

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ ОЛОВА И МЕДИ

© 2016 А. В. Буданов<sup>1</sup>, Ю. Н. Власов<sup>1</sup>, М. В. Гречкина<sup>2</sup>,  
Э. П. Домашевская<sup>2</sup>, Е. В. Руднев<sup>2</sup>, С. В. Рябцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19,  
394036 Воронеж, Россия

e-mail: budanova9@gmail.com

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

e-mail: rudnev@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 08.11.2016 г.

**Аннотация.** Показана возможность создания тонкопленочных структур на основе оксидов и халькогенидов с одним и тем же катионом, Cu или Sn, по упрощенной технологии. Пленки оксидов меди и олова синтезированы магнетронным напылением тонких слоев металлов с последующим их окислением в кислородсодержащей среде при заданной температуре и времени окисления. Для последующего формирования пленок халькогенидов соответствующих металлов использована обработка в парах халькогенов в реакционной камере типа квазизамкнутого объема. В представленной работе в качестве халькогена выбрана сера. По данным фазового анализа сформированы пленки SnS и CuS. С помощью метода зонда Кельвина получены значения работ выхода 4.7 эВ и 4.1 эВ, что также соответствует SnS и CuS. По данным атомной силовой микроскопии пленки SnS и CuS являются однородными по фазовому составу. Из анализа данных рентгеновской дифракции определены параметры элементарной решетки и преимущественные плоскости роста — (110) и (111). Из спектров пропускания пленок SnS и CuS, синтезированных на стеклянных подложках, определена ширина запрещенной зоны: SnS — 1.2 эВ; CuS — 1.5 эВ.

**Ключевые слова:** полупроводниковые гетероструктуры, халькогениды металлов, сульфид олова, сульфид меди, квазизамкнутый объем.

### ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды олова и меди являются полупроводниками р-типа, а соответствующие им оксиды — материалами n-типа проводимости [1]. Это дает возможность создавать р-n гетероструктуры на их основе [2—4]. Присутствие одного и того же катиона в оксиде и халькогениде металла упрощает технологию изготовления тонкопленочных р-n гетеропереходов, перспективных для создания фотоэлементов. Гетерограница в таких структурах должна быть кристаллографически согласована, поэтому электронная структура перехода будет иметь низкую плотность электронных состояний, которые могут играть роль центров рекомбинации для фотоактивированных носителей и тем самым понижать эффективность фотоэлектрического преобразования. Целью работы явля-

