

Пленки сульфида олова, полученные сульфурризацией прекурсоров из электроосажденного олова

Н.П. Клочко^{1,*}, А.В. Момотенко¹, В.Н. Любов¹, Н.Д. Волкова², В.Р. Копач¹,
Г.С. Хрипунов¹, М.В. Кириченко¹, Р.В. Зайцев¹

¹ *Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина*

² *Национальный аэрокосмический университет «Харьковский авиационный институт»,
ул. Чкалова, 17, 61070 Харьков, Украина*

(Получено 02.09.2014; опубликовано online 25.03.2015)

Работа посвящена разработке экономически выгодной и пригодной для широкомасштабного производства методики получения тонких пленок сульфида олова SnS фотовольтаического назначения. Тонкие пленки SnS с орторомбической структурой герценбергита были синтезированы путем сульфуризации в парах серы слоев олова, электроосажденных из стандартного раствора оловянирования. Синтезированный поликристаллический материал SnS является электронным полупроводником с шириной запрещенной зоны и коэффициентом оптического поглощения оптимальными для использования в солнечных элементах.

Ключевые слова: Сульфид олова SnS, Электрохимическое осаждение, Сульфуризация, Прекурсор, Полупроводник.

PACS numbers: 68.55.Ag, 81.15.Pq

1. ВВЕДЕНИЕ

Передовыми исследовательскими группами во всем мире сульфид олова (SnS) признан перспективным материалом оптоэлектроники. Тонкие пленки этого полупроводника могут быть использованы [1-14] в качестве базовых слоев солнечных элементов (СЭ) исходя из соответствия его физико-химических характеристик требованиям фотовольтаики, вплоть до теоретических предпосылок создания на базе SnS СЭ с КПД 25 % [8], с одной стороны, и благодаря дешевизне и доступности олова и серы, с другой. Солнечные элементы на основе SnS должны заменить тонкопленочные аналоги, содержащие токсичные, редкие и ценные элементы – СЭ с базовыми слоями из теллурида кадмия (CdTe) и диселенида меди, индия и галлия (CuIn_xGa_{1-x}Se₂).

На сегодняшний день для создания однофазных слоев SnS используются как реализуемые с помощью сложного оборудования вакуумные [3-5, 13] и парофазные технологии [7-8], так и простые и доступные жидкофазные химические методы, в том числе электрохимическое осаждение [1-2, 6, 9, 11-12, 14]. При этом большинство исследователей сообщает о синтезе пленок SnS с орторомбической структурой герценбергита (Herzenbergite, β -SnS) [3, 5-6, 9, 11]. Тем не менее, авторы [14] методом жидкофазного химического осаждения получили пленки SnS с кубической структурой цинковой обманки (zinc blende), а группой ученых [4, 13] вакуумным методом «горячей стенки» изготавливались слои сульфида олова с орторомбической структурой α -SnS. Данные об оптической ширине запрещенной зоны тонких пленок SnS в зависимости от метода получения по разным данным [1-14] варьируются очень широко – от 1.0 до 1.86 эВ. Наиболее часто упоминаются оптимальные

для использования этого материала в качестве базового слоя СЭ оптическая ширина запрещенной зоны для прямых переходов $E_g = 1.3$ эВ и $E_g = 1.1$ эВ – для непрямых. Очень сильно разнятся также данные о типе проводимости (получают как n -SnS, так и p -SnS) и об электрических свойствах полупроводниковых пленок SnS, изготовленных разными методами. Таким образом, несмотря на актуальность использования тонкопленочного материала SnS его нельзя считать достаточно изученным. С другой стороны, поскольку максимальное значение КПД СЭ на основе сульфида олова, достигнутое на сегодняшний день, составляет только 2.04 % [7], нельзя говорить и о существовании оптимизированной для фотовольтаики технологии создания пленок SnS.

Метод электрохимического катодного осаждения сочетает в себе простоту, доступность и пригодность для широкомасштабного производства с хорошей контролируемостью процесса изготовления пленок. В то же время, имеющиеся в литературе многочисленные рецепты электролитов для непосредственного электроосаждения сульфида олова SnS, например [1-2, 9, 11-12], рекомендуют очень разбавленные растворы с типичными концентрациями соли двухвалентного олова 30 мМ и тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃) 100 мМ, состав которых необходимо строго контролировать и корректировать из-за быстрого истощения в ходе процесса нанесения пленок. Причина использования разбавленных растворов для непосредственного электроосаждения SnS заключается в тиосульфате натрия, который, как известно [15-17], в кислой среде разлагается с выделением в объем электролита свободной серы тем интенсивнее, чем выше его концентрация. Подкисление же электролитов является необходимым условием (все рецепты электроосаждения SnS имеют pH < 7) во из-

* klochko_np@mail.ru

бежание гидролиза солей двухвалентного олова и образования осадков в объеме. Отметим, что согласно нашему опыту, даже разбавленные электролиты для одностадийного электроосаждения сульфида олова склонны к саморазложению, поскольку, как указано выше, условия, обеспечивающие стабильность $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и те условия, которые предотвращают гидролиз соли двухвалентного олова в растворах, являются взаимоисключающими.

