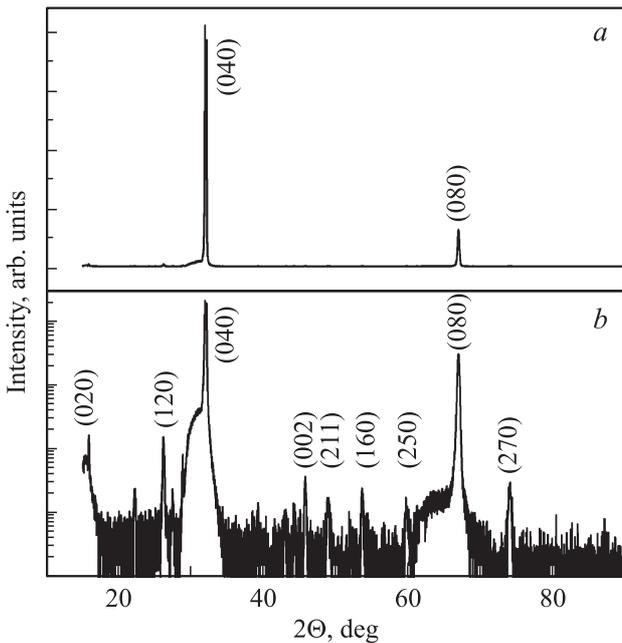


Рис. 1. Типичная рентгенограмма пленки SnS, полученной при  $T_s = 300^\circ$  в линейном (a) и логарифмическом (b) масштабе.

Таблица 1. Параметры решетки фазы SnS в пленках

Подложка	Текстура	Параметры элементарной ячейки, Å		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Стекло »	(010)	4.300 ± 0.005	11.203 ± 0.005	3.981 ± 0.003
	(111)	4.301 ± 0.005	11.225 ± 0.007	3.996 ± 0.002
Стекло–Мо	(111)	4.313 ± 0.005	11.189 ± 0.003	3.985 ± 0.006

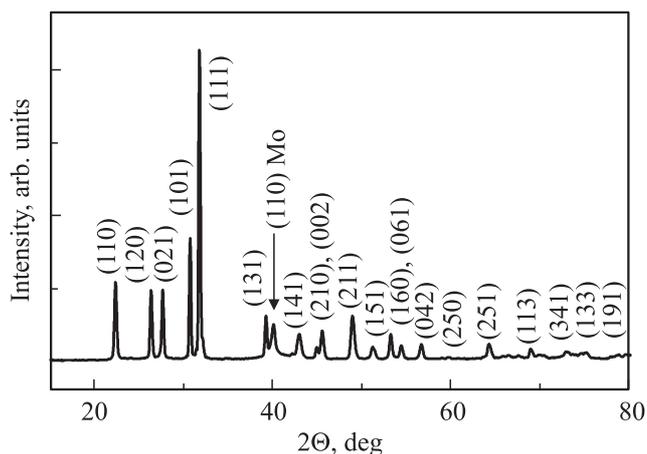


Рис. 3. Типичная рентгенограмма пленки SnS на стекле с подслоем молибдена.

осажденных пленок SnS с (111) на (010) при увеличении толщины пленок более  $0.75 \mu\text{m}$ . Тем не менее в настоящей работе пленки SnS на стекле с ориентацией в плоскости (111) наблюдались в интервале толщин от  $0.7$  до  $3 \mu\text{m}$ , а пленки с ориентацией (010) наблюдались в интервале толщин  $0.5$ – $8 \mu\text{m}$ . Таким образом, согласно полученным результатам, ключевым фактором, определяющим тип преимущественной ориентации пленок SnS при использовании для их получения метода „горячей стенки“, является не толщина пленок, а температура подложки при осаждении и материал подложки.

