

УДК 539.23

UDC 539.23

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

С. М. Барайшук,

*кандидат физико-математических наук,
доцент, заведующий кафедрой практиче-
ской 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

Поступила в редакцию 20.09.16.

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

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*

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 $Al^{IV}Bi^{IV}$ 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

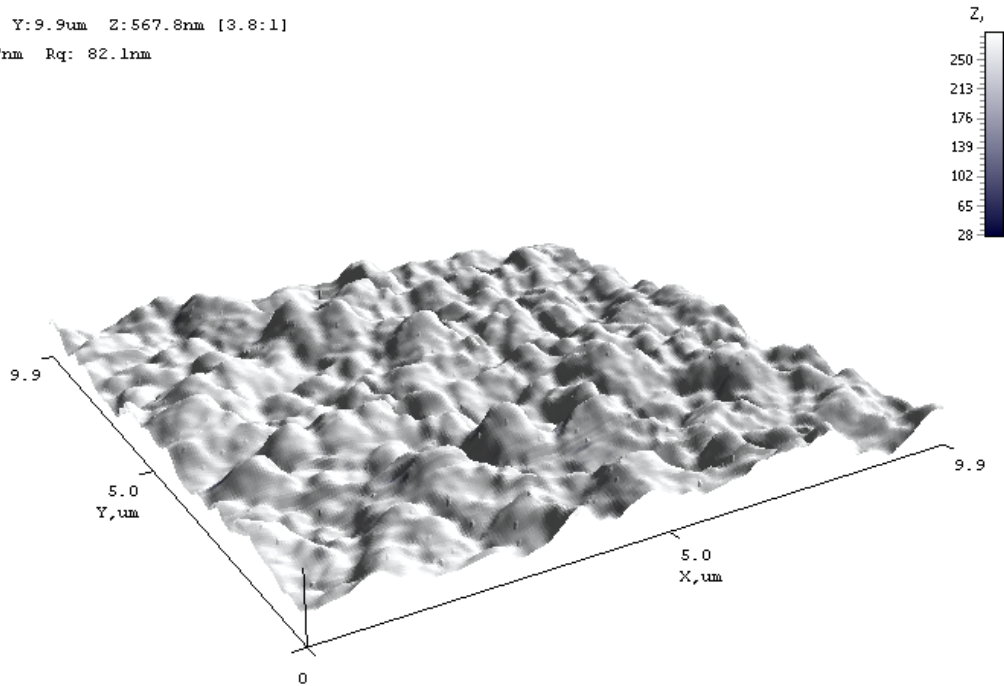


Рисунок 1 – Трехмерное изображение поверхности образца S1

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

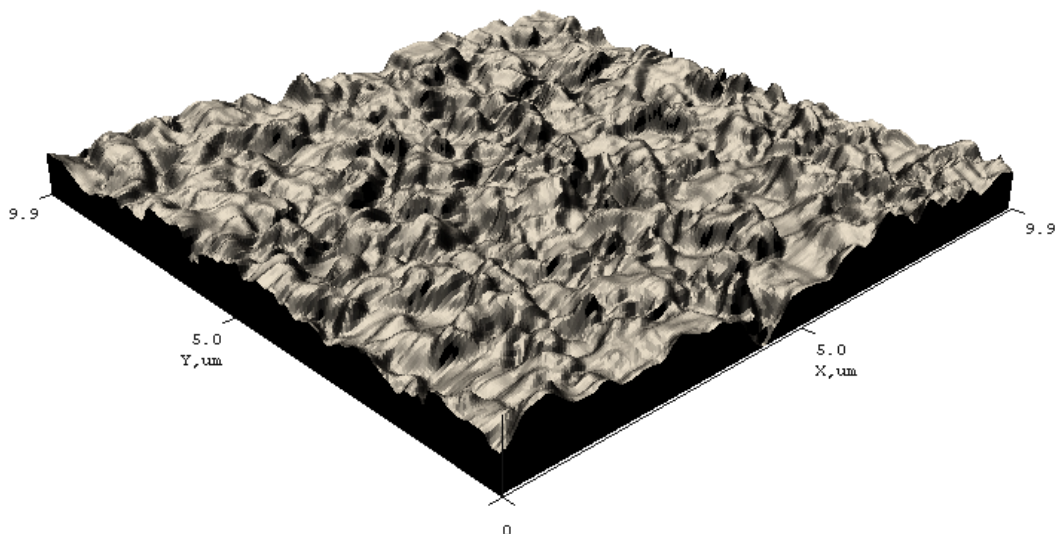


Рисунок 2 – Трехмерное изображение поверхности образца S2