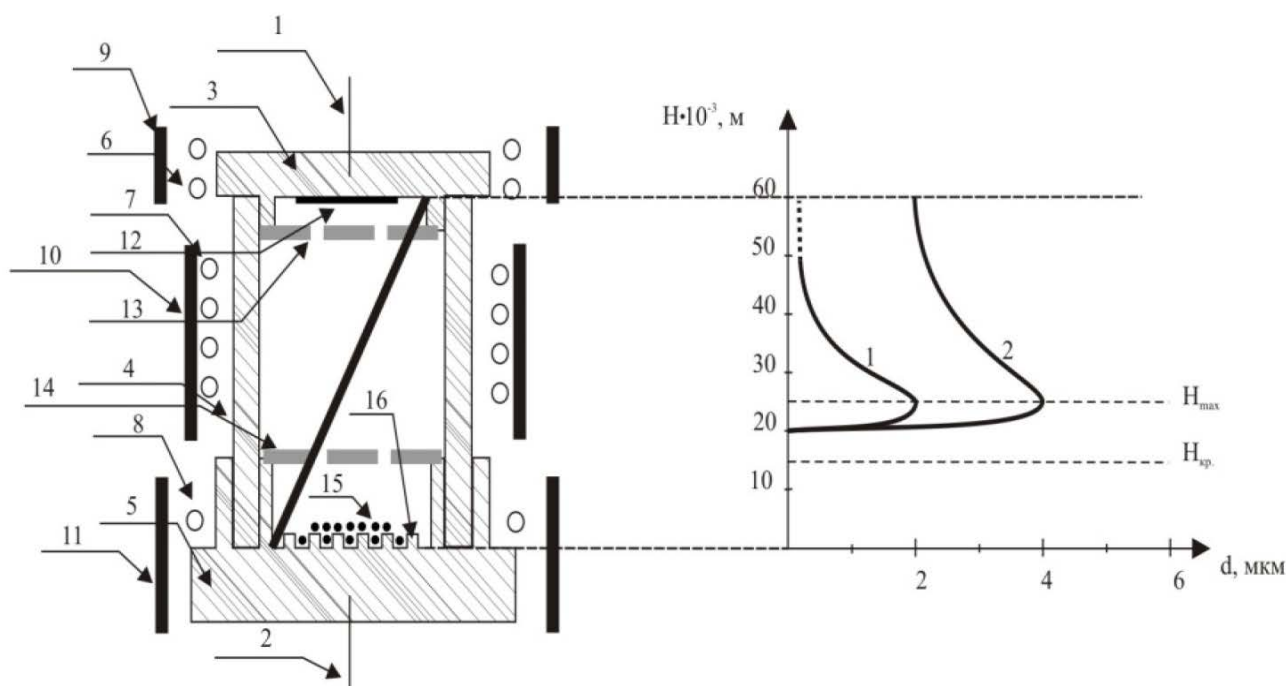
ется разработка технологических основ синтеза полупроводниковых структур с тонкими пленками оксидов и халькогенидов на различных подложках, а также установление взаимосвязи между технологическими условиями формирования слоев гетероструктур, кристаллическим строением, физико-химическими свойствами, такими как ширина запрещенной зоны, коэффициент поглощения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидные пленки синтезированы магнетронным напылением тонких слоев металлов с последующим их окислением в кислородсодержащей среде при заданной температуре и времени окисления. Метод позволяет получать дефектные по стехиометрии оксидные пленки с малым сопротивлением и высокой прозрачностью в диапазоне

длин волн 500—1300 нм [5]. Примесное оптическое поглощение, обусловленное, в основном, вакансиями кислорода, проявляется в более коротковолновой части спектра. Легирование оксидного слоя металлами меньшей валентности, чем валентность основного металла, например, индием, приводит к повышению концентрации вакансий кислорода и нестехиометрии оксида, что увеличивает его электропроводность. Рентгенофазовый анализ оксидных пленок толщиной до 100 нм, выполненный методом рентгеновской дифракции на установке PANalytical X'PERT PRO MED Extended с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, показал присутствие фаз тетрагонального олова Sn и SnO тетрагональной и орторомбической модификаций в пленках, окисленных при 220 °С. Окисление при 450 °С приводит к появлению фазы  $\text{SnO}_2$  и исчезновению металлической фазы олова. Наиболее оптимальным является окисление при температуре 750 °С, когда слои содержат фазу  $\text{SnO}_2$  тетрагональной и орторомбической модификаций.

Для формирования пленок халькогенидов соответствующих металлов, полученных магнетронным распылением в плазмообразующей среде аргона, использована обработка тонких металлических слоев в парах халькогенов, в частности серы, в реакционной камере типа квазизамкнутого объема (КЗО). Камера КЗО (рис. 1), в соответствии с рекомендациями работ [6—8], выполнена из графита. Низкий коэффициент термического расширения обеспечивает устойчивость к термоударам в диапазоне скоростей программируемого спада или нарастания температуры до 1000 К/час. КЗО состоит (рис. 1) из трёх печей (3, 4, 5) с нагревателями (6, 7, 8) из вольфрамовой проволоки, изолированных от корпуса керамикой и от внешнего пространства тепловыми экранами из молибдена (9, 10, 11). Методу КЗО присущ так называемый эффект паровой пробки, заключающийся в том, что во время испарения материала его пары достигают технологических отверстий камеры КЗО и затрудняют проникновение газа остаточной атмосферы из внешнего технологического объема.