Предлагаемый нами двухстадийный процесс изготовления слоев SnS состоит в электрохимическом осаждении прекурсоров в виде пленок олова и последующей сульфуризации прекурсоров путем их обработки в парах серы при повышенных температурах. Аналогичный подход, состоящий в электроосаждении или магнетронном распылении металлических слоев и их последующей сульфуризации в парах серы, применялся [18-19] для изготовления фоточувствительных пленок кестеритов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, использованных авторами [18-19] в качестве базовых слоев тонкопленочных кестеритных СЕ. Преимуществом двухстадийного метода с электроосаждением металлического прекурсора является простота и многолетний опыт использования хорошо отработанной, в том числе для массового производства, технологии гальванических покрытий. Например, для электрохимического осаждения качественных слоев олова разработан и успешно эксплуатируется целый ряд стабильных концентрированных электролитов [20-21]. Данная работа посвящена изучению структуры, оптических и электрических свойств пленок сульфида олова, полученных сульфуризацией прекурсоров в виде слоев Sn, электрохимически осажденных из стандартного пиррофосфатного электролита оловянирования. Показана возможность одновременной сульфуризации в реакторе нескольких пластин-прекурсоров без использования запаянных ампул, что открывает перспективу крупномасштабного производства полупроводниковых пленок сульфида олова для базовых слоев дешевых и доступных солнечных элементов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для электроосаждения пленок олова использовали стабилизированный источник питания постоянного тока ТЭС 5060-1 и двухэлектродную электрохимическую ячейку с анодом из нержавеющей стали. Катодами (рабочими электродами) служили стеклянные подложки, покрытые $\text{SnO}_2:\text{F}$ (пластины FTO марки TEC 7 фирмы Pilkington, USA) размером 2×3 см. Процесс электрохимического оловянирования осуществляли при комнатной температуре в стандартном пиррофосфатном электролите [20-21], содержащем 80 г/л SnCl_2 , 180 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и 50 г/л NH_4Cl . Режимы электроосаждения оловянных прекурсоров приведены в таблице 1. Электроосажденные пленки олова толщиной 0.45-1.74 мкм (табл. 1) были светлыми и надежно сцепленными с основой.

Процесс сульфуризации прекурсоров проводился с помощью вакуумного универсального поста ВУП-4М

при давлении остаточных газов не более $2 \cdot 10^{-2}$ Па. В качестве источника серы использовали порошок S (ГОСТ 1274-93). Рабочий объем помещенного в вакуумную камеру реактора для сульфуризации (рис. 1) был выполнен из кварца и снабжен внешним резистивным нагревателем, кюветой для серы, тремя подложкодержателями, термopарами для контроля температуры серы и прекурсоров и клапаном, предотвращающим утечку серы и других возможных летучих компонентов, образующихся в процессе сульфуризации. Весовые соотношения серы в объеме реактора (загружаемой в кювету) и олова в пленках прекурсоров составляли от 34 : 1 до 203 : 1 (табл. 1). Подложки FTO со слоями олова были размещены либо тыльной стороной к кювете с серой (рис. 1а), либо перпендикулярно к ней (рис. 1б) для предотвращения нежелательного осаждения на поверхности прекурсоров в процессе их сульфуризации избытка серы или легколетучих примесей. С целью выявления однородности режима сульфуризации в случае трех одновременно загружаемых в реактор подложек прекурсоров электроосаждали на большую подложку FTO (6×3 см), которую затем разрезали на три части и сульфуризовали. Так были получены образцы серии SnS 8.2: SnS 8.2.1, SnS 8.2.2 и SnS 8.2.3. С помощью резистивного нагревателя температуру подложек наращивали до 330°C , а нагрев кюветы с серой до температуры $100\text{-}110^\circ\text{C}$ происходил за счет теплопередачи в соответствии с температурно-временной зависимостью, приведенной на рис. 2. Достижение температуры серы в кювете 100°C соответствовало началу ее испарения, после чего процесс сульфуризации прекурсоров длился 0.5 часа (рис. 2). Для защиты сульфуризованных пленок от окисления снижение их температуры до комнатной осуществлялось по мере самопроизвольного охлаждения всей вакуумной системы. В результате взаимодействия олова с серой толщины d пленок после сульфуризации увеличивались и составляли для разных слоев SnS от 0.82 до 3.18 мкм (табл. 1). Слои сульфида олова были плотными, однородными по поверхности и хорошо сцепленными с подложками FTO.

Исследование оптических свойств сульфуризованных прекурсоров осуществляли с помощью спектрофотометра СФ-2000, оснащенного приставкой зеркального и диффузного отражения СФО-2000. В качестве контрольных образцов при регистрации спектров оптического пропускания $T(\lambda)$ в интервале длин волн λ от 350 до 1100 нм использовали подложки FTO. Измерения спектров отражения проводили при нормальном падении света. Спектры зеркального и диффузного отражения суммировали и получали спектры общего отражения $R(\lambda)$. Коэффициент поглощения a для каждой длины волны λ рассчитывали в соответствии с [14] по формуле $T(\lambda) = (1 - R(\lambda))^2 e^{-ad}$.

Оптическую ширину запрещенной зоны E_g пленок SnS определяли графически как описано в [2, 12], исходя из соотношений для прямых и непрямых переходов:

Таблица 1 – Режимы электрохимического осаждения пленок олова и их сульфуризации для получения слоев SnS

Образец	Режим электроосаждения пленок олова			Режим сульфуризации пленок олова для получения слоев SnS						
	Плотность тока, мА/см ²	Время осаждения, с	Толщина пленки Sn, мкм	Температура, °С	Расположение подложек	Время, час	Отношение масс серы в кювете и олова в пленке, m(S) / m(Sn)	Толщина пленки SnS d, мкм		
SnS 8.1	8.7	225	1.32	330	горизонтальное	0.5	34	2.41		
SnS 8.2.1	8.9	75	0.45				вертикальное	0.5	167	0.82
SnS 8.2.2									103	2.17
SnS 8.2.3					107	3.18				
SnS 8.3	9.8	180	1.19		вертикальное	0.5	203	1.77		
SnS 8.4	11.5	225	1.74				107	3.18		
SnS 8.5	12.0	120	0.97	203			1.77			

$$(ahv)^n = A(hv - E_g), \tag{1}$$

где A – постоянная, которая зависит от эффективной массы носителей заряда в материале; $h\nu$ – энергия квантов света, эВ; $n = 2$ для прямых разрешенных оптических переходов, $n = 1/2$ для непрямых разрешенных оптических переходов.

