

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

На правах рукописи

УДК 539.216.2

МАСЛОВСКИЙ
Игорь Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ФОТОВОЛЬТАИКЕ**

Автореферат
на соискание степени магистра техники и технологии
по специальности 1-39 81 01 Компьютерные технологии
проектирования электронных систем

Научный руководитель
Д-р физ.-мат.наук
ГРЕМЕНОК Валерий Феликсович

Минск 2015

Работа выполнена на кафедре проектирования информационно-компьютерных систем учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Гременок Валерий Феликсович,

Д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией «Физики твердого тела» Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Рецензент:

Таборовец Вячеслав Васильевич,

профессор кафедры АИС
Минского университета управления
кандидат технических наук, доцент

Защита диссертации состоится «24» января 2015 г. года в 9³⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 415, тел.: 293-20-88, e-mail: kafpiks@bsuir.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент в мировой энергетике отмечается рост интереса к возобновляемым энергетическим ресурсам, в числе которых называют солнечную энергию.

Согласно теории, оптимальным поглощающим материалом для преобразователей солнечной энергии является арсенид галлия. Наряду с арсенидом галлия, основными поглощающими материалами, применяемыми сегодня в фотопреобразователях, являются кристаллические и аморфные пленки кремния, а также пленки сульфида и теллурида кадмия. Однако все указанные материалы характеризуются высокой ценой и, как следствие, относительно низкими темпами окупаемости. Кроме того, соединения кадмия являются токсичными, что также ограничивает их применение. Таким образом, актуальна разработка новых материалов, не уступающих указанным по своим характеристикам, но, вместе с тем, обеспечивающих большую по сравнению с указанными материалами экономическую эффективность и экологическую безопасность.

В числе возможных альтернатив называют тонкие пленки сульфидов олова. Олово и сера являются одними из наиболее распространенных элементов на Земле, что обеспечивает низкую цену исходного сырья для производства солнечных преобразователей на основе SnS . Кроме того, сульфид олова – нетоксичный и экологически безопасный материал.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Сульфид олова относится к классу полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ и характеризуется высоким коэффициентом поглощения в видимой и ближней инфракрасной области спектра, благодаря чему представляет интерес для оптоэлектроники. В последние годы активно обсуждается возможность использования SnS в тонкопленочных солнечных элементах. Среди достоинств SnS отмечают низкую токсичность, а также низкую стоимость этого соединения за счет широкой распространенности олова и серы в природе.

Для получения тонких поликристаллических пленок SnS применяются такие методы, как со-испарение, сульфидизация, химическое и электрохимическое осаждение, распыление пучком электронов, спрей-пиролиз и др., однако наиболее дешевым и простым в исполнении является метод термического вакуумного испарения. Среди недостатков данного метода отмечается неоднородность пленок по площади, а также необходимость последующего

длительного отжига полученных пленок. В качестве решения указанных проблем предлагается использование метода «горячей стенки». Использование данного метода приближает условия формирования пленки к термодинамически равновесным, что позволяет получать однородные по толщине и площади однофазные пленки с заданными требованиями по структуре и составу без последующего отжига.

Таким образом, актуальной задачей является установление закономерностей изменения микроструктуры тонких пленок SnS в зависимости от условий их получения методом «горячей стенки» и исследование взаимосвязи указанных свойств для определения условий формирования пленок SnS , пригодных для использования в фотовольтаических приборах.

Степень разработанности проблемы

Физические свойства сульфидов олова были описаны в работах *S.Todd*, *H.Wiedemeier*, *R.Colin* и других авторов.

Описание основных методов, применяемых сегодня для получения тонких поликристаллических плёнок SnS , а также отмечены результаты, достигнутые на фотопреобразователях с использованием SnS были изучены в работах *C.Cifuentes*, *M.Botero*, *E.Romero*, *M.Sugiyama*, *K.Noguchi*, *P.Pramanik* и других авторах.

Наиболее подробно данный метод описан в обзоре *Lopez-Otero*.

Цель и задачи исследования

Целью диссертации является установление закономерностей изменения микроструктуры тонких пленок SnS в зависимости от условий их получения термическим вакуумным методом «горячей стенки» для использования в оптоэлектронных приборах.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулированы следующие задачи:

- методом «горячей стенки» в различных режимах сформировать пленки SnS на различных подложках (стекло, стекло с подслоем молибдена).
- исследовать влияние режимов получения на их элементный и фазовый состав, распределение элементов по толщине, морфологию и топологию.

Объектом исследования является тонкие пленки SnS , полученные методом «горячей стенки».

Предметом исследования является микроструктура указанного материала. Выбор объекта и предмета исследования обусловлен перспективой использования пленок SnS в качестве нетоксичного и недорогого поглощающего материала в тонкопленочных фотоэлектрических преобразователях.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени

(магистратуры) специальности 1-39 81 01 «Компьютерные технологии проектирования электронных систем».

Теоретическая и методологическая основа исследования

В основу диссертации легли результаты известных исследований зарубежных ученых в области осаждения тонких поликристаллических пленок сульфидов олова.

Для получения теоретических результатов были рассмотрены основные методы осаждения тонких пленок сульфидов олова. Для исследования кристаллической структуры мишеней и пленок был рассмотрен метод рентгеновской дифракции. Для состава пленок были рассмотрены спектральные методы. Для морфологии и топологии пленок были рассмотрены методы сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Получения экспериментальных данных методом «горячей стенки» производились в специальной экспериментальной установке. Обработка статистических данных проводилась с использованием *Excel*.