**Рис. 1.** Устройство камеры квазизамкнутого объема и распределение толщины конденсата по длине камеры: 1, 2 — термодиффузионные пары; 3, 4, 5 — нагревательные печи (корпус) реакционной камеры; 6, 7, 8 — молибденовые нагреватели печей; 9, 10, 11 — молибденовые тепловые экраны; 12 — подложка; 13, 14 — графитовые экраны; 15 — навеска серы; 16 — радиаторы на корпусе источника. Кривая 1 — для исходной навески халькогена, кривая 2 — после нескольких обработок в парах серы

Температуры формирования (температура подложки ТП) пленок сульфида олова задавались в интервале 320—345 °С, источника (ТИ) серы 110—125 °С; сульфида меди ТИ= 90—120 °С, тем-

пература источника серы ТИ = 80—90 °С. Время отжига в парах халькогена варьировалось в пределах  $t=20—35$  мин. Геометрические размеры реакционного пространства между испарителем

и подложкой в КЗО корректировались подбором высоты средней части разъёмной конструкции. Соблюдение условия газодинамического потока в объёме контролировалось по совпадению толщин плёнок испаряемого вещества, осаждённых на ситалловые пластины, расположенные вдоль наклонной линии (рис. 1). Температура поверхности испаряемой навески, обращённой в сторону подложки, имела температуру, почти не отличающуюся от температуры поверхности нагревателя за счёт установки экранов 13 и 14 (рис. 1) и за счёт изготовления радиаторных концентрических канавок 16 на поверхности нагревателя испаряемого вещества. Расстояние от навески испаряемого вещества до экрана 14 и расстояние от подложки до экрана 13 не должны превышать размер области отсутствия конденсации. В экспериментах оно составляло  $0.003 \div 0.004$  м.

Идентификация образцов проводилась методами рентгеноструктурного и рентгеноспектрального микроанализа. Анализ химического состава тонкоплёночной фазы проводился на энергодисперсионном спектрометре JSM-6380 LV INCA Energy-250 и на рентгеновском сканирующем микроанализаторе JXA-840 с дисперсией по длинам волн. Работа на микроанализаторе JXA-840 проводилась с использованием делителя тонкой регулировки ускоряющего напряжения в диапазоне (10—15) кВ и по клину ионного травления. Ионный аргоновый пучок формировался посредством коллимирующего экрана с отверстием, находящимся вместе с анодом под потенциалом земли. Так как плотность ионного тока снижается от центра пучка к периферии, то на образце происходит образование клиновидного кратера. Ионно-аргонное распыление материала в области шлифа проводилось в вакууме  $6 \cdot 10^{-4}$  Па на установке IonTech Ltd-700 с помощью ионных пушек при токе ионного пучка 50 мкА и ускоряющем напряжении 5 кВ. Контроль геометрических параметров клина осуществлялся на растровом электронном микроскопе JSM 840 по поперечному сколу и профилометре ALPHA-STEP 200. Анализ профилограммам показал, что угол клина составляет 10—3 радиан. Образец (подложка) перемещался с заданным шагом 10 мкм. Непрерывно измерялась координата по линии клина и состав плёнки. Одновременно с этим контролировалась координата вдоль оси, направленной перпендикулярно перемещению образца, по которой определялась толщина плёнок.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав плёнок определяется следующими соотношениями компонентов: Cu 66.37—66.46 вес.% (50 ат.%), S 33.46—33.54 вес.% (50 ат.%); Sn 66.46—66.48 вес.% (50 ат.%), S 33.43—33.53 вес.% (50 ат.%) и соответствует соединениям Cu(0.98) S(1.02)—Cu(1.0) S(1.0) и Sn(0.99) S(1.01)—Sn(1.0) S(1.0). Фазовый анализ показал, что включений стехиометрического состава SnS<sub>2</sub> и Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в плёнках моносulfида олова; состава CuS<sub>2</sub> в плёнках моносulfида меди не обнаружено. Это подтверждается значениями работ выхода, определёнными методом зонда Кельвина 4.7 эВ для SnS и 4.1 эВ для CuS. Методом атомной силовой микроскопии установлено, что плёнки SnS и CuS однородны по фазовому составу. Размеры (рис. 2) кристаллитов для плёнок CuS уменьшаются от 700—900 нм при температуре роста 120 °С до 100 нм при T=80 °С; SnS от 3000 нм при T=345 °С до 150 нм при T=320 °С (рис. 3).