С целью анализа структурных и субструктурных параметров прекурсоров и сульфуризованных слоев рентгеновские спектры (XRD) регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-4М в излучении $CoK\alpha$ ($\lambda CoK\alpha = 1.7889 \text{ \AA}$). Сканирование производилось при фокусировке по Брэггу-Брентано (θ - 2θ). Обработка полученных рентген-дифрактограмм (отделение фона, разделение дублета $Ka1 - Ka2$ и др.), а также расчет параметров профиля дифракционных линий выполнялись с помощью программ «New_Profile v.3.4 (486)» и «OriginPro v.7.5». Наличие кристаллических фаз выявлялось путем сравнения данных экспериментальных рентген-дифрактограмм с базой эталонных данных JCPDS с помощью программы «PCPDFWIN v.1.30». Оценка областей когерентного рассеивания (coherent scattering region, CSR) и величин микронапряжений ϵ в слоях производились путем анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов, с учетом наличия инструментального уширения методом аппроксимаций Вильямсона-Холла согласно [22-23]. Параметры кристаллической решетки рассчитывали по положению двух последних проиндексированных линий рентген-дифрактограмм методом графической экстраполяции по Нельсону-Рилли (МНР) и уточняли методом наименьших квадратов (МНК) с помощью программы «UnitCell» с использованием всех зарегистрированных отражений рентгеновских дифрактограмм в соответствии с [22-23]. Относительные изменения параметров решетки ($\Delta a/a$, $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$) рассчитывали как отношение разницы экспериментальных и эталонных значений параметров кристаллических решеток к их эталонным значениям.

Для исследования текстуры электроосажденных прекурсоров Sn и полученных в результате сульфуризации слоев SnS по методу Харриса использовали значения интегральных интенсивностей рентген-дифрактометрических пиков в соответствии с [22]. Для каждого пика рассчитывали значение полюсной плотности $P(hkl)$, которая характеризует вероят-

ность, с которой нормаль к поверхности кристаллита совпадает с нормалью к плоскости (hkl) , то есть определяет количество кристаллитов с плоскостями (hkl) параллельными поверхности образца. Полюсные плотности определяли для всех зарегистрированных рентген-дифрактометрических пиков, значения $P(hkl) \gg 1$ приписывали осям текстуры.

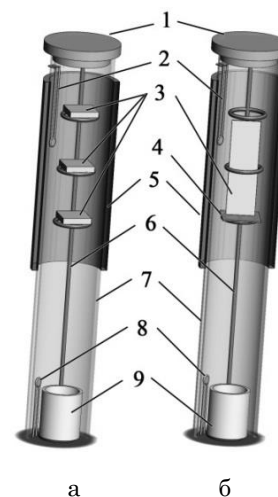


Рис. 1 – Реакторы для сульфуризации оловянных прекурсоров с горизонтальным (а) и вертикальным (б) расположением подложек: 1 – клапан, дополнительно закрепленный пружиной; 2 – хромель-алюмелевая термопара для контроля температуры подложек; 3 – подложки; 4 – стеклянная пластина для фиксации подложки; 5 – резистивный нагреватель; 6 – никелированный медный держатель; 7 – кварцевая труба; 8 – хромель-алюмелевая термопара для контроля температуры кюветы с серой; 9 – кювета с серой

Исследование морфологии поверхности оловянных прекурсоров и полученных сульфуризацией слоев сульфида олова производили с помощью металлургического микроскопа Sigeta MM-700, который представляет собой инвертированный тип оптического микроскопа.

Для определения электрических свойств изготовленных слоев сульфида олова создавали омические контакты, схема размещения которых показана на рис. 3. На поверхность SnS и FTO методом вакуумного напыления наносили прямоугольные полосы

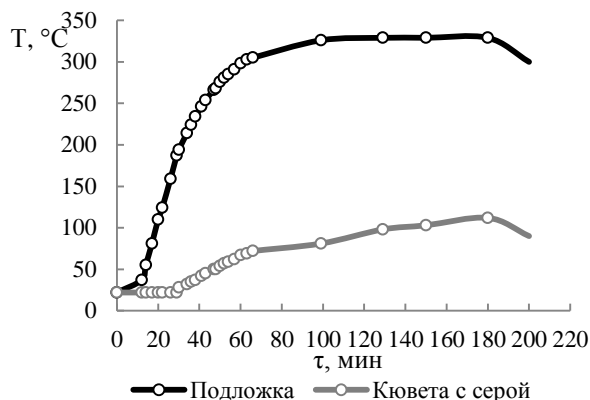


Рис. 2 – Температурно-временные зависимости для кюветы с серой и для оловянных прекурсоров в процессе их сульфурзации

индия с планарными размерами 2×6 мм, поскольку, согласно [24], по сумме характеристик именно In является наиболее подходящим контактным материалом для СЭ на базе SnS. Измерение темновых динамических вольт-амперных характеристик (ВАХ) $I = I(U)$ проводились по схеме характеристикиграфа [25]: контактное устройство соединялось с промышленным характериографом Л2-56 для непосредственной визуализации на экране электронно-лучевой трубки этого прибора динамической ВАХ исследуемого образца. Полученное по данным ВАХ общее сопротивление $R_t = UI$ между контактами f и g позволило рассчитать удельное сопротивление FTO:

$$\rho_{\text{FTO}} = R_t S / l, \quad (2)$$

где S – площадь прямоугольного индиевого контакта ($S = 2 \times 6$ мм); l – расстояние между контактами f и g .

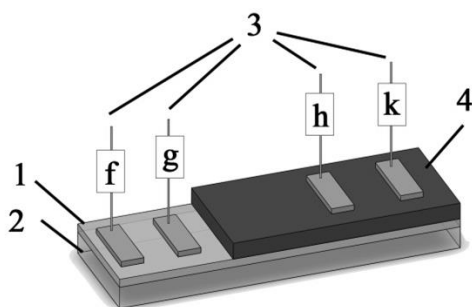
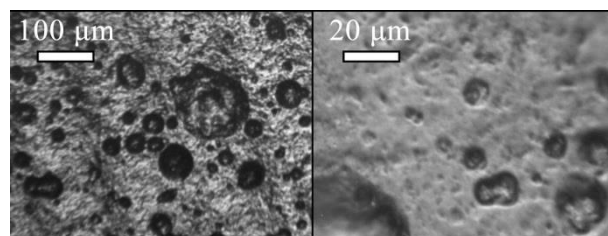


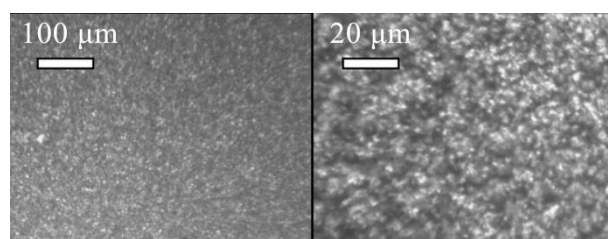
Рис. 3 – Схематическое изображение устройства для определения электрических параметров слоев сульфида олова: 1 – пленка FTO; 2 – стекло; 3 – электроды f, g, h, k , припаянные к индиевым контактам; 4 – полупроводниковый слой SnS