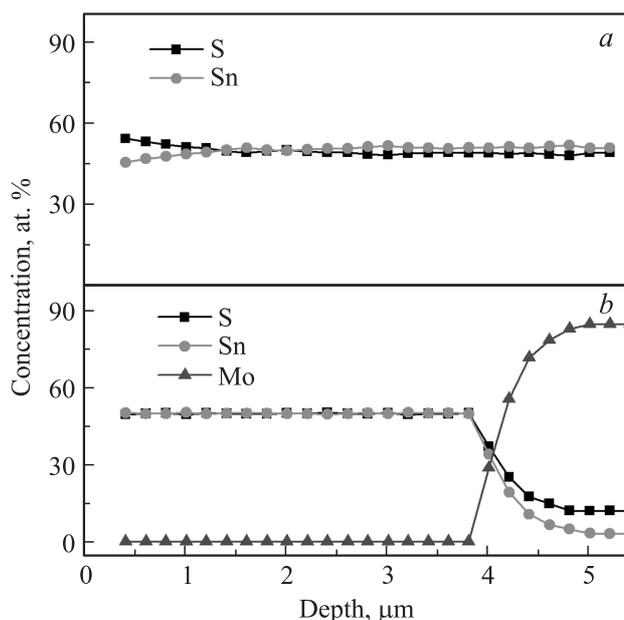
На рис. 3 представлена типичная рентгенограмма пленки SnS на стеклянной подложке с подслоем молибдена. Тонкие пленки SnS, выращенные на стекле с подслоем Мо имеют дополнительный пик при  $2\theta = 39.91$ – $39.98^\circ$  (рис. 3), что соответствует плоскости (110) кубической фазы Мо (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ , структурный тип A2) с параметром решетки  $a = 3.190$ – $3.194 \text{ \AA}$ . Пленки на стекле с подслоем Мо, в отличие от пленок на подложках из чистого стекла, характеризуются ориентацией в плоскости (111) во всем интервале режимов получения, что может быть связано с ориентирующим влиянием молибденового слоя.

Параметры решетки пленок SnS на чистом стекле и стекле с подслоем молибдена представлены в табл. 1. Расхождения в параметрах решетки различных образцов пленок каждого типа не превышают погрешность эксперимента. Небольшие расхождения параметров решетки

между пленками на чистом стекле и стекле с подслоем молибдена объясняется влиянием молибденового слоя на формирование кристаллической структуры SnS.

3.2. Распределение элементов по толщине. Распределение элементов по толщине было исследовано методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Типичные профили пленок на чистом стекле и стекле с подслоем Мо представлены на рис. 4. Исследования показали, что для пленок SnS характерно равномерное распределение элементов по толщине с близким к стехиометрическому соотношением элементов. Для пленок на чистом стекле вблизи поверхности слоя SnS наблюдался небольшой избыток серы до 5 ат.%, что может быть связано с адсорбцией паров серы в конце процесса осаждения или с возможными явлениями диффузии в слоях SnS в процессе их формирования за счет разности температур подложки и пара SnS.

По данным ОЭС, для пленок на стекле с подслоем Мо наблюдается диффузия олова и серы в слой Мо. Как показано на рис. 3, *b*, резкое уменьшение концентрации Sn и S по глубине слоя Мо стабилизируется на уровне около 3 ат.% Sn, 12 ат.% S и 85 ат.% Мо, что наблюдается для образцов, полученных при температурах подложки