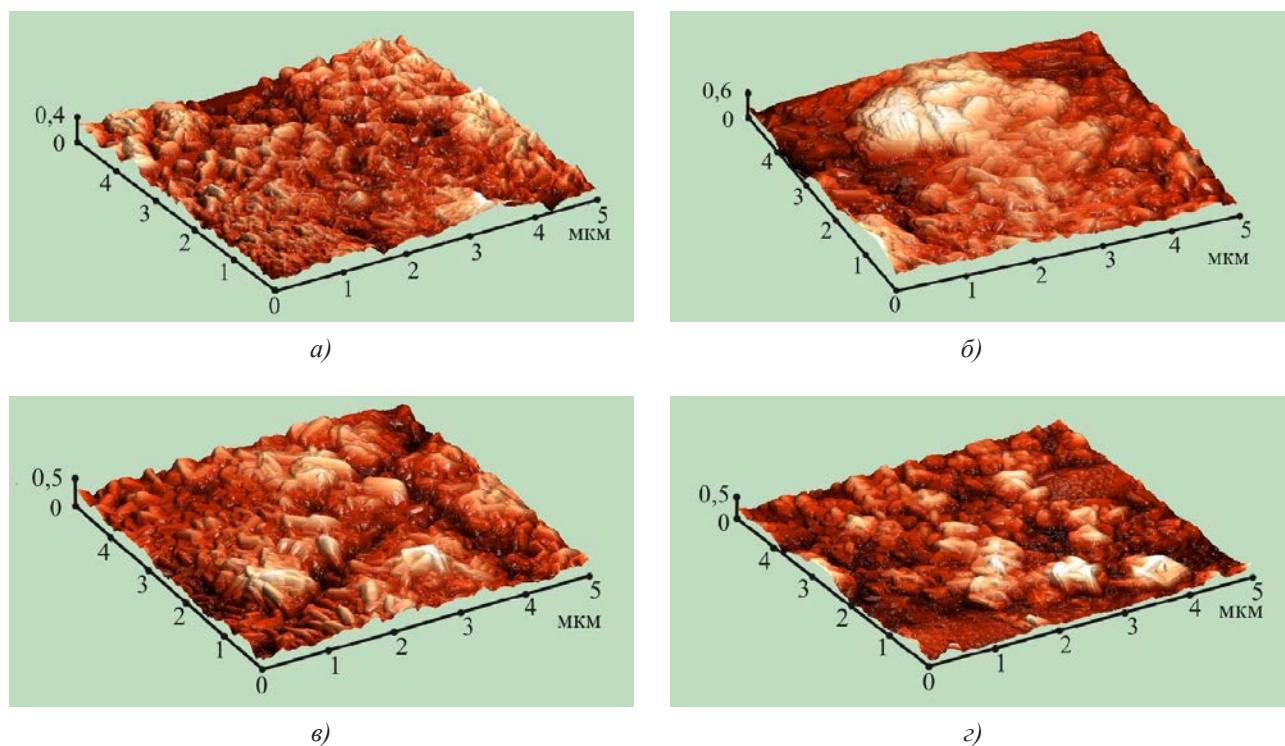
Определение индексов всех линий дифракционных спектров позволило установить параметры элементарной решетки. Гексагональная структура плёнок CuS относится к ковеллитам пространственной группы P63/mmc a=0.379 нм, c=1.63 нм. Преимущественными плоскостями роста как плёнок CuS, так и SnS являются кристаллографические плоскости (110) и (111).

На рис. 4 представлены спектры пропускания плёнок SnS и CuS, синтезированных на стеклянных подложках, прозрачных в диапазоне длин волн 425—800 нм. Спектры получены на приборе SPECOL 20. По краю собственного поглощения определена ширина запрещённой зоны: SnS — 1.2 эВ; CuS — 1.5 эВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

