

УДК 539.23

UDC 539.23

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК SnS, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»

MORPHOLOGY OF THE SURFACE OF SNS THIN FILMS RECEIVED WITH HOT-WALL EPITAXY METHOD

С. М. Барайшук,

*кандидат физико-математических наук,
доцент, заведующий кафедрой практической
подготовки студентов
БГАТУ;*

С. А. Башкиров,

*кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник ГНПО
«НПЦ НАНБ по материаловедению»;*

В. Ф. Гременок,

*доктор физико-математических наук,
доцент, заведующий лабораторией
физики твердого тела
ГНПО «НПЦ НАНБ
по материаловедению»;*

О. М. Михалкович,

*старший преподаватель кафедры физики
и методики преподавания физики
БГПУ;*

А. И. Туровец,

выпускник магистратуры БГПУ

S. Baraishuk,

*Candidate of Physics and Mathematics,
Associate Professor, Head of the Department
of Practical Training of Students, BSATU;*

S. Bashkirov,

*Candidate of Physics and Mathematics,
Researcher, State Scientific and Production
Association «Scientific-Practical Materials
Research Centre of the National
Academy of Sciences of Belarus»;*

V. Gremenok,

*Doctor of Physics and Mathematics,
Associate Professor, Head of The Laboratory
of Solid State Physics, State Scientific and
Production Association «Scientific-Practical
Materials Research Centre of the National
Academy of Sciences of Belarus»;*

O. Mikhalkovich,

*Senior Teacher of the Department of Physics
and Methods of Teaching Physics, BSPU;*

A. Turavets,

*Master of the Department of Physics and
Methods of Teaching Physics, BSPU*

Поступила в редакцию 20.09.16.

Received on 20.09.16.

Сульфид олова SnS представляет интерес для оптоэлектроники и рассматривается как перспективный поглощающий материал для тонкопленочных солнечных элементов. В работе методом атомно-силовой микроскопии с использованием оригинальной двухпроходной методики исследована поверхность пленок SnS, полученных методом «горячей стенки». Установлено влияние параметров режима получения пленок на структуру их поверхности. Определены значения средней шероховатости пленок.

Ключевые слова: SnS, сульфид олова, тонкие пленки, атомно-силовая микроскопия.

Tin sulfide SnS is of interest for optoelectronics and attracts attention as a promising absorbing material for thin-film solar cells. In the current paper the surface of the SnS thin films obtained by hot wall method was investigated by atomic force microscopy using the original two-pass method. The influence of the producing conditions on the film surface structure was found. The mean values of the film roughness were determined.

Keywords: SnS, tin sulfide, thin films, atomic force microscopy.

Введение. Полупроводник класса $\text{Al}^{\text{IV}}\text{Bi}^{\text{IV}}$ сульфид олова (SnS) в настоящее время привлекает внимание как один из наиболее перспективных поглощающих материалов для тонкопленочных солнечных элементов. В ряде работ показана возможность получения фоточувствительных тонкопленочных структур на основе гетеропереходов SnS/CdS и SnS/SnS₂ [1–3]. В числе достоинств SnS по

сравнению с существующими материалами выделяют его низкую стоимость, нетоксичность и химическую стабильность. SnS характеризуется оптическим коэффициентом поглощения до 10^4 см^{-1} и шириной запрещенной зоны до 1.1–1.5 эВ, что является близким к оптимальным значениям данных параметров для солнечных элементов.

При проектировании тонкопленочных солнечных элементов требуется наличие детальной информации о поверхности каждого из наносимых слоев, поскольку морфология поверхности определяющим образом влияет на адгезию слоев, барьерные характеристики структуры и, в конечном счете, определяет эффективность преобразования света. Мощным инструментом диагностики и исследования поверхности является метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [4–6].

Ранее были представлены результаты изучения структуры, оптических и электрических свойств пленок SnS, полученных термическим вакуумным методом «горячей стенки» [7–9]. В настоящей работе методом АСМ исследованы особенности морфологии поверхности пленок SnS в зависимости от параметров их получения при использовании данного метода.

Методика эксперимента. Методика получения пленок SnS подробно описана в работах [7; 8]. Параметры режимов получения пленок, обозначенных S1, S2, S3 и S4, которые наносились на стеклянную подложку и исследовались в настоящей работе, представлены в таблице.

Таблица – Условия получения образцов

Обозначение в работе	Температура стенок $T_w, ^\circ\text{C}$	Температура подложки $T_s, ^\circ\text{C}$	Время напыления $t_d, \text{мин}$
S1	600	220	50
S2	600	290	30
S3	600	330	15
S4	600	270	15

Для изучения морфологических особенностей поверхности пленок применен метод АСМ с использованием многофункционального сканирующего атомно-силового микроскопа NT 206. Участки поверхности $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ исследовались в двух-проходном контактном статическом режиме.