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

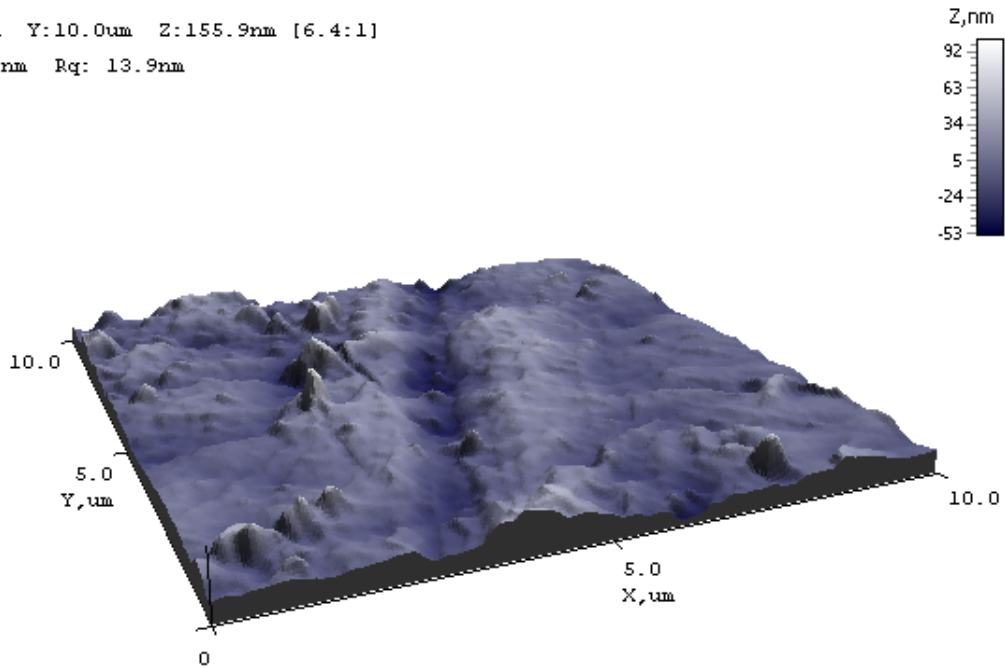


Рисунок 3 – Трехмерное изображение поверхности образца S3

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

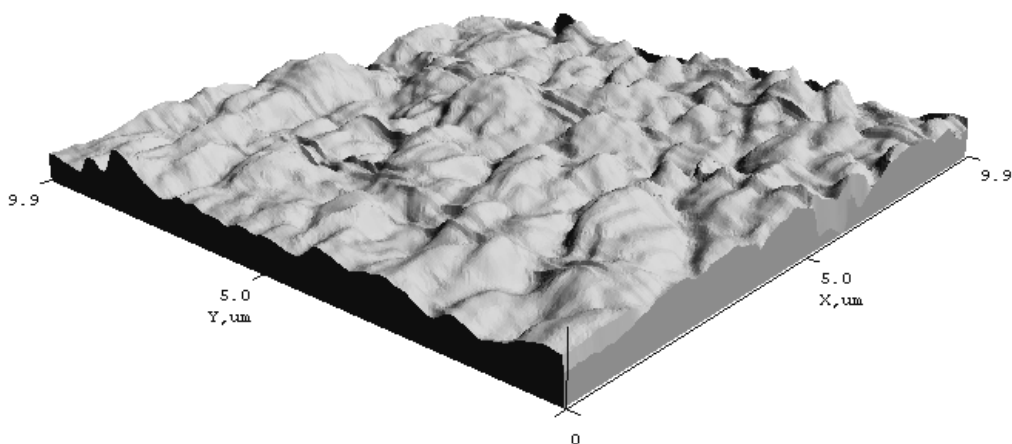


Рисунок 4 – Трехмерное изображение поверхности образца S4

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 tvorydykh 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, modifitsirovannogo 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.* Atombno-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 massoobmena 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 plyonok SnS / S. A. Bashkirov [i dr.] // FTT, 2012. – T. 54. – № 12. – S. 2180–2185.