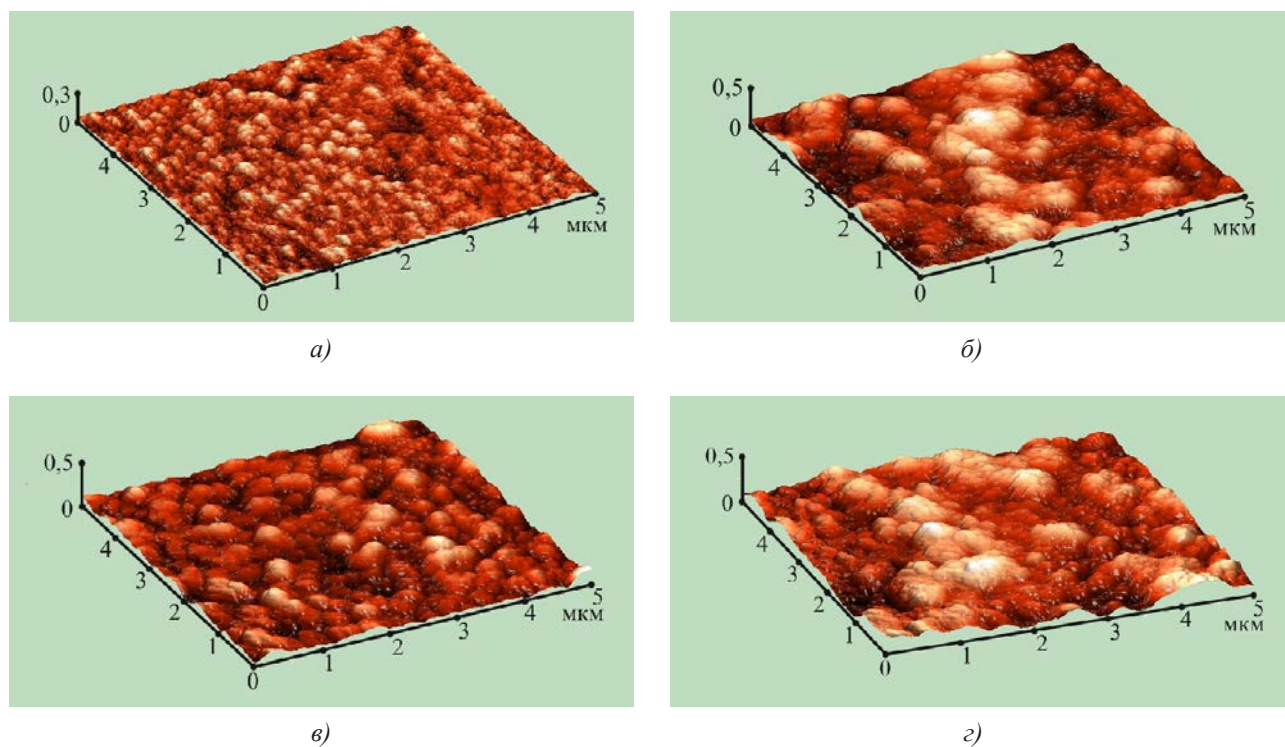
Показана возможность создания тонкоплёночных структур на основе однокатионных оксидов и халькогенидов меди и олова по упрощённой технологии. Установленные закономерности процесса окисления и халькогенирования нанослоев меди и олова дают возможность управлять дефектностью плёнок в гетероструктурах CuS/CuO/Si и SnS/SnO/Si, что необходимо для создания функциональных p-n элементов фотоэлектроники.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014—2016 гг. Проект РФФИ 15-52-61017 egypt\_a*



**Рис. 2.** АСМ-изображения поверхностей слоев сульфида меди  $\text{CuS/CuO}/(111) \text{ Si}$ , полученных при следующих условиях:

(а) —  $T_{\text{п}}=100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{и}}=80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=20$  мин; (б) —  $T_{\text{п}}=120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{и}}=85 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=20\text{--}30$  мин; (в) —  $T_{\text{п}}=120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{и}}=75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=20$  мин; (г) —  $T_{\text{п}}=110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{и}}=90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=20$  мин (на стекле)



**Рис. 3.** АСМ-изображения поверхностей слоев сульфида олова  $\text{SnS/SnO}/(111) \text{ Si}$ , полученных при следующих условиях:

(а) —  $T_{\text{п}}=345 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{и}}=125 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=20$  мин (на стекле); (б) —  $T_{\text{п}}=320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{и}}=125 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=20$  мин; (в) —  $T_{\text{п}}=335 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{и}}=120 \div 125 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=20$  мин; (г) —  $T_{\text{п}}=350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{и}}=85 \div 125 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=20$  мин