Трехмерное изображение поверхности, а также данные о шероховатости исследуемых образцов получают после математической обработки трехмерных массивов целых чисел, характеризующих положение кантилевера и его отклонение от положе-

ния равновесия. Значения шероховатости определяются по данным, усредненным по 10 различным площадкам, выбранным произвольным образом.

В процессе сканирования возникает необходимость сглаживать флуктуационные выбросы, которые могут весьма существенно, особенно при значительном радиусе кривизны кончика зондирующего острия, исказить морфологию поверхности при ее визуализации методом АСМ. В настоящей работе для устранения данных эффектов была применена оригинальная методика, включающая в себя сканирование в два прохода. Направление быстрого сканирования в обоих случаях были взаимно перпендикулярны, а переход от предыдущего прохода к следующему происходил без разрыва контакта зонда с поверхностью. Таким образом, вместо одной матрицы значений для положения зонда при стандартных способах снятия и обработки АСМ снимков получали две матрицы с одной площадки, которые при отсутствии флуктуаций должны совпадать. Отклонение зонда по высоте определялось усреднением координат по всем проходам. При этом исключались точки с явно выпадающими значениям высоты, вызванными грубыми ошибками. Именно группы таких точек при однопроходном сканировании формируют на изображениях поверхности несуществующий рельеф (артефакты). Устранение этого дефекта невозможно при применении классических многопроходных методик, а обработка специальными фильтрами может исказить реальную топографию поверхности. Тем не менее при наложении групп точек с использованием описанного метода становится очевидным наличие артефактов, их положение и направление сканирования, при котором они получены. Это позволяет исключить области с недо-стоверными данными.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Образцы S1 и S2.

Трехмерное изображение поверхности образца S1 представлено на рисунке 1.

На снимках поверхности образца S1 можно заметить наличие трех типов структур. Пологие образования 20–40 нм в вы-

соту и 50–200 нм в диаметре являются основой пленки и формируются, по-видимому, на первых этапах нанесения материала. Наряду с пологими образованиями наблюдаются более высокие формирования конусной формы с округлыми вершинами. Кроме того, на поверхности полученной пленки заметны мелкие разрозненные вкрапления более твердого материала

эллипсоидной формы длиной 10–30 нм и шириной 5–15 нм. Перечисленные особенности поверхности сопровождаются ростом средней шероховатости поверхности по сравнению с исходной подложкой до 60–90 нм для площадок 100 мкм².

Совершенно иная картина поверхности формируется у образца S2 (рисунок 2).