Поскольку рассчитанное по данным ВАХ $\rho_{\text{FTO}} = 3.5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см соответствовало паспортным данным FTO марки TEC 7 фирмы Pilkington, USA, его учитывали при вычислениях удельного сопротивления слоя сульфида олова ρ_{SnS} на основании ВАХ, зарегистрированных между контактами f и h, f и k, g и h, g и k, h и k . Принимая во внимание, что по результатам вольт-амперных измерений величина ρ_{FTO} примерно на семь порядков меньше, чем ρ_{SnS} , при расчетах ρ_{SnS} из ВАХ, зарегистрированных меж-

ду контактами f и h, f и k, g и h, g и k, h и k , полагали, что от одного индиевого контакта до другого ток проходит расстояние l вдоль подложки по слою FTO, а также преодолевает толщину d слоя SnS (0.82 – 3.18 мкм). Между контактами h и k ток дважды проходит сквозь слой SnS толщиной d , а расстояние l преодолевает по прозрачному электропроводному слою FTO. Во всех расчетах ρ_{SnS} использовали $S = 2 \times 6$ мм.



а



б

Рис. 4 – Микрофотографии поверхности электроосажденного прекурсора Sn ($d = 1.3$ мкм) (а) и слоя SnS 8.1 ($d = 2.4$ мкм), изготовленного путем сульфурзации этого прекурсора (б)

Тип проводимости полупроводникового материала SnS определяли методом термозонда по стандартной методике [26-27]. В качестве горячего зонда был использован молибденовый стержень длиной 20 см и диаметром 4 мм с рабочим торцом в форме полусферы с полированной зеркальной поверхностью радиусом 2 мм. Для обеспечения необходимой температуры зонда (60°C) использовали резистивный электронагреватель, смонтированный на части стержня, удаленной от рабочего торца. Холодный зонд отличался от горячего меньшей длиной, его торец находился на расстоянии ≈ 1 см от места касания полупроводника горячим зондом. Для регистрации знака термоэлектродвижущей силы был использован цифровой мультиметр MASTECH MS8268. При определении типа проводимости полупроводниковой пленки исходили из известной закономерности [26], что для электронного полупроводника в области повышенных температур возникает положительный объемный заряд, поскольку электроны диффундируют от горячего участка к холодному.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 4а приведены сделанные с разными увеличениями две микрофотографии поверхности прекурсора из электроосажденного слоя олова. Рентген-дифрактометрический анализ (рис. 5а, табл. 2) показал, что олово имеет характерную для электроосажденных из пиррофосфатного электролита пленок этого металла [28] тетрагональную модификацию

(JCPDS PDF#040673), является мелкозернистым поликристаллическим материалом с незначительной аксиальной текстурой в направлении $\langle 100 \rangle$ ($P_{100} = 2.7$), микронапряжения ε и относительные изменения параметров решетки в котором имеют порядок величин 10^{-3} . Электроосажденные пленки олова были плотными, имели хорошую адгезию к подложкам FTO и покрывали их равномерно.

Сульфуризация оловянных прекурсоров в режимах, приведенных в табл. 1, обеспечивала образование хорошо сцепленных с FTO слоев темно-серого цвета с гладкой поверхностью (рис. 4б), которые по данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 5б, табл. 3) состояли из поликристаллического моносulfида олова с орторомбической структурой герценбергита β -SnS (JCPDS PDF#390354). Пленки сульфида олова были нетекстурированными и не содержали примесных фаз. Расчет параметров решетки обнаружил немного увеличенные значения постоянных

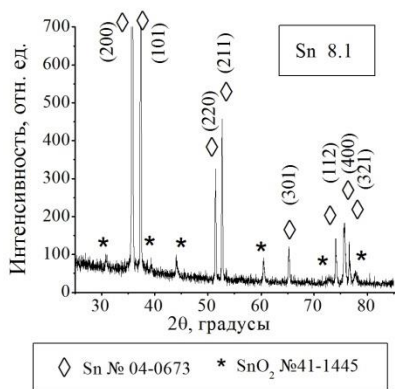
решетки и, соответственно, объема всей кристаллической решетки β -SnS (табл. 3). Слой сульфида олова SnS 8.1 был образован вдвое более крупными кристаллитами ($CSR = 110$ нм), чем исходный оловянный прекурсор. Заметим, что сульфурризацию образца SnS 8.1, как и одновременную сульфурризацию трех образцов SnS 8.2.1, SnS 8.2.2 и SnS 8.2.3 производили в реакторе с горизонтальным расположением подложек тыльной стороной к кювете с серой (рис. 1а). На рис. 6 показаны рентгеновские дифрактограммы одновременно сульфуризованных образцов SnS 8.2.1, SnS 8.2.2 и SnS 8.2.3. Эти слои были изготовлены из более тонких прекурсоров олова по сравнению с SnS 8.1, и поэтому сами были более тонкими, что проявилось на интенсивности и ширине дифракционных пиков β -SnS. Зерна в слоях сульфида олова из серии SnS 8.2 были более мелкими по сравнению с SnS 8.1 (их CSR

Таблица 2 – Типичные структурные характеристики электроосажденной пленки олова по сравнению с эталоном Sn тетрагональной модификации (JCPDS PDF#040673)

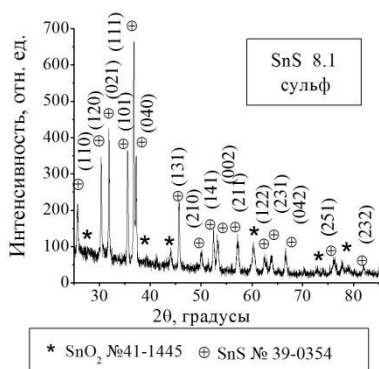
Образец	Метод расчета	Параметры решетки			CSR, нм	Относительные изменения параметров решетки, 10^{-3}		$\varepsilon, 10^{-3}$
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	объем решетки, Å^3		$\Delta a / a$	$\Delta c / c$	
Эталон Sn JCPDS PDF#040673	-	5.831	3.182	108.19	-	-	-	-
Прекурсор SnS 8.1	МНР	5.82	3.16	106.99	55	2.5	6.2	1.4
	МНК	5.83	3.19	108.60		0.7	2.3	

Таблица 3 – Структурные характеристики слоев сульфида олова по сравнению с эталоном SnS орторомбической модификации (JCPDS PDF#390354)

Образец	Метод расчета	Параметры решетки				CSR, нм	Относительные изменения параметров решетки, 10^{-3}			$\varepsilon, 10^{-3}$
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	объем решетки, Å^3		$\Delta a/a$	$\Delta b/b$	$\Delta c/c$	
Эталон SnS (β -SnS JCPDS PDF#390354)		4.329	11.19	3.983	192.943	-	-	-	-	
SnS 8.1	МНР	4.31	11.26	3.995	193.9	110	4.4	6.3	3.0	1.3-2.0
	МНК	4.31	11.23	3.995	193.5		3.7	3.3	3.0	
SnS 8.2.1	МНР	4.34	11.30	3.92	192.23	34-54	2.5	10.1	16.2	1.0-1.5
	МНК	4.32	11.26	3.97	193.61		1.0	6.2	2.3	
SnS 8.2.2	МНР	4.29	11.24	3.99	192.51	21-51	8.4	4.2	2.1	0.5-1.0
	МНК	4.32	11.21	4.00	193.59		3.0	1.9	4.5	
SnS 8.2.3	МНР	4.31	11.27	3.99	193.87	20-41	4.4	7.1	2.1	0.5-1.2
	МНК	4.31	11.22	4.00	193.18		5.5	2.2	4.6	
SnS 8.4	МНР	4.32	11.10	3.98	193.64	30-50	2.6	8	0.8	0.8
	МНК	4.31	11.24	3.99	193.64		4.2	4.8	3.0	
SnS 8.5	МНР	-	-	-	-	20	-	-	-	0.8
	МНК	4.3	11.25	4.00	193.83		6.3	5.5	5.3	



а



б

Рис. 5 – Рентгеновские дифрактограммы электроосажденного прекурсора Sn ($d = 1.3$ мкм) (а) и полученного из него путем сульфуризации при горизонтальном расположении подложки слоя SnS 8.1 ($d = 2.4$ мкм) (б)

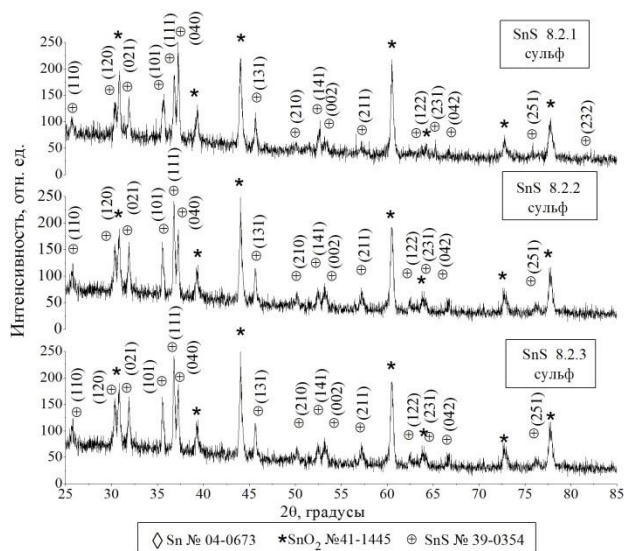


Рис. 6 – Рентгеновские дифрактограммы слоев сульфида олова ($d = 0.82$ мкм), полученных из электроосажденного прекурсора Sn ($d = 0.45$ мкм) путем одновременной сульфуризации при горизонтальном расположении подложек

составляли 20-54 нм), но микронапряжения ϵ и относительные изменения параметров решетки в них имели тот же порядок величин (табл. 3). Никаких примесных фаз в пленках SnS 8.2.1, SnS 8.2.2 и SnS 8.2.3 выявлено не было. Как свидетельствуют рис. 6 и

табл. 3, структурные параметры слоев сульфида олова, изготовленных из одного и того же прекурсора и сульфуризованных одновременно, мало отличались между собой.

В случае, когда сульфуризацию проводили при вертикальной установке подложек (рис. 16), так что пары серы, поднимаясь из кюветы, проходили вдоль поверхности прекурсоров (образцы SnS 8.3, SnS 8.4, SnS 8.5), не удалось избежать появления в поликристаллических слоях со структурой β -SnS некоторого количества примеси дисульфида олова SnS₂ гексагональной модификации (JCPDS PDF#401467) [29-30] (рис. 7). Области когерентного рассеивания β -SnS в образцах с вертикальной ориентацией подложек в процессе сульфуризации были меньшими. Это видно особенно наглядно, если сравнивать образцы сульфида олова с соизмеримыми толщинами, учитывая закономерное укрупнение кристаллитов с увеличением толщины пленки прекурсора и, соответственно, сульфида олова (табл. 3). Для относительно более тонкого из сульфуризованных с вертикальным расположением подложек образца SnS 8.5 на рентгеновской дифрактограмме (рис. 7) зарегистрировано гало, свидетельствующее о наличии в нем рентгеноаморфной фазы. Небольшое количество пиков на рентгеновской дифрактограмме этой пленки не позволило произвести расчеты структурных параметров по методу МНР. Однако с точки зрения текстуры, микронапряжений и искажений кристаллической решетки β -SnS слои сульфида олова, изготовленные при вертикальном расположении подложек в процессе сульфуризации, мало отличались от тех, которые сульфуризировались в реакторе с горизонтальным расположением подложек.

