

УДК 661.225.2

ПОТЕНЦИАЛ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ГЕТЕРОПЕРЕХОДА SnS/ZnO, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Ан В.В.

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: an_vladimir@tpu.ru*

В работе приведены результаты исследования процессов получения тонкопленочного гетероперехода SnS/ZnO методом магнетронного распыления. Использовались наноструктурные мишени, приготовленные из нанопорошка сульфида олова, синтезированного методом СВС из стехиометрических смесей элементарной серы и нанодисперсного порошка олова, полученного электроискровым диспергированием оловянных гранул в среде гексана. Слой n-ZnO получали магнетронным распылением лабораторной мишени. Размер и морфология исходных частиц для приготовления материала наноструктурной мишени исследовались с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Их фазовый состав и размер областей когерентного рассеяния исследовался методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что полученный SnS-ZnO гетеропереход характеризуется хорошей адгезией слоев друг к другу, а также представляющими интерес для промышленного опробования значениями генерируемого при облучении солнечным светом фототока.

Ключевые слова: сульфид олова, оксид цинка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, гетеропереход, магнетронное распыление

POTENTIAL USE OF THE THIN FILM SnS/ZnO HETEROJUNCTION PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING

An V.V.

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education National Research
Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: an_vladimir@tpu.ru*

Thin film SnS/ZnO heterojunction was prepared by magnetron sputtering. Nanostructured targets prepared from tin sulfide nanopowder were used. Tin sulfide nanopowder was obtained via self-propagating high-temperature synthesis from stoichiometric mixtures of sulfur and tin nanopowder prepared by electrospark erosion of tin granules in a hexane medium. The n-ZnO layer was produced by magnetron sputtering of a laboratory target. Size and morphology of the initial particles for the preparation of the nanostructured target were studied using scanning electron microscopy. Their phase composition and the size of coherent scattering regions were studied by X-ray diffraction phase and structural analysis. It was found that the prepared SnS-ZnO heterojunction is characterized by good adhesion of the layers to each other as well as acceptable values of the photocurrent generated during irradiation with sunlight.

Keywords: tin sulfide, zinc oxide, self-propagating high temperature synthesis, heterojunction, magnetron sputtering

Развитие солнечной энергетики приобретает все большее значение в последние десятилетия [1]. В основном в промышленном масштабе при производстве солнечных панелей используется высокоочищенный поликристаллический кремний [2, 7]. Однако все больший интерес у специалистов по фотовольтаике вызывают тонкопленочные гетеропереходные материалы, в которых разные слои имеют разные абсорбционные свойства и значения ширины запрещенной зоны. К таким материалам относятся и тонкопленочные гетеропереходы на основе сульфидов и оксидов металлов. Большой прикладной потенциал имеют тонкие пленки сульфида олова (SnS) и оксида цинка (ZnO). Сульфид олова является альтернативным абсорбционным материалом в новом поколении тонкопленочных солнечных ячеек,

способным заменить хорошо известные фотовольтаические материалы на основе CdTe, содержащие токсичный кадмий [9].

В данной работе исследуется гетеропереход SnS/ZnO, полученный послойным напылением с использованием наноструктурной мишени сульфида олова и стандартной мишени оксида цинка.

Материалы и методы исследования

Тонкопленочный гетеропереход SnS-ZnO формировался путем магнетронного распыления мишени из оксида цинка и специально изготовленной мишени из наноструктурного сульфида олова, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из стехиометрических смесей элементарной серы и нанопорошка олова. Нанопорошок олова получали методом электроискровой эрозии оловянных гранул на установке, блок-схема которой представлена на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема установки по получению нанопорошка олова электроэрозивной эрозией

Установка состоит из реактора и импульсного источника питания. На дне реактора, изготовленного из диэлектрического материала, помещается слой оловянных гранул. Внешние электроды, изготовленные также из олова и подводящие энергию к слою гранул, расположены у противоположных стенок реактора и слегка поджимают гранулы в местах контакта. К внешним электродам прикладывается импульсное напряжение с амплитудой от 500 до 1000 В и с длительностью импульса 15–20 мкс. Максимальный ток разряда составляет 250–500 А. Энергия единичного импульса может изменяться в пределах 0,5–2 Дж. Важно при этом отметить, что один импульс напряжения приводит к образованию множества микроударов, имеющих длительность порядка 5 мкс и энергию $\sim 10^{-2}$ – 10^{-4} Дж [3, 4].

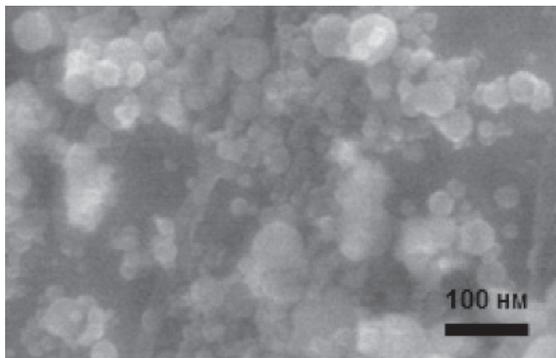


Рис. 2. Микрофотография нанопорошка олова, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа

Далее полученный нанопорошок олова (рис. 2) использовался для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сульфида олова (SnS) по методике, описанной в [6]. Для этого приготавливалась шихта из нанопорошка олова, смешанного в стехиометрическом соотношении с серой марки ОСЧ. Полученную шихту компактировали в цилиндрические образцы диаметром 30 мм и массой 50 г. СВС проводили в установке, представляющей собой герметичную камеру, конструкция которой позволяет поддерживать давление рабочего газа до 5 МПа. Ци-

линдрические образцы закреплялись в реакторе на специальном держателе. Экзотермическая реакция самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сульфида олова инициировалась путем пропускания постоянного тока через нихромовую спираль. Температура процесса контролировалась с помощью термопары, изготовленной из проводников вольфрам-рениевых сплавов ВР-5 и ВР-20, встроенной коаксиально в нижнюю часть цилиндрического образца и соединенной с контрольным осциллографом. Визуальный контроль процесса горения в реакторе осуществлялся через смотровое окно.

После синтеза полученный порошок сульфида олова отмывался от следов серы в ацетоне и использовался далее для получения наноструктурной мишени. Методика приготовления мишени заключается в просеве через сито с размером отверстий 63 мкм порошка сульфида олова в специальную стальную пресс-форму для прессования, представленную на рис. 3. Прессование осуществлялось на гидравлическом прессе П-50 (давление прессования $P = 22$ МПа).

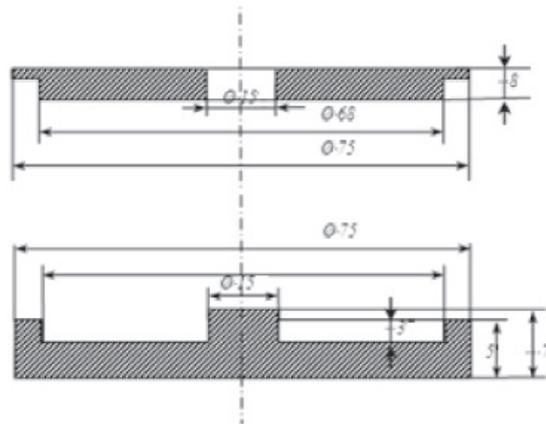


Рис. 3. Схематическое изображение пресс-формы наноструктурной мишени SnS

Эксперименты по магнетронному распылению мишеней из SnS, ZnO и Ag проводились с использованием лабораторной установки, сконструированной на основе серийной установки ННВ-6 «Булат». Данная установка представляет собой вакуумную камеру, оборудованную турбомолекулярным насосом. Предельное остаточное давление в камере составляет $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Внутренняя часть камеры представлена на рис. 4.

Перед напылением проводилась очистка подложек ионным пучком, создаваемым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов. Время очистки 5 минут, ток пучка составляет 10 мА при напряжении 1000 В. Расстояние между мишенью и подложкой составляет 3 см. Перед этим для улучшения адгезии напыляемого вещества к подложке стеклянные подложки проходили очистку в ультразвуковой ванне, протирались спиртом и нагревались до 230 °С с помощью нихромового нагревателя. Известно [8], что кроме влияния на адгезионные свойства температура подложки, на которую производится напыление, может также повлиять на кристаллическую структуру получаемой пленки (полиморфная фаза, аморфность) и на размер ее зерен. Магнетронное распыление мишеней осуществлялось при рабочем давлении аргона 0,12 Па, мощности распыления 100–150 Вт, скорости роста покрытия 33 нм/мин.

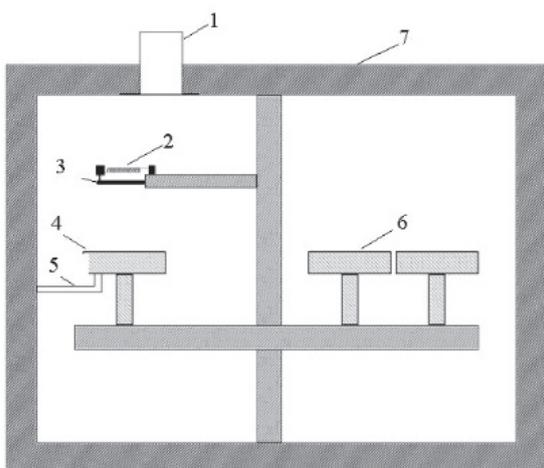


Рис. 4. Схематическое изображение установки ННВ-6 «Буллат»:
 1 – турбомолекулярный насос; 2 – нихромовый нагреватель; 3 – подложка; 4 – мишень;
 5 – гидравлическая система охлаждения;
 6 – ионный источник; 7 – камера

В работе изучался гетеропереход, содержащий полученные по тонкопленочной технологии слои: сплошной тыльный контакт (Ag), слой-абсорбер из полупроводника *p*-типа (SnS) и лицевое покрытие *n*-типа (ZnO). Значительный интерес при исследовании гетеропереходов такого типа представляет анализ топографии, являющийся первоначальным базовым этапом перед тем, как переходить к рассмотрению оптоэлектрических процессов, протекающих на границе раздела *p*-SnS/*n*-ZnO. В связи с этим в данной работе изучены параметры поверхности однослойных пленок Ag, SnS, ZnO, а также многослойного тонкопленочного гетероперехода Ag/*p*-SnS/*n*-ZnO, полученного магнетронным распылением.

Морфология напыленных пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «Ntegra-Aura» с полем сканирования 40×40 мкм в полуконтактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов NSG01. Обработка и анализ АСМ-изображений осуществлялись с помощью программного модуля Gwyddion. На основе функциональных возможностей программного модуля Gwyddion определяли следующие параметры: среднюю шероховатость, поверхностную пористость и средний размер пор.

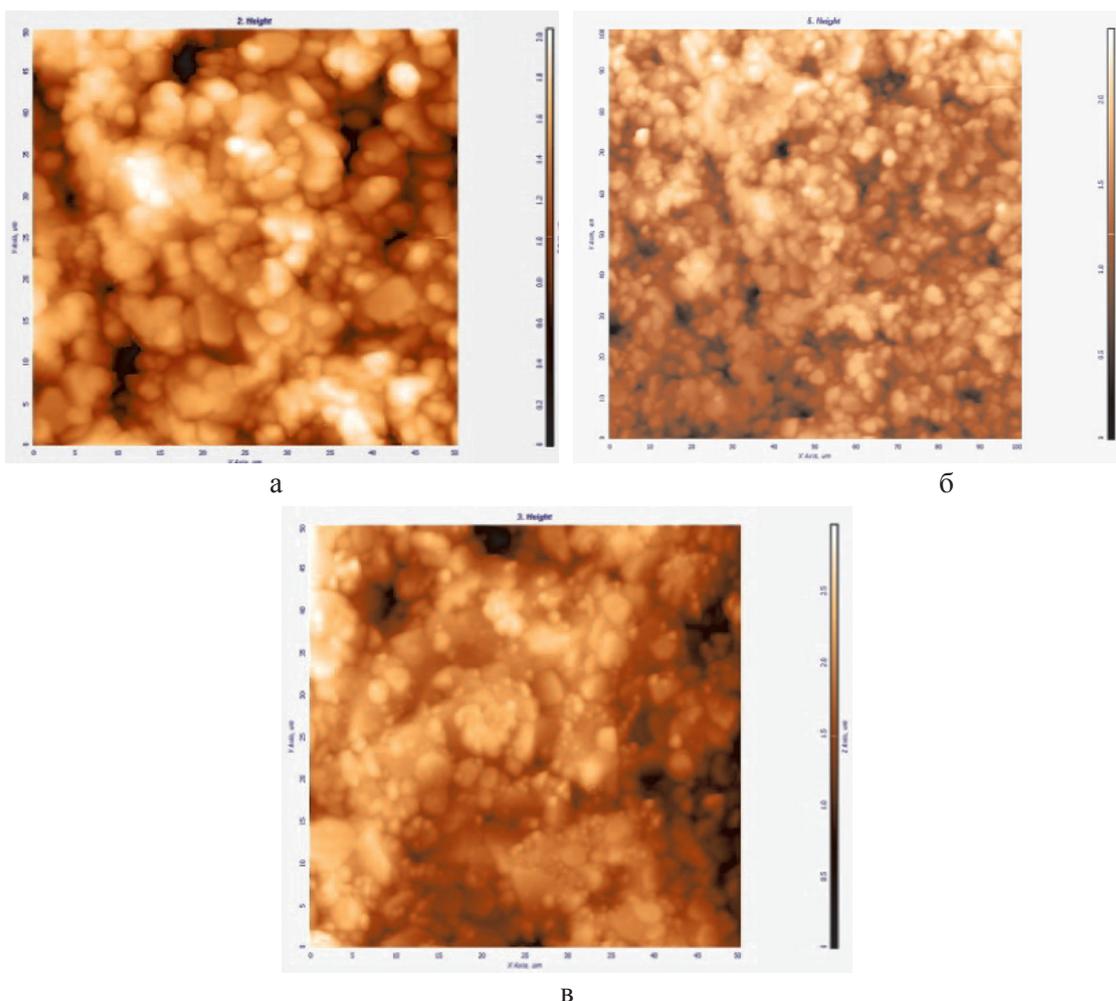


Рис. 5. АСМ-снимки поверхности тонких пленок SnS, полученных магнетронным распылением:
 а – тонкая пленка Ag; б – тонкая пленка ZnO;
 в – гетеропереход SnS-ZnO, нанесенный на тыльный контакт Ag

Результаты исследования и их обсуждение

Методом атомно-силовой микроскопии исследовались отдельно тонкие пленки оксида цинка, сульфида олова, а также весь гетеропереход, напыленный на серебряный тыльный контакт Ag–SnS–ZnO. Изображения сканируемой области образцов отдельных пленок и всего гетероперехода, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, приведены на рис. 5. Результаты анализа АСМ-изображений позволяют сделать предположение, что рост пленок в системе мог происходить согласно механизму Вольмера – Вебера, когда атомы, осаждаясь на поверхности, начинают образовывать кристаллические зародыши, формой напоминающие изолированные трехмерные островки [5]. Когда последующие атомы внедряются в зародыш, число атомов, адсорбированных на поверхности зародыша, уменьшается. Рост кристаллических зерен интенсифицируется по мере нарастания числа напыленных атомов, что в итоге приводит к образованию сплошной пленки.

Для АСМ-снимков всех образцов (индивидуальных пленок и всего гетероперехода) наблюдается схожая морфология поверхности. Топографически для индивидуальных тонких пленок характерно наличие некоторого числа крупных пор размером 6–8 мкм. Для поверхности гетероперехода Ag–SnS–ZnO характерна более плотная структура, параметр шероховатости снижается до величины 15 нм. Уменьшение пористости и соответственно размера пор в системе подложка Ag–SnS–ZnO может быть связано с постепенным заполнением пор последовательно напыляемыми атомами серебра, сульфида олова и оксида цинка, что способствует созданию более однородной структуры. Характерный размер пор в структуре Ag/p-SnS/n-ZnO составляет 1,04 мкм, значение поверхностной пористости составляет 1,8%.

Для полученных гетеропереходов, напыленных на стеклянные подложки, измерялся фототок, генерируемый гетеропереходом, при облучении солнечным светом в условиях среднего солнечного дня в середине июня в г. Томске. Фототок измерялся с помощью мультиметра цифрового Agilent Technologies U1252A. Полученные результаты показали, что среднее значение фототока, зарегистрированное в 20 точках лицевой поверхности гетероперехода (площадь 1500 см²), составило 120 мА.

Выводы

1. Методом магнетронного распыления получен тонкопленочный гетеропереход SnS/ZnO, нанесенный на тыльный серебряный контакт, полученный с помощью магнетронного напыления на стеклянной подложке.

2. Для полученного тонкопленочного гетероперехода SnS–ZnO характерна хорошая адгезия слоев друг к другу, при этом не наблюдалось изменения свойств фотовольтаического элемента в течение года. Значение генерируемого при облучении солнечным светом фототока может представлять интерес для промышленного опробования.

3. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, средний размер пор в гетеропереходе SnS–ZnO составляет 1,04 мкм, а значение поверхностной пористости достигает 1,8%.

Список литературы

1. Акимова В.В. Типология стран по уровню развития солнечной энергетики // Вестник Московского университета. Серия 5: География. – 2015. – № 4. – С. 89–95.
2. Алфёров Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38. – № 8. – С. 937–948.
3. Байрамов Р.К. Особенности электроискрового диспергирования некоторых металлов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – вып. 5. – С. 771–773.
4. Даниленко Н.Б., Галанов А.И., Корнев Я.И., Балухтин П.В., Шиян Л.Н., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А., Савельев Г.Г. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды // Нанотехника. – 2006. – № 4(8). – С. 81–91.
5. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1988. – 324 с.
6. An V., Bozheyev F., Richecoeur F., Irtegov Y. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides // Materials letters. – 2011. – Vol. 65, № 15 – P. 2381–2383.
7. McEvoy A. et al. (ed.). Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications. – Elsevier, 2003.
8. Ren B., Huang J., Wang L., Tang K., Qin K., Pan Z., Xia Y. Effects of substrate temperature on morphology, structure and chemical composition of Cu₂S films, Proc. SPIE 9068, Eighth International Conference on Thin Film Physics and Applications, 90680L (December 16, 2013).
9. Sinsermsuksakul P., Chakraborty R., Kim S.B., Heald S.M., Buonassisi T., Gordon, R.G. Antimony-doped tin (II) sulfide thin films // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24, № 23. – P. 4556–4562.

References

1. Akimova V.V. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5: Geografija*, 2015, no. 4, pp. 89–95.
2. Alfjorov Zh.I., Andreev V.M., Rumjancev V.D. *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2004, Vol. 38, no. 8, pp. 937–948.
3. Bajramov R.K. *Zhurnal prikladnoj himii*, 2003, Vol. 76, no. 5, pp. 771–773.
4. Danilenko N.B., Galanov A.I., Kornev Ja.I., Baluhtin P.V., Shijan L.N., Jurmazova T.A., Javorovskij N.A., Savel'ev G.G. *Nanotekhnika*, 2006, no. 4, pp. 81–91.
5. Ievlev V.M., Trusov L.I., Holmjanskij V.A. *Strukturnye prevrashhenija v tonkih penkah. 2-e izd., pererab. i dop. M.: Metallurgija*, 1988.
6. An V., Bozheyev F., Richecoeur F., Irtegov Y. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides // *Materials letters*. 2011. Vol. 65, no. 15. pp. 2381–2383.
7. McEvoy A., Markvart T., Castañer L., Markvart T., Castaner L. (Eds.). (2003). *Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*. Elsevier, 2003.
8. Ren B., Huang J., Wang L., Tang K., Qin K., Pan Z., Xia Y. Effects of substrate temperature on morphology, structure and chemical composition of Cu₂S films, Proc. SPIE 9068, Eighth International Conference on Thin Film Physics and Applications, 90680L (December 16, 2013).
9. Sinsermsuksakul P., Chakraborty R., Kim S.B., Heald S.M., Buonassisi T., Gordon, R.G. Antimony-doped tin (II) sulfide thin films // *Chemistry of Materials*. 2012. Vol. 24, no. 23. pp. 4556–4562.