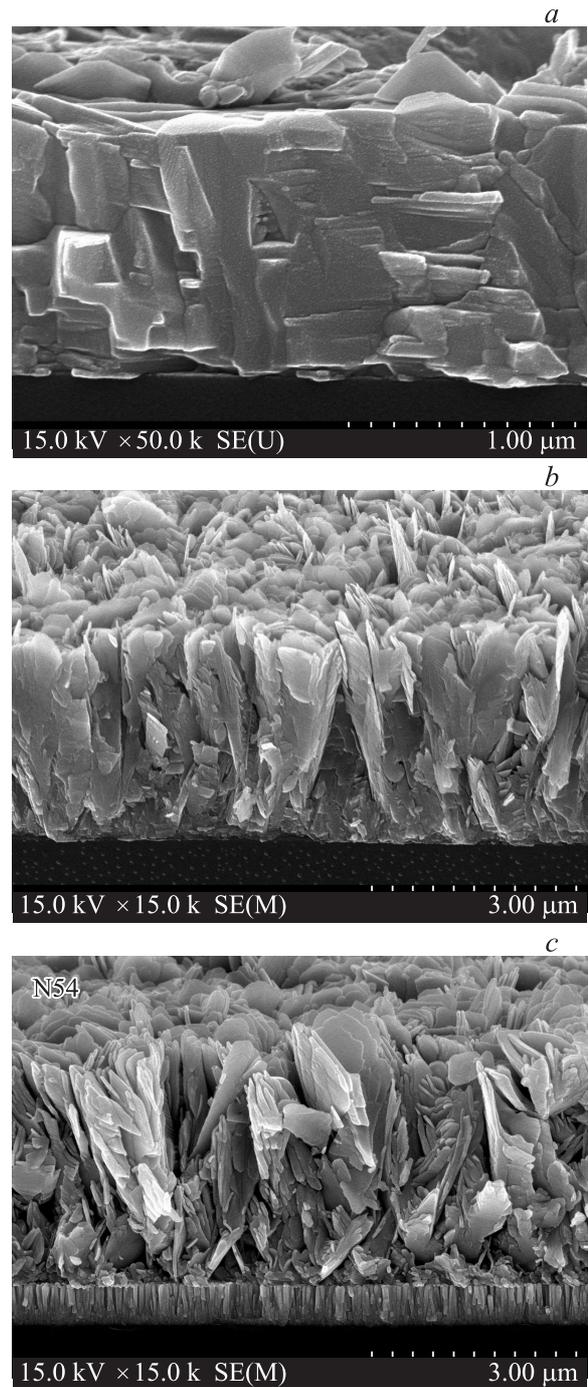
Рис. 4. Профили распределения элементов по толщине пленок SnS, полученных при  $T_s = 300^\circ$  на чистом стекле (*a*) и стекле с подслоем молибдена (*b*).

менее 300°C. Образцы, полученные при температурах подложки более 300°C, демонстрируют линейное уменьшение концентраций Sn и S, что может быть связано с термической активацией процессов диффузии в слоях Mo. С учетом результатов рентгенофазового анализа можно заключить, что диффузия S и Sn атомов в слоях Mo не приводит к образованию фаз отдельных химических соединения со структурами, отличными от структур SnS и Mo.

**3.3. Морфология.** Морфология пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты СЭМ показали, что морфология и толщина пленок SnS существенно зависят от условий получения. В табл. 2 показана зависимость толщины пленок от температуры подложки и времени напыления. Примечательно, что увеличение температуры подложки при постоянном времени напыления приводит к увеличению толщины пленки.

На рис. 5 показаны СЭМ-снимки поверхности и поперечного сечения пленок SnS на чистом стекле и стекле с подслоем Mo. Наблюдаются два типа морфологии пленок, которые соответствуют преимущественной ориентации вдоль плоскостей (010) и (111), что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. На снимках поперечного сечения образцов пленок, ориентированных в плоскости (010), хорошо видны большие кристаллические блоки размером до 1 μm, расположенные параллельно поверхности подложки (рис. 5, a). В случае с пленками, ориентированными в плоскости (111), блоки расположены главным образом диагонально или вертикально по отношению к подложке (рис. 5, b). Размер кристаллических блоков увеличивается с увеличением температуры подложки. На снимках поперечного сечения пленок SnS на Mo хорошо просматривается четкий интерфейс между слоями сульфида олова и молибдена, что согласуется с данными ОЭС.

Морфология пленок, полученных на стекле с подслоем Mo (рис. 5, c), идентична пленкам, полученным на чистом стекле и ориентированным в плоскости (111). Во всех случаях кристаллические блоки плотно, без щелей,



**Рис. 5.** СЭМ-снимки сколов пленок SnS на чистом стекле (a, b) с ориентацией в плоскостях (010) и (111) соответственно, и снимок пленки SnS на стекле с подслоем молибдена (c).