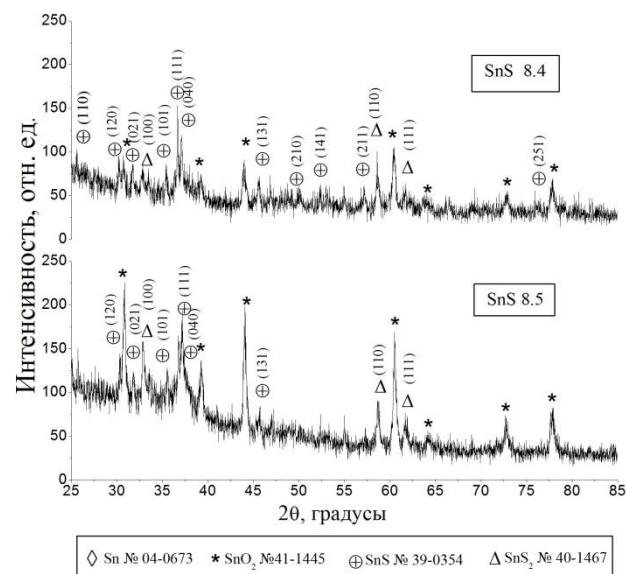


Рис. 7 – Рентгеновские дифрактограммы слоев сульфида олова, полученных из электроосажденного прекурсора Sn путем сульфуризации при вертикальном расположении подложек

Представленные на рис. 8 оптические спектры пропускания и отражения (вставка) показали, что все изготовленные слои сульфида олова являются почти непрозрачными и мало отражают видимый свет, причем как пропускание T , так и отражение R уменьша-

ются с увеличением толщин пленок SnS. Расчет на основании данных $T(\lambda)$ и $R(\lambda)$ коэффициентов оптического поглощения пленок SnS $\alpha(\lambda)$ дал средние значения $\alpha = (3-3.5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне (рис. 9), что свидетельствует о хорошем поглощении света изготовленными слоями сульфида олова – важном параметре для их применения в тонкопленочных СЭ. Использование формулы (1) для определения типа оптических межзонных переходов и ширины запрещенной зоны позволило выявить (рис. 10), что данный полупроводниковый материал является прямым и имеет ширину запрещенной зоны $E_g \approx 1.1-1.2 \text{ эВ}$, что благоприятно для его применения в качестве поглощающего слоя тонкопленочного СЭ.

Исследования изготовленных слоев SnS методом термозонда показали, что все они являются электронными полупроводниками, то есть имеют n -тип проводимости. Прямолинейный характер зависимостей на темновых ВАХ в диапазоне значений силы тока $\pm 100 \text{ мА}$ (рис. 11) подтвердил формирование омических контактов между индием и пленками сульфида олова, а также между In и FTO. Расчет на основании темновых ВАХ удельного сопротивления слоев SnS дал значения $\rho_{\text{SnS}} \approx 5-9 \text{ КОм}\cdot\text{см}$, приемлемые для использования этих пленок в качестве абсорберов тонкопленочных солнечных элементов.

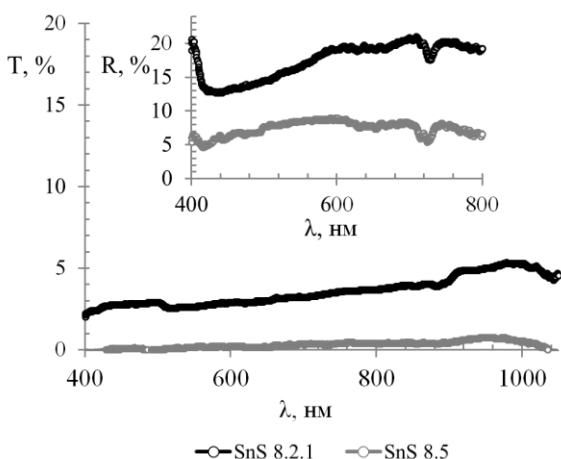


Рис. 8 – Спектры оптического пропускания и отражения (вставка) слоев сульфида олова: SnS 8.2.1 ($d = 0.8 \text{ мкм}$); SnS 8.5 ($d = 1.8 \text{ мкм}$)

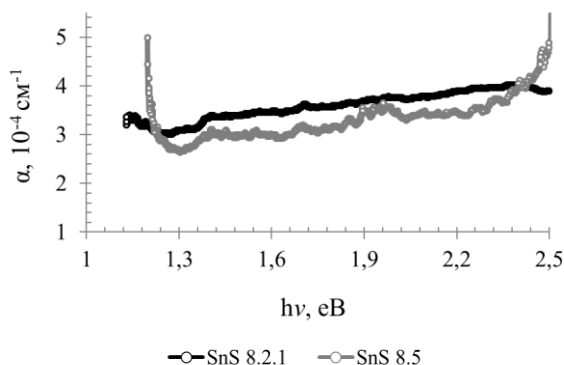


Рис. 9 – Зависимость коэффициентов оптического поглощения α слоев сульфида олова SnS 8.2.1 и SnS 8.5 от энергии квантов света $h\nu$

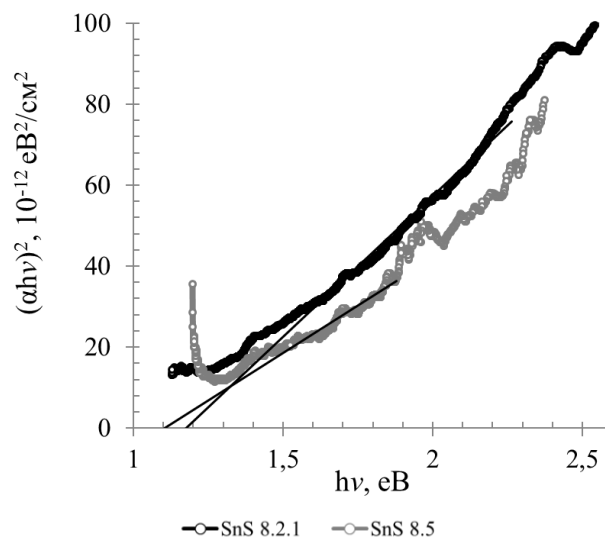


Рис. 10 – Определение ширины запрещенной зоны слоев сульфида олова SnS 8.2.1 и SnS 8.5 по зависимостям $(\alpha(h\nu))^2$ от $h\nu$