Научная новизна диссертационной работы заключается в использовании метода «горячей стенки», который разработан в ходе совершенствования метода термической эпитаксии, и характеризуется высоким качеством получаемых покрытий, а также низкими потерями вещества при напылении. Отличие метода «горячей стенки» от классической термической эпитаксии в том, что в данном случае перенос паров испаряемого вещества происходит вдоль нагретой трубки, обычно имеющей температуру равную температуре источника вещества.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Представлены и проанализированы физические, химические, термодинамические, электрические свойства сульфидов олова.
2. Описаны технологические процессы получения тонких пленок сульфидов олова и исследованы полученные свойства.
3. Описана технология получения мишеней для напыления и подробно рассмотрена термическая эпитаксия методом «горячей стенки».
4. Исследование кристаллической структуры, состава пленок, морфологии, топологии пленок сульфидов олова.

Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что в ней представлены и проанализированы физические свойства сульфида олова, описаны основные методы осаждения тонких поликристаллических пленок сульфидов олова, а так же методы для исследования кристаллической структуры, состава, морфологии и топологии пленок.

Практическая значимость диссертации состоит в том, что на основе полученных данных возможно создание экспериментальных фотоэлектрических преобразователей.

Апробация и внедрение результатов исследования

Результаты исследования были неоднократно представлены на международной научно-практической конференции «Инновационное развитие современной науки».

Публикации

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в пяти опубликованных работах

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из общей характеристики работы, введения, двух глав, заключения, библиографического списка и приложения. Общий объем диссертации – 61 страницу. Работа содержит 5 таблиц, 39 рисунков. Библиографический список включает 61 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы в разработке современных новых материалов, не уступающих по своим характеристикам существующим поглощающим материалам, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** были представлены и проанализированы физические, химические, термодинамические, электрические и оптические свойства сульфида олова, а так же были описаны основные методы, применяемые сегодня для получения тонких поликристаллических плёнок сульфидов олова:

1. СО-испарения;
2. сульфидизация;
3. химического и электрохимического осаждения;
4. испарения электронным пучком;
5. пульверизации и пиролиза;
6. термического напыления.

Во второй главе была произведена дальнейшая разработка технологии получения тонких пленок SnS , приемлемых по своим характеристикам для применения в фотопреобразователях. Метод «горячей стенки» разработан в ходе совершенствования метода термического напыления, и характеризуется высоким качеством получаемых покрытий, а также низкими потерями вещества при напылении. Отличие метода «горячей стенки» от классической термического напыления в том, что в данном случае перенос паров испаряемого вещества происходит вдоль нагретой трубки, обычно имеющей температуру равную температуре источника вещества.

Для исследования полученных пленок методом «горячей стенки» были применены различные методики:

– рентгеноструктурным анализом были определены фазовый состав и кристаллическая структура материала. Метод основан на дифракции рентгеновских лучей на объектах, размеры которых соизмеримы с длиной волны падающего излучения. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился на дифрактометре *Siemens D-5000*;

– методом рентгеновской спектроскопии с дисперсией по энергии был определен элементный состав пленок с использованием сканирующего электронного микроскопа *Stereoscan-360*. В основе данного метода лежит измерение характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого быстрыми электронами;

– методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) были получены профили распределения элементов по глубине с использованием *Perkin Elmer Physical Electronics model 590*.

– методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология поверхности и поперечных сколов плёнок на электронном микроскопе *Hitachi S-806*. Данный метод основан на облучении поверхности материала электронным пучком и регистрации возникающих при этом явлений.

– методом атомно-силовой микроскопии (AFM) была исследована топология пленок. Данный метод основан на сканировании поверхности с помощью специального микрозонда.

В приложении приведена графическая часть.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В рамках настоящей работы были рассмотрены основные способы нанесения тонких пленок на полупроводниковые соединения в фотовольтаике.

2. Исследована кристаллическая структура (фазовый состав, параметры элементарной ячейки, преимущественная ориентация и размер зерна основной фазы), элементный состав и распределение элементов по глубине, а также морфология и топология полученных пленок.

3. Исследовано влияние температуры подложки на фазовый состав пленок. Установлено, что при температурах подложки менее 280 °С, наряду с основной фазой, полученные пленки содержат также фазу Sn₂S₃.

4. Исследовано влияние природы подложки на микроструктуру пленок.

5. Изучено влияние температуры и типа подложки на размер зерна и среднюю шероховатость.

6. Результаты работы показали, что метод «горячей стенки» может успешно применяться для получения пленок SnS стехиометрического состава с высокой степенью кристалличности.

Список опубликованных работ

1. Масловский И.С. Осаждение тонких пленок SnS методом СО-испарения / И.С. Масловский, А.М. Струц // международная научно-практическая конференция «Инновационное развитие современной науки», 8 октября 2014 г., Уфа . - С.58

2. Масловский И.С. Осаждение тонких пленок SnS методом сульфидизации / И.С. Масловский, А.М. Струц // международная научно-практическая конференция «Инновационное развитие современной науки», 8 октября 2014 г., Уфа . - С.54

3. Масловский И.С. Осаждение тонких пленок SnS методами химического и электрохимического осаждения / И.С. Масловский, А.М. Струц // международная научно-практическая конференция «Инновационное развитие современной науки», 8 октября 2014 г., Уфа . - С.53

4. Масловский И.С. Осаждение тонких пленок методом термического напыления / И.С. Масловский, А.М. Струц // международная научно-практическая конференция «Инновационное развитие современной науки», 8 октября 2014 г., Уфа . - С.56

5. Масловский И.С. Осаждение тонких пленок SnS методом термического вакуумного испарения / И.С. Масловский, А.М. Струц // международная научно-практическая конференция «Инновационное развитие современной науки», 8 октября 2014 г., Уфа . - С.61