X: 9.9um Y: 9.9um Z: 567.8nm [3.8:1]
Ra: 64.7nm Rq: 82.1nm

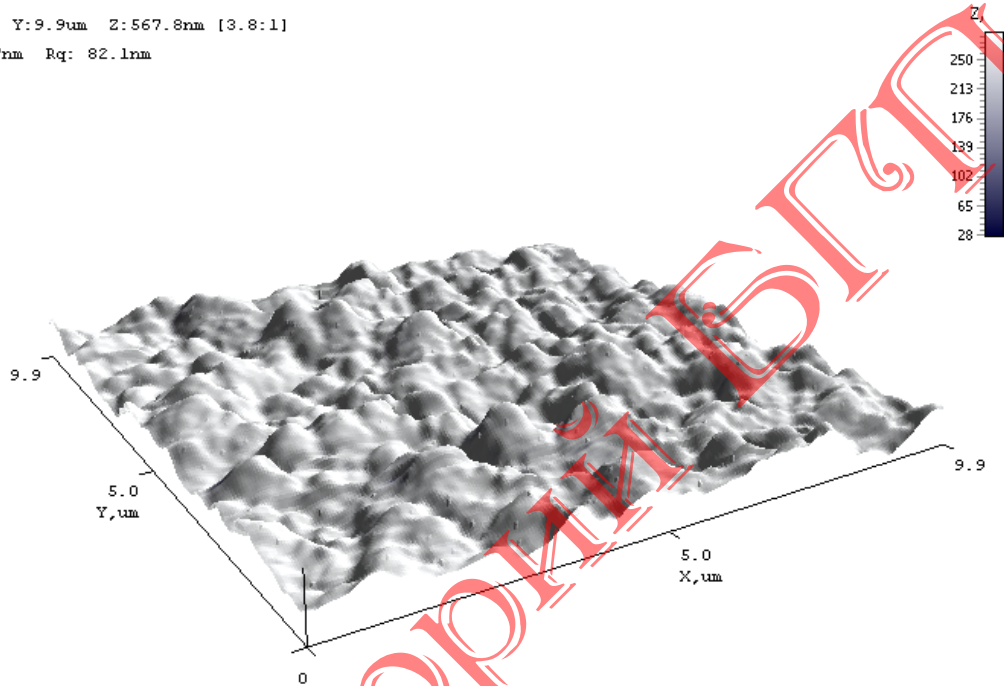


Рисунок 1 – Трехмерное изображение поверхности образца S1

X: 9.9um Y: 9.9um Z: 531.1nm [1.9:1]
Ra: 49.8nm Rq: 61.2nm

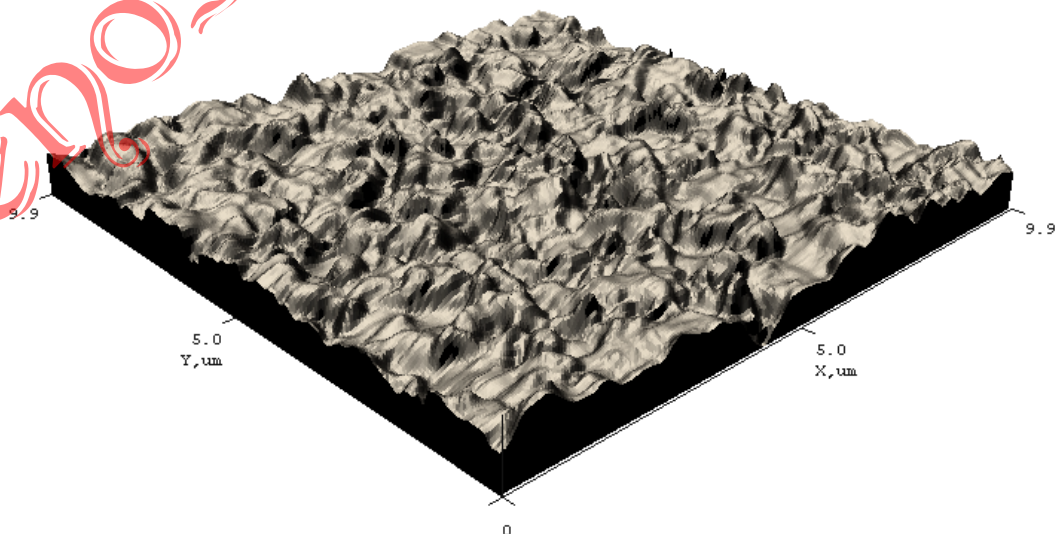


Рисунок 2 – Трехмерное изображение поверхности образца S2

На поверхности наблюдается большое количество острых конических образований высотой 50–70 нм, пологие участки представлены в основном конгломерациями основных форм. Вкрапления, как и другие мелкодисперсные включения, отсутствуют. Модуль упругости по работе зонда равномерен по всей поверхности новообразований. Также наблюдается наличие «пустот», то есть областей, имеющих значительно меньшую шероховатость по

сравнению с остальной поверхностью материала, что может свидетельствовать о неравномерном нанесении или о высокой температуре во время нанесения, в результате чего на поверхности образуются выровненные площадки расплавов.

Образцы S3 и S4.

В отличие от S1 и S2, образец S3 (рисунок 3) обладает низкой шероховатостью поверхности.