**Таблица 2.** Толщина, удельное сопротивление и температурный коэффициент термоэдс пленок SnS, полученных в различных режимах ( $T = 300\text{ K}$ )

$T_s, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{min}$	$d, \mu\text{m}$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	$\alpha, \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$
220	10	0.5–0.7	12	348
	30	1.2–1.5	17	480
	50	3–4	33	597
300	10	0.7–1.0	111	70
	30	2.0–2.5	102	139
	50	5.0–5.5	176	227
350	10	2.5–3.0	817	57
	30	6–7	336	37
	50	10–12	618	203

сцеплены друг с другом, что имеет большое значение при создании тонкопленочных *p-n*- и гетеропереходов.

По своей микроструктуре и характеру роста пленки SnS близки к исследованным ранее пленкам  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ , полученным в аналогичных условиях [21]. Основное отличие заключается в том, что в случае SnS без добавления свинца не происходит образование на поверхности

пленок сферических нано-столбиков, что наблюдалось для пленок  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$  [21].

3.4. Электрические свойства. В табл. 2 представлены значения удельного сопротивления и температурного коэффициента термоэдс пленок SnS на стекле в зависимости от режимов получения. Все полученные пленки имели  $p$ -тип проводимости, что характерно для данного материала. Как показывают результаты, температура подложки и время напыления существенным образом сказываются на электрических свойствах полученных пленок. Так, увеличение температуры подложки при напылении приводит к увеличению удельного сопротивления полученных пленок и уменьшению температурного коэффициента термоэдс, в то время как увеличение времени напыления при фиксированном значении  $T_s$  в большинстве случаев, за некоторыми исключениями, приводит к увеличению обоих указанных характеристик.

На рис. 6 представлена типичная температурная зависимость удельной электропроводности пленки SnS на стекле. Энергия активации в температурном интервале 220–420 К составляет 0.11–0.12 эВ вне зависимости от режимов получения пленок. Полученные значения энергии активации находятся в хорошем согласовании с данными для кристаллов SnS [22] и соответствуют дырочному типу проводимости, который преобладает в данном материале при температурах до 400–420 К, сменяясь при более высоких температурах электронным типом проводимости, обусловленным межзонными переходами [22]. Примечательно, что по порядку величины энергия активации для проводимости SnS  $p$ -типа близка к энергии ионизации двукратно заряженных вакансий олова  $V_{\text{Sn}}^{2+}$ , которые, согласно [23], являются преобладающим типом дефектов в данном материале.

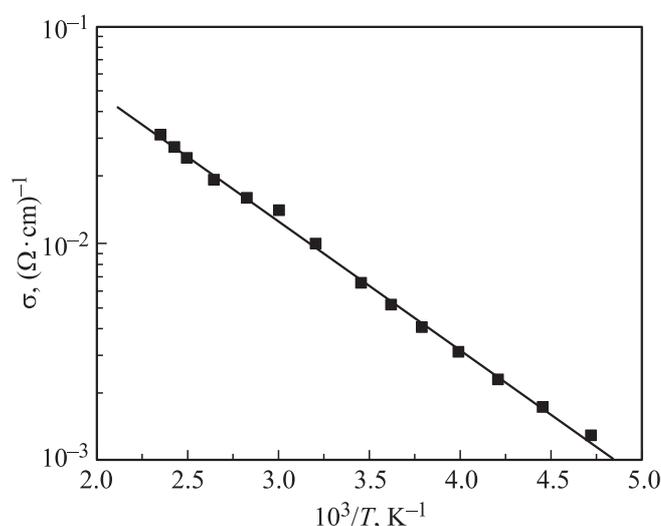


Рис. 6. Типичная температурная зависимость удельной электропроводности пленки SnS на стекле.

## 4. Заключение

В настоящей работе термическим вакуумным методом „горячей стенки“ были получены тонкие пленки SnS на подложках из чистого стекла и стекла с подслоем молибдена, после чего были исследованы их структурные и электрические свойства в зависимости от режимов получения.

Толщина пленок составляет от 0.5 до  $12 \mu\text{m}$  в зависимости от режимов получения. Полученные пленки являются однофазными и характеризуются распределением элементов, по толщине близким к стехиометрическому.

