

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbSnS

Иванов В.А.<sup>1</sup>, Черный В.В.<sup>1</sup>, Гременок В.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет

<sup>2</sup>ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

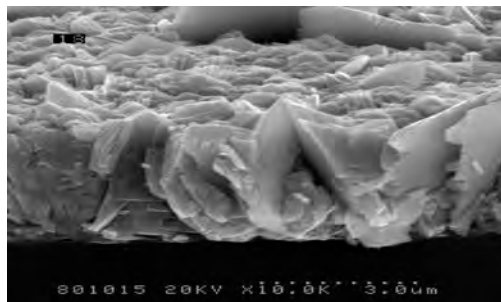
Минск, Республика Беларусь

Среди новых полупроводниковых материалов, перспективных для создания различных элементов оптоэлектроники особый интерес представляет изучение полупроводникового твердого раствора PbS-SnS. Соединение PbS является полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g = 0,41$  эВ и нашло широкое применение как фоточувствительный материал для изготовления фоторезисторов и фотодиодов [1]. Сульфид свинца имеющий в большинстве случаев сверхстехиометрический свинец имеет n-тип проводимости. Соединение SnS также является полупроводником p-типа проводимости и имеет прямую ширину запрещенной зоны, полученную оптическими методами  $E_g = 1,3$  эВ [2,3]. В системе SnS-PbS образуется ограниченный ряд твердых растворов, поскольку PbS имеет кубическую структуру типа NaCl, а SnS имеет орторомбическую структуру. По данным работ [4,5] предельная растворимость PbS в SnS составляет  $\approx 50$  мол.%, а SnS в PbS - около 10 мол.%. Изменение состава твердого раствора приводит к изменению всех электрофизических свойств, как электрических, так и оптических. Поэтому исследование свойств системы PbS-SnS представляет большой интерес для фотовольтаического применения. В данной работе исследована структура и электропроводность пленок PbSnS с различным составом.

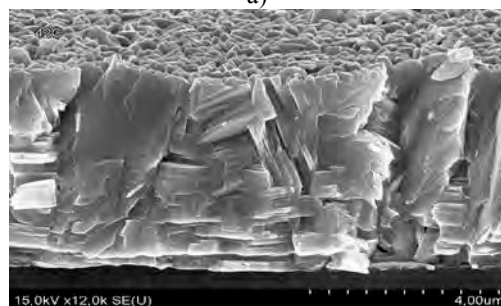
Тонкие пленки PbSnS с различным составом были приготовлены на стеклянных подложках термическим вакуумным испарением методом «горячей стенки» нагретого до  $600^\circ\text{C}$  измельченного порошка предварительно синтезированного Pb-Sn-S слитка. Полученные таким методом пленки PbSnS показали хорошее соответствие между их стехиометрией и соотношением Pb/Sn/S в поликристаллических слитках, используемых для напыления.

Кристаллическая структура пленок была исследована рентгеновской дифрактометрией (XRD), используя Siemens D-5000 - дифрактометр с  $\text{CuK}_\alpha$  источником. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний  $d$  с данными таблиц JCPDS. Элементный состав (EDX) пленок был исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа Stereoscan F-360. Поперечное сечение (SEM) пленок были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-806F. На рис. 2 приведены поперечные сечения

пленок PbSnS с концентрациями атомов свинца а) – 0 ат.% и б) – 12,63 ат.%.



а)



б)

Рис. 1. Микрофотографии скола (б) пленок PbSnS с концентрацией атомов свинца а) – 0 ат.% и б) – 12,63 ат.%

Рентгеноструктурные исследования пленок показали, что полученные при температурах подложек  $240 - 360^\circ\text{C}$  поликристаллические пленки являются монофазными с орторомбической структурой. Существует также хорошее соответствие между рентгенограммами порошкообразных образцов полученных кристаллических пленок для основных наблюдаемых отражений от плоскостей. Изображение поперечного сечения и наклонного обзора свидетельствуют о том, что поликристаллические пленки плотные, кристаллические и гладкие с зеркальной поверхностью. Вид поверхности показывает, что пленки в основном состоят из двух различных размеров зерна: крупные зерна в диапазоне от 400 до 600 нм и зерна меньшие, чем 50 нм. Составы полученных пленок, определенные из EDX-анализа указывают на то, что пленки имеют дефицит серы относительно состава материала мишени. Поэтому, сера, имеющая высокое давление паров может конденсироваться на подложке более медленными темпами, чем другие элементы, создавая небольшой дефицит её в тонких пленках.

Удельное сопротивление было измерено методом Ван-дер-Пау. В качестве электрических контактов применялся электропроводящий клей "Leit-C". Предварительными исследованиями было установлено, что эти контакты являются омическими в температурном интервале  $\Delta T = 80-380\text{K}$ . Исследуемые образцы при регистрации температурных зависимостей удельного сопротивления располагались в вакуумной камере. Измерения удельного сопротивления проводились при повышении температуры пленок после их предварительного охлаждения жидким азотом до температуры 80К.

В связи с тем, что полученные пленки PbSnS по атомному составу не являлись стехиометрическими, они содержали собственные структурные дефекты, образующиеся в процессе формирования пленки, тип которых зависел от соотношения между отдельными элементами. Для определения значений. Энергии активации энергетических уровней, образованных в запрещенной зоне собственными дефектами определены из температурных зависимостей удельного сопротивления пленок в температурном интервале 80-380К.

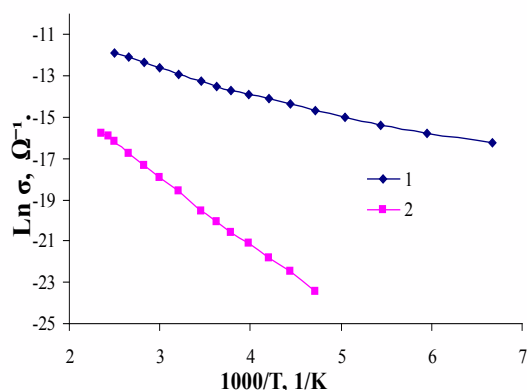


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности плёнок PbSnS с концентрацией атомов свинца 1 – 0 ат.% и 2 – 12,63 ат. %

Для исследованных пленок наблюдалась типичная для полупроводников температурная зависимость электропроводности

$\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E_a/kT)$  где  $\Delta E_a$ - энергия активации энергетического уровня, соответствующего конкретному типу дефектов, а  $k$  – постоянная Больцмана. Значения энергий активации  $\Delta E_a$  определялись из графической зависимости

$\ln \sigma = f(1000/T)$ . Линейная зависимость указывает на примесную природу электропроводности исследуемых пленок. В нашем случае роль примесей выполняют собственные дефекты замещения типа  $Pb_{Sn}$  и дефицит олова. Из температурных зависимостей электропроводности определены энергии активации соответствующих энергетических уровней. Для пленок SnS энергия активации имела значение  $\Delta E_a = 0,120$  эВ.

Исследуемые нами пленки SnS имели дефицит атомов олова, поэтому энергия активации для указанных пленок связана с акцепторными состояниями в запрещенной зоне благодаря вакансиям олова ( $V_{Sn}$ ) которые играют определяющую роль в установлении р-типа проводимости в этом соединении [6]. Полученные различные значения энергии активации указывают на то, что Следует отметить, что энергия активации зависит от технологических параметров. Поэтому природа дефектов, ответственных за различные значения энергии активации нуждается в дальнейших исследованиях. При увеличении в пленке концентрации свинца  $N_{Pb}$  энергия активации увеличивается и имеет значения  $\Delta E_a = 0,283$  эВ. при концентрации атомов свинца  $N_{Pb} = 12,63$  ат.%. Эта энергия активации наблюдается для пленок как с избытком, так и с дефицитом атомов серы.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что добавление в пленку SnS р – типа проводимости атомов свинца приводит к образованию дефектов замещения типа атом свинца на месте атома олова ( $Pb_{Sn}$ ), создающих в запрещенной зоне донорные энергетические уровни. Следствием этого является повышение удельного сопротивления пленки

1. Соминский М.С. Полупроводники – Л.: Наука, 1967. – 440 с.
2. Tanusevski A., Poelman D. // Solar Energy Materials and Solar cells. 2003, 80, p. 297-301.
3. Thangaraju B., Kaliannan P.. // Cryst. Res. Technol. 2000, 35, №1, p.71-75
4. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Савельев В.П., Давлетшин Р.Ю. // Неорганические материалы, Т.12, №2, 1976, с. 206-209
5. Hayachi K., Kitakaze A., Sugaki A. // Mineralogical Magazine, 2001, Vol. 65(5), p. 645-651.
6. Endelken R.D., McCloud H., Lee C. // J. Electrochem. Soc. 1987, №11, p. 2696-2699.