X: 10.0um Y: 10.0um Z: 155.9nm [6.4:1]
Ra: 10.4nm Rq: 13.9nm

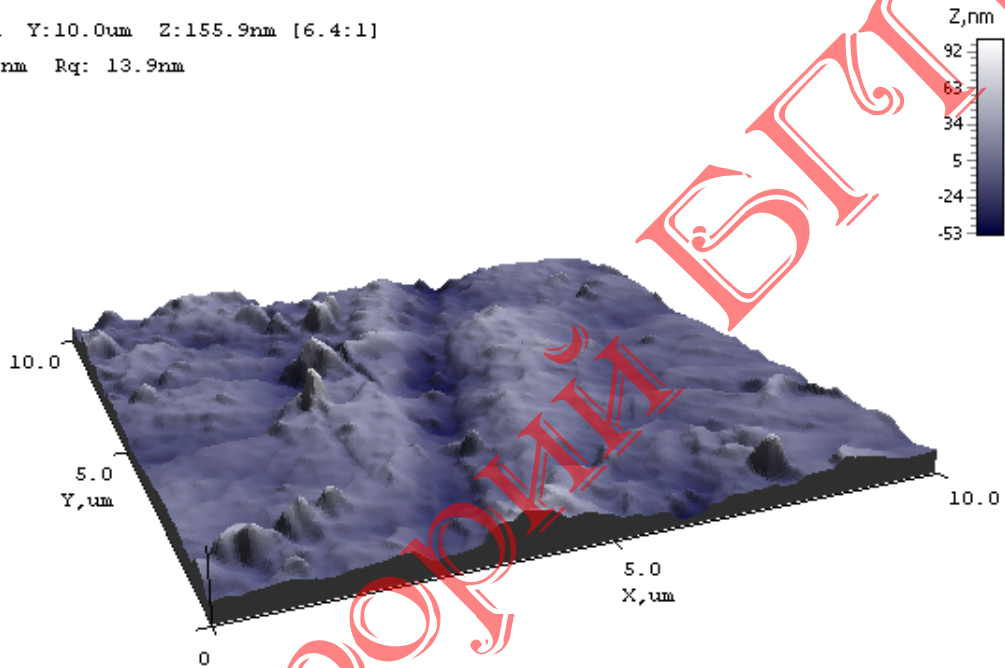


Рисунок 3 – Трехмерное изображение поверхности образца S3

X: 9.9um Y: 9.9um Z: 730.0nm [1.4:1]
Ra: 78.2nm Rq: 97.9nm

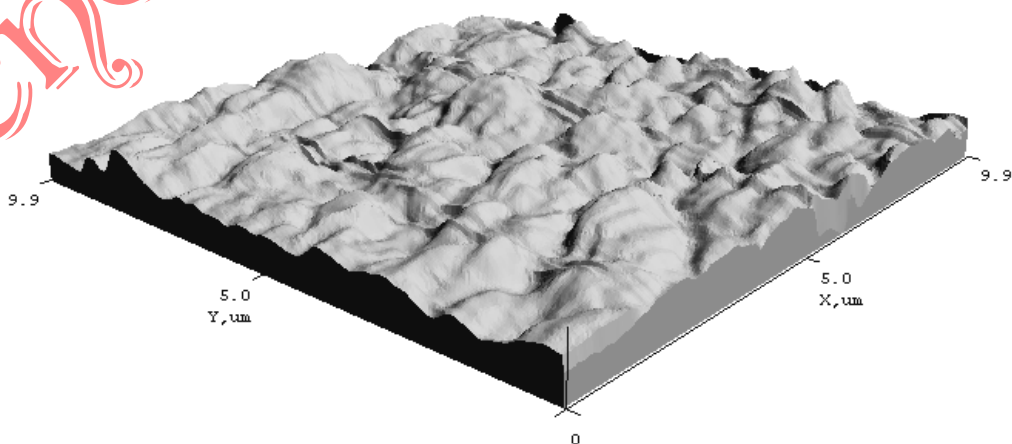


Рисунок 4 – Трехмерное изображение поверхности образца S4

На ней практически отсутствуют неоднородности, малое количество вкраплений материала при нанесении покрытия, что обусловлено хорошей адгезией наносимого слоя к подложке. Структура поверхности при этом однородна и по упругим свойствам.

При изучении поверхности образца S4 просматривается ячеистая структура (рисунк 4).

Ячейки можно условно разделить на малые до 0.5 мкм в диаметре и большие порядка 1 мкм в диаметре, при этом сформированная пленка имеет неоднородность по толщине порядка 20 %. Ячейки большего диаметра имеют остро очерченную границу с толщиной 10–40 нм. Модуль упругости данного покрытия примерно в 2 раз выше, чем у покрытия на образце S2. Твердость пленки составляет 80 % от твердости поверхности образцов S1, S2 и 40–60 % в сравнении с образцом S3.

Выводы. В настоящей работе методом АСМ исследована поверхность пленок SnS, полученных методом «горячей стенки» на стеклянных подложках. Установлено, что параметры режимов получения пленок существенным образом влия-

ют на морфологические особенности поверхности пленок. В частности, наименьшей шероховатостью (~15 нм) обладает поверхность пленок, которые были напылены на подложку при $T = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 минут, в то время как при температуре подложек $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ шероховатость поверхности пленок составила 65, 80 и 50 нм соответственно.

Выявлено существенное различие характера изображений поверхности структур, формирующихся при разных условиях нанесения пленок.

При проведении экспериментов установлено влияние температуры подложки и времени нанесения пленок на механические свойства их поверхности. Наибольшей твердостью обладает поверхность пленки, полученной при $T = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Твердость поверхности пленок, наносимых на подложку при температурах $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, снижается на 15–50 %.