Установлено, что в зависимости от режимов получения возможно формирование пленок SnS с двумя типами преимущественной ориентации и морфологии. Для пленок, полученных при температурах подложки менее  $230^\circ\text{C}$ , характерна преимущественная ориентация в плоскости (111) и вертикальное расположение кристаллитов, в то время как для пленок, полученных при более высоких температурах подложки, наиболее характерна ориентация в плоскости (010) и горизонтальное расположение кристаллитов. Для пленок SnS на стекле с подслоем молибдена характерна преимущественная ориентация в плоскости (111) во всем интервале режимов получения.

Удельное электрическое сопротивление и температурный коэффициент термоэдс пленок SnS на стекле изменяются в интервалах от 12 до  $817 \Omega \cdot \text{cm}$  и от 37 до  $597 \mu\text{V/K}$  соответственно и существенно зависят от условий получения. Пленки с наименьшим сопротивлением и наибольшим температурным коэффициентом термоэдс получены при наименьших температурах подложки. Значения энергии активации, определенные по температурным зависимостям удельной электропроводности пленок, составляют 0.11–0.12 эВ и согласуются с данными для кристаллов.

Высокие значения термоэдс, полученные в настоящей работе, позволяют говорить о возможности создания на основе SnS эффективных тонкопленочных термоэлементов. Результаты настоящей работы лягут в основу дальнейшего совершенствования технологии получения пленок SnS с требуемой микроструктурой и электрофизическими свойствами, а также могут быть использованы при проектировании тонкопленочных приборов на основе этого материала.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] K. Reddy, N. Reddy, R. Miles. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **90**, 3041 (2006)
- [2] M. Gunasekaran, M. Ichimura. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91**, 774 (2007).
- [3] T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H. von Schnering. *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 879 (1986).

- [4] W. Albers, K. Schol. Philips Res. Rep. **16**, 329 (1961).
- [5] R. Sharma, Y. Chang. Bull. Alloy Phase Diagrams **7**, 269 (1986).
- [6] R. Kniep, D. Mootz, U. Severin, H. Wunderlich. Acta Crystallogr. B **38**, 2022 (1982).
- [7] A. Tanuševski, D. Poelman. Solar Energy Mater. Solar Cells **80**, 297 (2003).
- [8] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M. Calixto. Thin Solid Films **517**, 2497 (2009).
- [9] T. Sajeesh, A. Warriar, C. Kartha, K. Vijayakumar. Thin Solid Films **518**, 4370 (2010).
- [10] F. Kanga, M. Ichimura. Thin Solid Films **519** 725 (2010).
- [11] M. Devika, N. Reddy, K. Ramesh, V. Ganesan, E. Gopal, K. Reddy. Appl. Surf. Sci. **253**, 1673 (2006).
- [12] M. Devika, N. Reddy, K. Ramesh, K. Gunasekhar, E. Gopal, K. Reddy. Semicond. Sci. Technol. **21**, 1125 (2006).
- [13] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, D. Sreekantha Reddy, S. Venkatramana Reddy, K. Ramesh, E.S.R. Gopal, K.R. Gunasekhar, V. Ganesan, Y.B. Hahn. J. Phys.: Cond. Matter. **19**, 306 003 (2007).
- [14] R. Miles, O. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes. Thin Solid Films **517**, 4702 (2009).
- [15] A. Lopez-Otero. Thin Solid Films **49**, 3 (1978).
- [16] С.А. Башкаров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов. ФТП **45**, 765 (2011).
- [17] В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, С.А. Башкиров, В.А. Иванов. ФТП **45**, 1084 (2011).
- [18] R. Colin, J. Drowart. J. Chem. Phys. **37**, 1120, (1962).
- [19] 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).
- [20] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T. Ramakrishna Reddy. J. Electrochem. Soc., **154**, H67 (2007).
- [21] V.V. Lazenka, K. Bente, R. Kaden, V.A. Ivanov, V.F. Grementok. J. Adv. Microsc. Res. **6**, 53 (2011).
- [22] J.S. Anderson, M.C. Mortan. Nature **155**, 112 (1945).
- [23] H. Rau. J. Phys. Chem. Solids **27**, 761 (1966).