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Благодаря наличию двух стабильных степеней окисления олова, Sn^{2+} и Sn^{4+} , при сульфуризации этого металла вполне вероятно образование Sn_2S_3 , Sn_3S_4 , а также дисульфида олова SnS_2 , наблюдавшееся авторами [30-31]. Однако для использования в качестве базовых слоев СЭ наиболее пригодным по сумме физико-химических характеристик является именно полупроводник SnS, поскольку, например SnS_2 , имеет более широкую запрещенную зону и поэтому не может поглощать весь солнечный спектр. Кроме того, однофазная пленка SnS обладает преимуществами с точки зрения долговременной стабильной эксплуатации в составе СЭ. Как оказалось, при сульфуризации оловянных слоев в реакторе с вертикальным размещением подложек-прекурсоров наблюдается взаимодействие олова с избыточным количеством паров серы, из-за чего пленки сульфида олова оказываются двухфазными, состоящими из SnS и SnS_2 . Однако сульфуризация оловянных прекурсоров в реакторе с горизонтальным размещением подложек тыльной стороной к потоку паров серы устраняет этот недостаток и обеспечивает получение однофазных слоев β -SnS с более совершенной кристаллической структурой. Таким образом, режим сульфуризации электроосажденных оловянных прекурсоров с горизонтальным расположением подложек тыльной стороной к кювете с серой является оптимальным, поскольку обеспечивает получение однофазных слоев β -SnS. Кроме того, при такой конструкции реактора возможна сульфуризация нескольких прекурсоров одновременно.

Поскольку полученные путем сульфуризации электроосажденных оловянных прекурсоров слои сульфида олова имеют оптический коэффициент поглощения солнечного спектра α свыше 10^4 см^{-1} , для полного поглощения света достаточно толщин пленок SnS d менее 1 мкм. Тем не менее, рентгеноструктурный анализ показал, что изготавливаемые по нашей методике слои сульфида олова субмикронных толщин

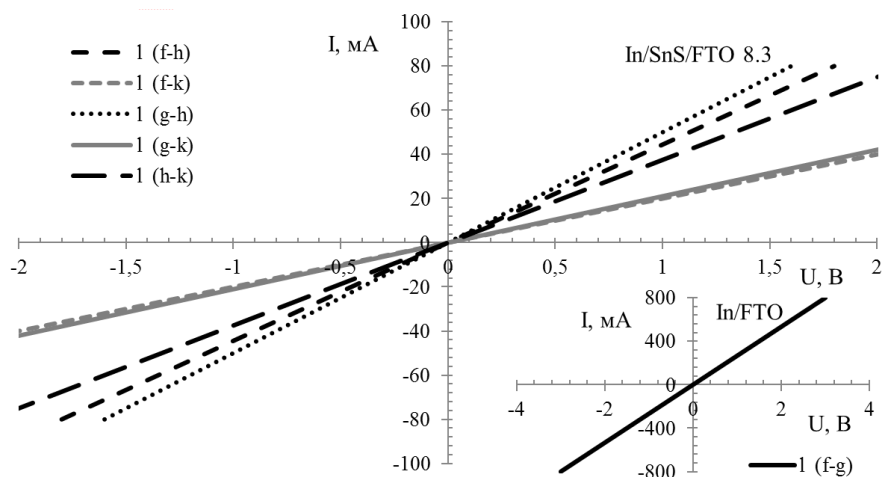


Рис. 11 – ВАХ слоев SnS на подложках FTO и ВАХ подложки FTO (вставка). Обозначения контактов соответствуют рис. 3

состоят из очень мелких кристаллитов, и поэтому приемлемой толщиной сульфурированной пленки должна быть d не менее 2.5 мкм, а значит, толщина электроосажденного оловянного прекурсора должна быть свыше 1.5 мкм.

5. ВЫВОДЫ

Разработана экономичная и пригодная для использования в массовом производстве методика получения поликристаллических слоев моносульфида олова с орторомбической структурой герценбергита β -SnS путем сульфуризации в парах серы в реакторе, пригодном для многократного использования, пленок металла, электроосажденных из стандартно-

го электролита оловянирования. Продемонстрирована возможность одновременного изготовления нескольких пластин с монофазными слоями SnS, имеющими идентичные структуру и свойства. Синтезированный нами поликристаллический материал SnS является электронным полупроводником с удельным сопротивлением $\rho_{\text{SnS}} \approx 5\text{-}9$ КОм см. Полученные пленки SnS характеризуются прямыми оптическими переходами, шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1.1\text{-}1.2$ эВ и коэффициентом оптического поглощения $\alpha = (3\text{-}3.5) \cdot 10^4$ см $^{-1}$ в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, а следовательно, по сумме физико-химических характеристик перспективны для использования в качестве базовых слоев тонкопленочных солнечных элементов.

Tin Sulfide Films Obtained by Sulfurization of Electrodeposited Tin Precursors

N.P. Klochko¹, O.V. Momotenko¹, V.M. Lyubov¹, N.D. Volkova², V.R. Kopach¹,
G.S. Khrypunov¹, M.V. Kirichenko¹, R.V. Zaitsev¹

¹ National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

² N. Zhukovsky National Aerospace University "Kharkiv Aviation Institute", 17, Chkalova Str., 61070 Kharkiv, Ukraine

This article is devoted to the development of cost-effective and suitable for large-scale production method for obtaining thin films of tin sulfide SnS for photovoltaic applications. Thin films of SnS with orthorhombic structure (Herzenbergite) were synthesized by sulfurization in sulfur vapor of tin films electrodeposited from a standard tinning solution. SnS synthesized polycrystalline material was an electronic semiconductor with bandgap and optical absorption coefficient optimum for utilization in solar cell.

Keywords: Tin sulfide SnS, Electrochemical deposition, Sulfurization, Precursor, Semiconductor.