Результаты работы могут быть полезны для подбора режимов получения пленок с требуемой морфологией и механическими свойствами поверхности при проектировании тонкопленочных приборов на основе SnS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ramakrishna Reddy K. T., Koteswara Reddy N., Miles R. W. Photovoltaic properties of SnS based solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, v. 90, p. 3041–3046.
2. Avellaneda D., Delgado G., Nair M. T. S., Nair P. K. Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 2007, v. 515, p. 5771–5776.
3. Ghosh B., Das M., Banerjee P., Das S. Fabrication of vacuum-evaporated SnS/CdS heterojunction for PV applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, v. 92, p. 1099–1104.
4. Барайшук, С. М. Изучение смачиваемости твердых тел методом математического моделирования контактных углов / С. М. Барайшук, О. Г. Бобрович, Х. Л. Хуан // Вестник науки и образования. – 2016. – № 8 (20). – С. 5–7.
5. Ташлыков, И. С. Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением хромовых покрытий / И. С. Ташлыков // Известия вузов. Сер. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – Москва. – № 1. – 2008. – С. 30–35.

REFERENCES

1. Ramakrishna Reddy K. T., Koteswara Reddy N., Miles R. W. Photovoltaic properties of SnS based solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, v. 90, p. 3041–3046.
2. Avellaneda D., Delgado G., Nair M. T. S., Nair P. K. Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 2007, v. 515, p. 5771–5776.
3. Ghosh B., Das M., Banerjee P., Das S. Fabrication of vacuum-evaporated SnS/CdS heterojunction for PV applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, v. 92, p. 1099–1104.
4. Barayshuk, S. M. Izucheniye smachivayemosti tvor-dykh tel metodom matematicheskogo modelirovaniya kontaktnykh uglov / S. M. Barayshuk, O. G. Bobrovich, Kh. L. Khuan. *Vestnik nauki i obrazovaniya*. 2016. № 8 (20). S. 5–7.
5. Tashlykov, I. S. Elementnyy sostav, topografiya i smachivayemost poverkhnosti grafita, modifitsirovan-nogo ionno-assistirovannym osazhdeniyem khromovykh pokrytiy / I. S. Tashlykov // *Izvestiya vuzov. Ser. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnyye pokrytiya*. – Moskva. – № 1. – 2008. – S. 30–35.

6. Барайшук, С. М. Атомно-силовая микроскопия для изучения поверхности тонких пленок SnS, получаемых методом «горячей стенки» / С. М. Барайшук, С. А. Башкиров // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: XI междунар. конф., Минск, 21–24 окт. 2014г. / Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Минск, 2014. – С. 84–88.
7. Башкиров, С. А. Физические свойства тонких пленок SnS, полученных методом «горячей стенки» / С. А. Башкиров, В. Ф. Гременок, В. А. Иванов // ФТП. – 2011. – Т. 45. – № 6. – С. 765–769.
8. Bashkirov S. A., Lazenka V. V., Gremenok V. F., Bente K. Microstructure of SnS Thin Films Obtained by Hot Wall Vacuum Deposition Method. J. Adv. Microsc. Res., 2011, v. 6, No. 2, p. 153–158.
9. Микроструктура и электрические свойства тонких пленок SnS / С. А. Башкиров [и др.] // ФТТ, 2012. – Т. 54. – № 12. – С. 2180–2185.
6. Barayshuk, S. M. Atombo-silovaya mikroskopiya dlya izucheniya poverkhnosti tonkikh plyonok SnS, poluchayemykh metodom “goryachey stenki” / S. M. Barayshuk, S. A. Bashkirov // Metodologicheskiye aspekty skaniruyushchey zondovoy mikroskopii: XI mezhdunar. konf., Minsk, 21–24 okt. 2014 g. / Institut teplo- i massobmena NAN Belarusi; redkol.: A. I. Sviridenok [i dr.]. – Minsk, 2014. – S. 84–88.
7. Bashkirov, S. A. Fizicheskiye svoystva tonkikh plyonok SnS, poluchennykh metodom “goryachey stenki” / S. A. Bashkirov, V. F. Gremenok, V. A. Ivanov // FTP. – 2011. – T. 45. – № 6. – S. 765–769.
8. Bashkirov S. A., Lazenka V. V., Gremenok V. F., Bente K. Microstructure of SnS Thin Films Obtained by Hot Wall Vacuum Deposition Method. J. Adv. Microsc. Res., 2011, v. 6, No. 2, p. 153–158.
9. Mikrostruktura i elektricheskiye svoystva tonkikh plynok SnS / S. A. Bashkirov [i dr.] // FTT, 2012. – T. 54. – № 12. – S. 2180–2185.

РЕПОЗИТОРИЙ ВДПУ