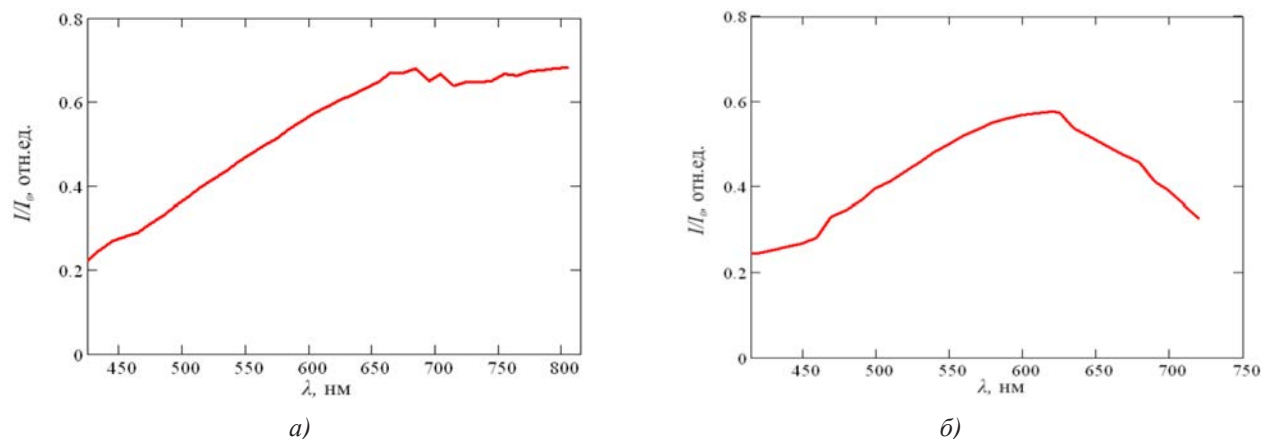


Рис. 4. Спектры пропускания пленок:

а — SnS  $T_{II}=320$  °C,  $T_{II}=75$  °C,  $t=20$  мин; б — CuS при  $T_{II}=80$  °C,  $T_{II}=85$  °C,  $t=20$  мин

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Чижевская С. Н. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука, 1975, 219 с.
2. Burton L. A., Colombara D., Abellon R. D., Grozema F. C., Peter L. M., Savenije T. J., Dennler G., Walsh A. // *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, pp. 4908—4916.
3. Syamanta K. Goswami, Jungdong Kim, Kimin Hong, Eunsoon Oh, Yiming Yang, Dong Yu. // *Materials Letters*, 2014, vol. 133, pp. 132—134.
4. Ragina A. J., Preetha K. C., Murali K. V., Deera K., Remadevi T. L. // *Adv. Appl. Sci. Res.*, 2011, vol. 2 (3), pp. 438—444.
5. Рябцев С. В., Чувенкова О. А., Канныкин С. В., Попов А. Е., Рябцева Н. С., Воищев С. С., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2016, т. 50, вып. 2, с. 180—184.
6. Simpson O., Sutherland G. B.M. // *Trans. Roy. Soc.*, 1951, vol. A243, pp. 547—564.
7. Фрейк Д. М. // *Изв. АН СССР. Неорганич. матер.*, 1982, т. 18, № 8, с. 1237—1247.
8. Безрядин Н. Н., Буданов А. В., Татохин Е. А., Шлык Ю. К. // *ПТЭ*, 1998, № 5, с. 150—152.

## FORMATION OF THIN-FILM SEMICONDUCTOR HETEROSTRUCTURES BASED ON TIN AND COPPER OXIDES AND CHALCOGENIDES

© 2016 A. V. Budanov<sup>1</sup>, Yu. N. Vlasov<sup>1</sup>, M. V. Grechkina<sup>2</sup>,  
E. P. Domashevskaya<sup>2</sup>, E. V. Rudnev<sup>2</sup>, S. V. Ryabtsev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19, 394036 Voronezh, Russia  
e-mail: budanova9@gmail.com

<sup>2</sup>Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia  
e-mail: rudnev@phys.vsu.ru

Received 08.11.2016.