Плівки сульфиду олова, отримані сульфурізацією прекурсорів з електроосажденного олова

Н.П. Клочко¹, О.В. Момотенко¹, В.М. Любов¹, Н.Д. Волкова², В.Р. Копах¹,
Г.С. Хрипунов¹, М.В. Кириченко¹, Р.В. Зайцев¹

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002
Харків, Україна

² Національний аерокосмічний університет «Харківський авіаційний інститут», вул. Чкалова, 17, 61070
Харків, Україна

Робота присвячена розробці економічно вигідної і придатної для широкомасштабного виробництва методики отримання тонких плівок сульфиду олова SnS фотовольтаїчного призначення. Шляхом сульфурізації в парах сірки плівок олова, електроосаджених зі стандартного розчину лудіння, були синтезовані тонкі плівки SnS з орторомбічної структурою герценбергіта. Синтезований полікристалічний матеріал SnS є електронним напівпровідником з оптимальними для використання в сонячних елементах шириною забороненої зони і коефіцієнтом оптичного поглинання.

Ключові слова: Сульфід олова SnS, Електрохімічне осадження, Сульфурізація, Прекурсор, Напівпровідник.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.M. Abdel Haleem, M. Ichimura, *J. Appl. Phys.* **107**, 034507 (2010).
2. R. Mariappan, M. Ragavendar, V. Ponnuswamy, *Optica Applicata XLI* No 4, 989 (2011).
3. C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderón, G. Gordillo, *Brazilian J. Phys.* **36** No 3B, 1046 (2006).
4. С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов, *ФТП* **45** No 6, 765 (2011) (S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, *Semiconductors* **45** No 6, 749 (2011)).
5. M. Devika, N. Koteeswara Reddy, F. Patolsky, K.R. Gunasekhar, *J. Appl. Phys.* **104**, 124503 (2008).
6. T.H. Patel, *The Open Surface Sci. J.* **4**, 6 (2012).
7. P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S.B. Kim, J. Heo, L. Sun, H.H. Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, R.G. Gordon, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 053901 (2013).
8. J. Park, M. Song, W.M. Jung, W.Y. Lee, J. Lee, H. Kim, I. W. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **33** No 10, 3383 (2012).
9. G.H. Yue, L.S. Wang, X. Wang, Y.Z. Chen, D.L. Peng, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 359 (2009).
10. L.A. Burton, A. Walsh, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 132111 (2013).
11. M. Zhao, Y. Du, X. Yang, *Appl. Mechanics Mater.* **299**, 183 (2013).
12. S. Cheng, Y. Chen, C. Huang, G. Chen, *Thin Solid Films* **500**, 96 (2006).
13. С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов, В.В. Шевцова, *ФТП* **54** No 12, 2372 (2012) (S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, V.V. Shevtsova, *Phys. Solid State* **54** No 12, 2497 (2012)).
14. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, *J. Alloy. Compd.* **490**, 180 (2010).
15. К. Хаускрофт, Э. Констебл, *Современный курс общей химии* (М.: Мир: 2002) (K. Hauskroft, E. Konstel, *Sovremennyy kurs obshchey khimii* (M.: Mir: 2002)).
16. Н.Л. Глинка, *Общая химия* (М.: Интеграл-пресс: 2004) (N.L. Glinka, *Obshchaya khimiya* (M.: Integral-press: 2004)).
17. *Лабораторный практикум по физической химии* (Ред. И.А. Курзиной) (Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та: 2008) (*Laboratornyy praktikum po fizicheskoy khimii* (Ped. I.A. Kurzinoy) (Tomsk: Izd-vo Tom. gos. arkhit.-stroit. un-ta: 2008)).
18. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Espíndola-Rodríguez, S. López-Marino, M. Placidi, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **112**, 97 (2013).
19. H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **93**, 996 (2009).
20. С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов, *Электролитические и химические покрытия* (Л.: Химия: 1990) (S.Ya. Grilikhes, K.I. Tikhonov, *Elektroliticheskiye i khimicheskiye pokrytiya* (L.: Khimiya: 1990)).
21. П.С. Мельников, *Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении* (М.: Машиностроение: 1979) (P.S. Mel'nikov, *Spravochnik po gal'vanopokrytiyam v mashinostroyenii* (M.: Mashinostroyeniye: 1979)).
22. *Структура и физические свойства твердого тела: Лабораторный практикум* (Ред. Л.С. Палатник) (Киев: Вища школа: 1983) (*Struktura i fizicheskiye svoystva tverdogo tela: Laboratornyy praktikum* (Ped. L.S. Palatnik) (Kiev: Vishcha shkola: 1983)).
23. С.В. Цыбуля, *Введение в структурный анализ нанокристаллов* (Новосибирск: НГУ: 2008) (S.V. Tsybulya, *Vvedeniye v strukturnyy analiz nanokristallov* (Novosibirsk: NGU: 2008)).
24. M. Devika, N. Koteeswara Reddy, F. Patolsky, K.R. Gunasekhar, *J. Appl. Phys.* **104**, 124503 (2008).
25. Ф. Мейзда, *Электронные измерительные приборы и методы измерения* (М.: Мир: 1990) (F. Meyzda, *Elektronnyye izmeritel'nyye pribory i metody izmereniya* (M.: Mir: 1990)).
26. В.А. Титов, В.В. Рыбкин, В.Ф. Соколов, В.Ю. Дубровин, С.А. Смирнов, Т.Г. Шикова, С.Р. Чернявский, *Электронное материаловедение: Лабораторный практикум* (Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т: 2003) (V.A. Titov, V.V. Rybkin, V.F. Sokolov, V.Yu. Dubrovin, S.A. Smirnov, T.G. Shikova, S.R. Chernyavskiy, *Elektronnoye materialovedeniye: Laboratornyy praktikum* (Ivanovo: Ivan. gos. khim.-tekhno. un-t: 2003)).
27. В.Ф. Лысов, *Практикум по физике полупроводников* (М.: Просвещение: 1976) (V.F. Lysov, *Praktikum po fizike poluprovodnikov* (M.: Prosveshcheniye: 1976)).
28. N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, N.D. Volkova, V.R. Kopach, A.V. Momotenko, V.N. Lubov, *Semiconductors* **48** No 4, 521 (2014).
29. R.M. Hazen, L.W. Finger, *Am. Mineralogist* **63**, 289 (1978).
30. Y.-T. Lin, J.-B. Shi, Y.-C. Chen, C.-J. Chen, P.-F. Wu, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 694 (2009).
31. N.R. Mathews, C.C. Garcia, I.Z. Torres, *Mater. Sci. Semiconductor Proc.* **16**, 29 (2013).