

Физические свойства тонких пленок SnS, полученных методом горячей стенки

© С.А. Башкиров[¶], В.Ф. Гременок, В.А. Иванов

Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Республики Беларусь
220072 Минск, Республика Беларусь

(Получена 18 ноября 2010 г. Принята к печати 1 декабря 2010 г.)

Представлены результаты исследования микроструктуры и оптических свойств тонких пленок SnS, полученных на стеклянных подложках методом горячей стенки, в зависимости от условий получения. Исследованы фазовый и элементный состав, морфология поверхности и спектры пропускания полученных пленок в диапазоне длин волн 400–2500 нм. Однофазные пленки характеризуются близким к стехиометрии элементным составом и высокой степенью преимущественной ориентации в плоскости (040). Оптическая ширина запрещенной зоны для прямых переходов составляет 1.07–1.27 эВ в зависимости от толщины пленок.

1. Введение

Сульфид олова (SnS) относится к классу полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ с проводимостью p - и n -типа в зависимости от элементного состава и характеризуется орторомбической кристаллической структурой $B16$ (структурный тип GeS, пр. гр. Pbnm). Сульфид олова характеризуется слоистой кристаллической структурой, атомные слои которой связаны только силами Ван-дер-Ваальса [1]. В связи с этим на поверхности кристаллов SnS отсутствуют незаполненные электронные уровни и не наблюдается пиннинг уровня Ферми, благодаря чему поверхность материала характеризуется высокой химической стабильностью. Указанные особенности электронной структуры позволяют использовать SnS для создания гетеропереходов с высокой степенью гетерогенности без промежуточных электронных уровней на поверхности контакта слоев [2].

В зависимости от условий получения, для пленок SnS характерны прямые и не прямые переходы, при этом оптическая ширина запрещенной зоны равна 1.1–1.5 эВ и коэффициент поглощения составляет величину порядка 10^4 – 10^5 см^{-1} , благодаря чему данный материал применяется в различных оптоэлектронных приборах [3–6].

В настоящее время отмечается интерес к использованию SnS в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечного излучения [5,6], благодаря низкой стоимости материала, которая обусловлена широким распространением олова и серы в природе.

Для получения пленок SnS применяются такие методы, как сульфуризация [7], соиспарение [8], распыление пучком электронов [9], спрей-пиролиз [10], термическое вакуумное испарение [11–14] и другие; при этом характеристики пленок, включая ширину запрещенной зоны, направление и степень преимущественной ориентации, фазовый и элементный состав, существенно зависят от условий получения пленок. В большинстве случаев для придания полученным пленкам характеристик, делающих возможным их эффективное использование в

оптоэлектронных приборах, требуется дополнительная температурная обработка (отжиг).

Цель данной работы — получение тонких пленок SnS технологически простым и не требующим последующего отжига методом горячей стенки [15–17], а также исследование их физических свойств в зависимости от условий получения.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала для напыления использовался поликристаллический сульфид олова, синтезированный методом сплавления. Для проведения синтеза была приготовлена стехиометрическая (с точностью до $5 \cdot 10^{-4}$ г) смесь материалов Sn и S (чистота 99.999%), которая была помещена и запаяна в стеклянную ампулу при давлении 10^{-3} Торр. Ампула помещалась в электрическую печь. Нагревалась со скоростью $25^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 450°C и выдерживалась при этой температуре в течение 7 дней, а затем при температуре 700°C в течение еще 10 дней. После этого проводилось охлаждение ампулы до комнатной температуры со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Напыление пленок SnS методом горячей стенки проводилось с использованием кварцевой трубки диаметром 1.2 см и длиной 12 см, внутри которой происходил перенос паров порошка SnS к подложке. В качестве подложек использовались стекла марки Corning 7059, которые помещались на расстоянии 1 мм от открытого края трубки. Напыление пленок производилось при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па и температуре стенок трубки 550°C . Температура подложек (T_s) варьировалась в интервале 210 – 300°C .

Тип проводимости полученных пленок определен методом термозонда. Кристаллическая структура и фазовый состав материалов исследовались методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра Siemens D-5000 на излучении CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с измерением 2θ в диапазоне от 10 до 100° и шагом 0.01° . Для определения калибровочных

[¶] E-mail: disput@yandex.ru

поправок значений 2θ использовался кремниевый эталон. Анализ фазового состава производился с использованием базы Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS). Элементный состав пленок исследовался методом рентгеноспектрального микроанализа с дисперсией по энергии (PCM) с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL 6400 (погрешность не более 2 ат%, чувствительность 0.1 ат%). Морфология пленок исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием указанного электронного микроскопа. Оптические характеристики полученных пленок определялись по спектрам пропускания, полученным в диапазоне от 400 до 2500 нм с использованием спектрометра Specord PC 210 UV-VIS с разрешением 5 нм.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Пленки SnS, полученные во всем указанном интервале температур подложки, имели гладкую поверхность без трещин и пор и плотно покрывали поверхность подложки. Ниже представлены физические свойства пленок, исследованные соответствующими методами, в зависимости от условий напыления.

Термоэлектрические исследования показали, что все полученные пленки имели p -тип проводимости.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, все полученные пленки являлись однофазными и содержали только фазу SnS орторомбической структуры, при отсутствии каких-либо посторонних кристаллических фаз, включая Sn, S, Sn₂S₃, SnS₂, SnO₂ и др. На рис. 1 представлены рентгенограммы пленок, полученных при температурах подложки $T_s = 210$ и 300°C ; параметры a , b , c элементарной ячейки SnS, рассчитанные по рентгенограммам пленок, полученных в интервале T_s от 210 до 300°C , принимали значения в интервалах $a = 4.270\text{--}4.296 \text{ \AA}$, $b = 11.226\text{--}11.257 \text{ \AA}$, $c = 3.982\text{--}3.991 \text{ \AA}$. Полученные значения параметров находились в хорошем соответствии с данными, приведенными в базе JCPDS для кристаллов SnS, а также с данными, представленными в литературе для пленок SnS, полученных различными методами [7–14].

Характерной особенностью полученных в настоящей работе пленок, являлась высокая степень преимущественной ориентации. Основными пиками на всех рентгенограммах являлись пики, соответствующие плоскостям (040) и (080), при этом пик плоскости (080) может рассматриваться как дифракционный максимум второго порядка от плоскости (040). Суммарная интенсивность пиков плоскостей (040) и (080) для каждого образца составляла 90–95% от суммарной интенсивности всех пиков фазы SnS на рентгенограмме. Наряду с пиками указанных плоскостей, на рентгенограммах образцов также присутствовали пики, соответствующие плоскостям (120), (021), (101), (131), (141), (002), (160),

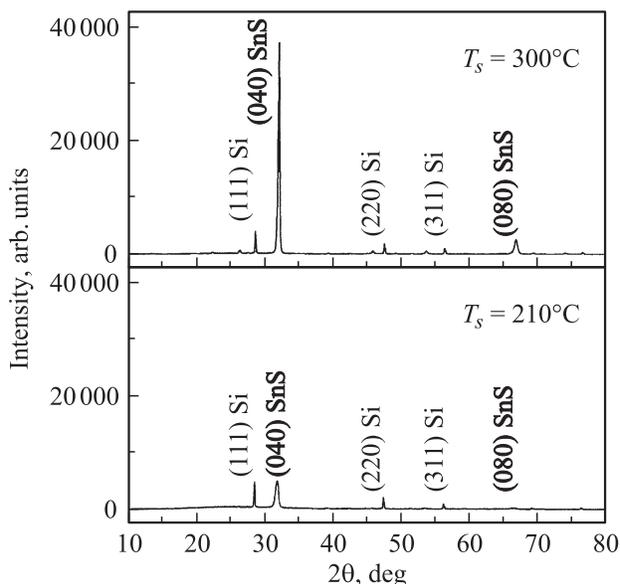


Рис. 1. Рентгенограммы пленок, полученных при $T_s = 210$ и 300°C .

интенсивность которых была крайне мала по сравнению с интенсивностью пиков (040) и (080). Аналогичный характер преимущественной ориентации отмечен в ряде работ, посвященных пленкам SnS, полученным методом термического испарения [12,13]. При этом авторы отмечают, что в зависимости от условий получения (температура подложки, расстояние между подложкой и источником вещества) для пленок SnS может быть характерна преимущественная ориентация как в плоскости (040), так и в плоскости (111). В настоящей работе, однако, для пленок SnS преимущественная ориентация в плоскости (111) не наблюдалась.

На рентгенограммах пленок, полученных при различных температурах подложки и одинаковом времени напыления, отмечено увеличение интенсивности пиков фазы SnS относительно пиков кремниевого эталона с ростом температуры подложки (рис. 1), что свидетельствует об увеличении толщины пленок с ростом T_s . Увеличение толщины пленок с ростом температуры подложки подтвердилось и при исследовании микрофотографий сколов пленок, полученных при разных температурах. Данный эффект, по-видимому, объясняется влиянием температуры подложки на кинетические параметры процесса формирования пленок.

Размер области когерентного рассеяния (размер зерна), рассчитанный по формуле Шеррера [18] для основного пика на рентгенограммах, в исследуемом интервале температур подложки, увеличивался с ростом T_s от 35 до 65 нм, что хорошо согласуется с данными работы по получению пленок SnS методом термического испарения [12,14].

Согласно данным PCM, полученные пленки не содержали посторонних элементов в пределах чувствительности метода. Независимо от температуры подлож-

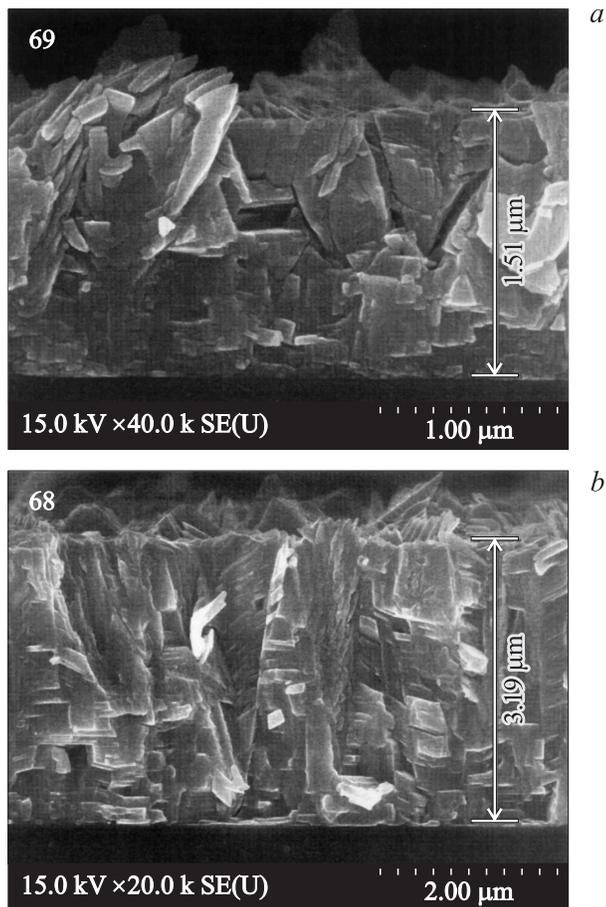


Рис. 2. Электронные микрофотографии поперечного сечения пленок, полученных при $T_s = 210$ (a) и $T_s = 300^\circ\text{C}$ (b).

ки при напылении элементный состав пленок характеризовался небольшим дефицитом серы относительно стехиометрии. Соотношение атомных процентов Sn/S для полученных пленок составляло в среднем 1.07 ± 1 . Наличие небольшого дефицита серы в указанных пределах является характерной особенностью тонких пленок SnS, полученных методами, связанными с конденсацией паров сульфида олова, а также пленок, подвергнутых отжигу, о чем свидетельствуют данные, представленные в ряде работ [12,13]. Данный эффект объясняют реиспарением серы в связи с высоким давлением пара [12]. При этом отсутствие в доступных для рентгенофазового определения количествах фазы простого вещества Sn в образцах пленок SnS, полученных в настоящей работе (рис. 1), равно как и в образцах, полученных в работах [12,13], позволяет сделать вывод о том, что наличие дефицита серы не связано с частичной диссоциацией фазы SnS по реакции $\text{SnS}_{(\text{тв.})} \rightarrow \text{Sn}_{(\text{тв.})} + \text{S}_{(\text{г.})} \uparrow$, а определяется, скорее, возникновением точечных дефектов в самой структуре фазы SnS, которыми могут являться межузельные атомы олова или вакансии серы. Отметим, однако, что наличие вакансий серы в качестве основного типа дефектов привело бы к возникновению *n*-типа

проводимости у пленок SnS, что противоречит широко представленным в литературе сведениям, согласно которым SnS как в форме кристаллов, так и в форме тонких поликристаллических пленок характеризуется преимущественно *p*-типом проводимости [13,19–21]. Более того, в ранних работах [19–21], посвященных исследованию фазового равновесия в системе S–Sn, отмечалось, что область гомогенности SnS лежит целиком в области избыточного содержания серы по отношению к стехиометрическому составу, при этом в качестве основных дефектов указывались вакансии олова, что и соответствует *p*-типу проводимости. Таким образом, избыток олова, наблюдающийся в образцах, обусловлен, по-видимому, наличием сверхстехиометрических атомов Sn в междоузлиях решетки. В работе [13] отмечен необычный характер зависимости типа проводимости от соотношения Sn/S, выражающийся в том, что образцы, обогащенные оловом, проявляют *p*-тип проводимости, в то время как образцы, обогащенные серой, характеризуются проводимостью *n*-типа, однако авторы [13] не приводят интерпретации данного явления.

Согласно результатам исследования морфологии пленок, полученные пленки были образованы плотно упакованными и хорошо сцепленными между собой плоскими ромбическими кристаллитами размером до 1.5 мкм. Средний размер кристаллитов увеличивался с ростом температуры подложки. На рис. 2 представлены электронные микрофотографии скола пленок SnS, полученных при температурах подложки 210 и 300°C. На микрофотографиях хорошо видно, что кристаллиты SnS ориентированы преимущественно параллельно плоскости подложки. Данный результат подтверждает сделанные по рентгенограммам пленок выводы о высокой степени преимущественной ориентации фазы SnS.

Спектры пропускания (рис. 3) в диапазоне длин волн от 400 до 2500 нм были получены для пленок в интервале T_s от 210 до 300°C. На образцах пленок с толщиной порядка 1–1.5 мкм наблюдалась сильная

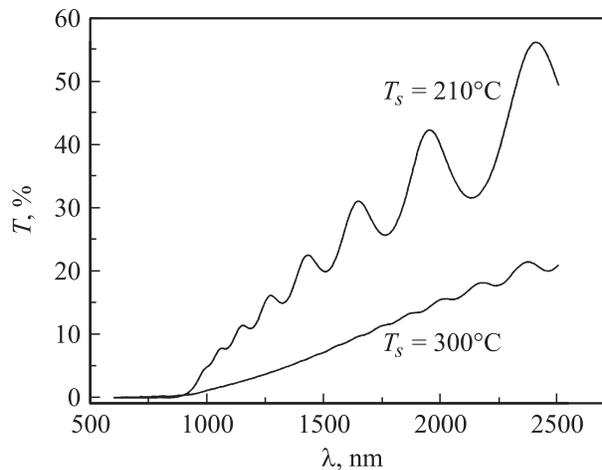


Рис. 3. Спектры пропускания пленок, полученных при $T_s = 210$ и 300°C .

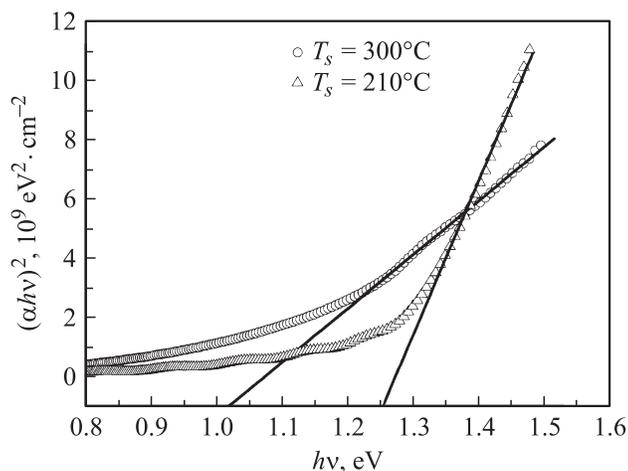


Рис. 4. Графики функций $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ для пленок, полученных при $T_s = 210$ и 300°C .

интерференция, выразившаяся в череде максимумов и минимумов на спектрах пропускания в диапазоне длин волн 1000–2500 нм, т.е. до края поглощения, при этом на пленках толщиной порядка 3 мкм интерференция практически полностью отсутствовала. Коэффициент поглощения α вблизи края поглощения был оценен по следующему соотношению [22]:

$$\alpha = 1/d \ln(1/T), \quad (1)$$

где d — средняя толщина пленки, определенная по микрофотографиям скола, T — пропускание.

Вблизи края поглощения коэффициент поглощения α связан с величиной оптической ширины запрещенной зоны E_g следующим соотношением [22]:

$$\alpha hv = C(hv - E_g)^{1/n}, \quad (2)$$

где hv — энергия фотонов, C — константа, n — показатель степени, равный 2, 2/3, 1/2 или 1/3 для прямых разрешенных, прямых запрещенных, непрямых разрешенных и непрямых запрещенных переходов соответственно.

Коэффициент поглощения пленок вблизи края поглощения составил порядка 10^4 см^{-1} . Анализ функций $(\alpha hv)^n = f(hv)$ (рис. 4) показал, что для полученных материалов наиболее характерны прямые разрешенные переходы с оптической шириной запрещенной зоны от 1.07 до 1.27 эВ в зависимости от толщины пленок, причем максимальные значения E_g были получены для пленок с минимальной толщиной. Полученные значения оптической ширины запрещенной зоны хорошо согласуются с результатами, представленными в работах по получению пленок SnS различными методами [7–14].

4. Заключение

В настоящей работе методом горячей стенки получены тонкие пленки SnS и исследованы их физи-

ческие свойства, включая кристаллическую структуру, элементный состав, морфологию и оптические свойства. Показано, что пленки являются однофазными, их кристаллическая структура по своим параметрам соответствует стандартам и характеризуется высокой степенью преимущественной ориентации в плоскости (040), что подтверждается рентгенографическими исследованиями. Элементный состав полученных пленок близок к стехиометрическому и характеризуется небольшим дефицитом серы. Размер зерна, определенный по формуле Шеррера, с увеличением температуры подложки изменялся от 35 до 62 нм. Все полученные пленки характеризуются p -типом проводимости. Коэффициент поглощения пленок составил порядка 10^4 см^{-1} . Оптическая ширина запрещенной зоны для прямых переходов изменялась от 1.07 до 1.27 эВ в зависимости от толщины пленок.

Исследования выполнены при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] A.Ghazali, Z. Zainal, M.Z. Hussein, A. Kassim. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **55**, 237 (1998).
- [2] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **79**, 57 (2003).
- [3] M. Parenteau, C. Carlone. Phys. Rev. B, **41**, 5227 (1990).
- [4] J.J. Loferski. J. Appl. Phys., **27**, 777 (1956).
- [5] K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles. Solar Energy Mater Solar Cells, **90**, 3041 (2006).
- [6] M. Sharon, K. Basavaswaran. Solar Cells, **25**, 97 (1988).
- [7] M. Sugiyama, K. Miyauchi, T. Minemura, K. Ohtsuka, K.I. Noguchi, H.I. Nakanishi. Jpn. J. Appl. Phys., **47** (6), 4494 (2008).
- [8] A. Ortiz, J.C. Alonso, M. Garcia, J. Toriz. Semicond. Sci. Technol., **11**, 243 (1996).
- [9] A. Tanuševski, D. Poelman. Solar Energy Mater. Solar Cells, **80**, 297 (2003).
- [10] N.K. Reddy, K.T.R. Reddy. Thin Sol. Films, **325**, 4 (1998).
- [11] 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).
- [12] M. Devika, N. Koteswara Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T. Ramakrishna Reddy. Semicond. Sci. Technol., **21**, 1125 (2006).
- [13] M. Devika, N. Koteswara Reddy, D. Sreekantha Reddy, S. Venkatramana Reddy, K. Ramesh, E.S.R. Gopal, K.R. Gunasekhar, V. Ganesan, Y.B. Hahn. J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 306 003 (2007).
- [14] M. Devika, N. Koteswara Reddy, K. Ramesh, V. Ganesan, E.S.R. Gopal, K.T. Ramakrishna Reddy. Appl. Surf. Sci. **253**, 1673 (2006).
- [15] A. Lopez-Otero. Thin Sol. Films, **49**, 3 (1978).
- [16] D.M. Unichak, K. Bente, G. Kloess, W. Schmitz, V.F. Grementok, V.A. Ivanov, V. Ukhov. Phys. Status Solidi C, **6**, 1191 (2009).

- [17] V. Gremenok, D. Unichak, V. Lazenka, K. Bente, V. Ivanov, S. Bashkirov, I. Tashlykov, A. Turovets. *Proc. 17th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Baku, Azerbaijan, 2010) p. 24.
- [18] P. Scherrer. *Göttinger Nachrichten Gesell*, **2**, 98 (1918).
- [19] W. Albers, C. Haas, H.J. Vink, J.D. Wasscher. *J. Appl. Phys.*, **32** (10), 2220 (1961).
- [20] H. Rau. *J. Phys. Chem. Sol.*, **27** (4), 761 (1966).
- [21] A. Lichanot, S. Gromb. *J. Chim. Phys. and Phys.-Chem. Biol.*, **67** (6), 1239 (1970).
- [22] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).

Редактор Л.В. Беляков

Physical properties of SnS thin films produced by hot wall deposition method

S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov

Scientific-Practical Materials Research Centre,
National Academy of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

Abstract The results of investigation of the microstructure and optical properties of SnS thin films, obtained on glass substrates by hot wall deposition, depending on the preparation conditions are presented. The phase and elemental composition, surface morphology and transmission spectra of the films in the wavelength range of 400–2500 nm are examined. Single-phase films showed near-stoichiometric elemental composition and high degree of preferred orientation in the plane (040). The optical band gap is 1.07–1.27 eV depending on film thickness for direct transitions.