**Abstract.** The possibility of creating a p-n heterojunction based on thin-film structures — oxides and chalcogenides with the same cation, Cu or Sn by simplified technology is shown. Copper and tin oxide films was initially synthesized by magnetron sputtering of thin layers of metals followed by oxidation in an oxygen environment at a given temperature and oxidation time.

Chalcogen vapor processing in the reaction quasi-closed volume type chamber for the subsequent formation of the corresponding metal chalcogenide films was used. In this work, sulfur was taken as a chalcogen. According to phase analysis, SnS and CuS films was formed. Using the method of the Kelvin probe the values of the work functions of 4.7 eV and 4.1 eV was obtained. This values also corresponds to CuS and Sn S. According to atomic force microscopy, the CuS and SnS films are uniform in

phase composition. From the X-ray diffraction analysis the lattice parameters of the unit and preferential growth plane — (110) and (111) were determined. From the transmission spectra of SnS and CuS films, synthesized on glass substrates, a band gap was determined: 1.2 eV for SnS; 1.5 eV for CuS.

**Keywords:** semiconductor heterostructures, metal chalcogenides, tin sulfide, copper sulfide, quasi-closed volume.

#### REFERENCES

1. Abrikosov N. H., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Skudnova E. V., Chizhevskaya S. N. *Poluprovodnikovye halkogenidy i splavy* [Semiconductor Chalcogenides and Their Alloys]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 219 p.
2. Burton L. A., Colombara D., Abellon R. D., Grozema F. C., Peter L. M., Savenije T. J., Dennler G., Walsh A. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, pp. 4908—4916. DOI: 10.1021/cm40304m
3. Syamanta K. Goswami, Jungdong Kim, Kimin Hong, Eunsoon Oh, Yiming Yang, Dong Yu. *Materials Letters*, 2014, vol. 133, pp. 132—134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.173>
4. Ragina A. J., Preetha K. C., Murali K. V., Deepa K., Remadevi T. L. *Adv. Appl. Sci. Res.*, 2011, vol. 2 (3), pp. 438—444.
5. Ryabtsev S. V., Chuvenkova O. A., Kannykin S. V., Popov A. E., Ryabtseva N. S., Voishchev S. S., Turishchev S. Yu., Domashevskaya E. P. *FTP* [Semiconductors], 2016, vol. 50, no. 2, pp. 180—184. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42765>
6. Simpson O., Sutherland G. B.M. *Trans. Roy. Soc.*, 1951, vol. A243, pp. 547—564.
7. Freik D. M. *Isvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy* [Proceedings of Academy of Sciences of the USSR. Inorganic materials], 1982, vol. 18, no. 8, pp. 1237—1247.
8. Bezryadin N. N., Budanov A. V., Tatokhin E. A., Shlyk Yu.K. *PTE* [Instruments and Experimental Techniques], 1998, no. 5, pp.150—152.

---

*Буданов Александр Владимирович* — д. ф.-м. н., заведующий кафедрой физики, теплотехники и теплоэнергетики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7 (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

*Власов Юрий Николаевич* — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, теплотехники и теплоэнергетики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7 (903) 8511095, e-mail: youramail@mail.ru

*Гречкина Маргарита Владимировна* — инженер центра коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (903) 8561814, e-mail: grechkina\_m@mail.ru

*Домашевская Эвелина Павловна* — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Руднев Евгений Владимирович* — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2590440, e-mail: rudnev@phys.vsu.ru

*Рябцев Станислав Викторович* — д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (951) 5609911, e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

*Budanov Alexander V.* — Dr. Sci. (Phys. — Math.), Head of Physics, Heat and Power System Department, Voronezh State University of Engineering Technologies; ph.: +7 (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

*Vlasov Yurii N.* — Cand. Sci. (Phys. — Math.), Associate Professor of the Physics, Heat and Power System Department, Voronezh State University of Engineering Technologies; ph.: +7 (903) 8511095, e-mail: youramail@mail.ru

*Grechkina Margarita V.* — Engineer, Center for Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University; ph.: +7 (903) 8561814, e-mail: grechkina\_m@mail.ru

*Domashevskaya Evelina P.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Rudnev Evgeniy V.* — Can. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2590440, e-mail: rudnev@phys.vsu.ru

*Ryabtsev Stanislav V.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Laboratory, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru