

УДК 535.016:543.4

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ

Н. И. СТАСЬКОВ¹, С. О. ПАРАШКОВ², Е. А. ЧУДАКОВ¹

¹Могилевский государственный университет имени А. А. Кулешова

²Белорусско-Российский университет

Могилев, Беларусь

UDC 535.016:543.4

EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON THE OPTICAL CHARACTERISTICS OF THIN INDIUM SULPHIDE FILMS

N. I. STASKOV, S. O. PARASHKOV, E. A. CHUDAKOV

Аннотация. Исследованы оптические свойства пленок сульфида индия (In₂S₃), отожженных при температурах 350 °С и 450 °С, на подложке из известково-натриевого стекла. Пленки получены методом высокочастотного магнетронного распыления (RFMS). Оптические характеристики и толщины пленок определены методами спектральной эллипсометрии (SE) и спектрофотометрии отражения и пропускания (SRT). Обработка спектров выполнена программным обеспечением DeltaPsi2 для трехслойной пленки с дисперсионной функцией Тауца – Лоренца (TL) и методом наименьших квадратов при задании спектра комплексного показателя преломления однослойной пленки в виде полиномов Лагранжа – Чебышева.

Ключевые слова: оптические характеристики сульфида индия, спектральная эллипсометрия, спектрофотометрия, тонкие пленки, температура отжига, трехслойная электродинамическая модель.

Abstract. Researched the optical properties of indium sulfide (In₂S₃) films annealed at 350 °C and 450 °C on a soda-lime glass substrate. The films were obtained by high-frequency magnetron sputtering (RFMS). Optical characteristics and film thicknesses were determined by spectral ellipsometry (SE) and reflection and transmission spectrophotometry (SRT). The spectra were processed using the DeltaPsi2 software for a three-layer film with the Tauc – Lorentz (TL) dispersion function and the least squares method when specifying the spectrum of the complex refractive index of a single-layer film in the form of Lagrange – Chebyshev polynomials.

Keywords: optical characteristics of indium sulfide, spectral ellipsometry, spectrophotometry, thin films, annealing temperature, three-layer electrodynamic model.

Для производства недорогой и чистой энергии актуален поиск нетоксичных материалов, которые могут использоваться при разработке тонкопленочных фотоэлектрических модулей. Высокоэффективные элементы таких модулей обычно включают буферные слои CdS *n*-типа. Хорошо известно, что толщина и оптические свойства буферного слоя в устройствах тонкопленочных солнечных элементов играют важную роль [1]. Метод химического осаждения из ванны (CBD) известен как лучший способ получения тонких пленок CdS для применения в тонкопленочных солнечных элементах [2, 3]. Однако жидкие отходы, получаемые в результате метода CBD, содержат токсичные Cd, S и аммиак. Замена CdS материалом с большей шириной запрещенной зоны увеличивает пропускание света в коротковолновом диапазоне длин волн [4].

Была предпринята замена буферного слоя CdS другими материалами, не содержащими кадмий. В этом контексте полупроводниковый In_2S_3 n -типа рассматривается как хорошая альтернатива CdS. Кристаллическая структура In_2S_3 не разрушается при нагревании от $20\text{ }^\circ\text{C}$ до $420\text{ }^\circ\text{C}$.

Тонкие пленки In_2S_3 нанесены на подложки известково-натриевого стекла (SLG) ($D = 1,2\text{ мм}$) с использованием техники RFMS в системе конфокального магнетронного распыления (Nanovak, NVTS500).

Спектры T подложек SLG и пленок на этих подложках измеряли (рис. 1, луч 1,) с помощью спектрометра Perkin Elmer Lambda 2S UV-Vis в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм с шагом 1 нм при угле падения $\theta = 0^\circ$. Спектры T_s , T_p (луч 3) и R_s , R_p (лучи 2 и 4) подложек SLG и пленок на этих подложках измеряли на спектрометре PHOTON RT (EssentOptics, Беларусь) в диапазоне длин волн от 250 до 826 нм с шагом 1 нм при угле $\theta = 10^\circ$. Углы ψ и Δ всех образцов измеряли (луч 2) на эллипсометре UVISEL2 (HORIBA, Франция) при углах падения 55° (SLG), 60° , 65° и 70° (In_2S_3 -SLG) в диапазоне энергий фотонов от 6 эВ (206,667 нм) до 1,5 эВ (826,667 нм) с шагом 0,01 эВ.

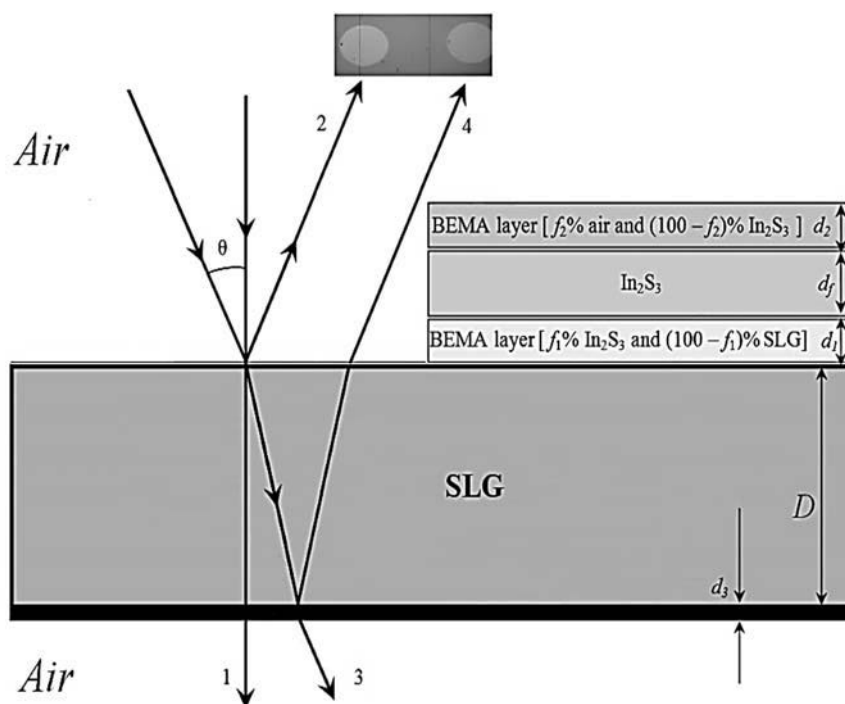


Рис. 1. Схемы измерения спектров T , R , ψ , Δ пленки с поверхностным и переходным слоями Бруггемана на подложке

Все оптические измерения проводили при комнатной температуре. При малых углах θ широкие пучки отраженных лучей 2 и 4 (спектрометр PHOTON RT) практически не разделяются миллиметровой плоскопараллельной пластиной. Разделение узких пучков 2 и 4 (фото над лучами) достигается при использовании метода SE при углах $\theta > 50^\circ$.

На рис. 2 представлены 3D-АСМ-изображения тонких пленок In_2S_3 после осаждения и термического отжига. Площадь сканирования – $3 \times 3\text{ мкм}$. Величина

среднеквадратичной шероховатости R_{rms} исходной пленки – 0,33 нм. Увеличение R_{rms} от 0,97 до 1,99 нм при увеличении температуры от 350 °С до 450 °С вызвано изменениями структуры пленок. На их поверхности появляются небольшие кластеры. При повышении температуры отжига количество кластеров на поверхности пленки увеличилось. Именно эти кластеры являются причиной шероховатости пленок.

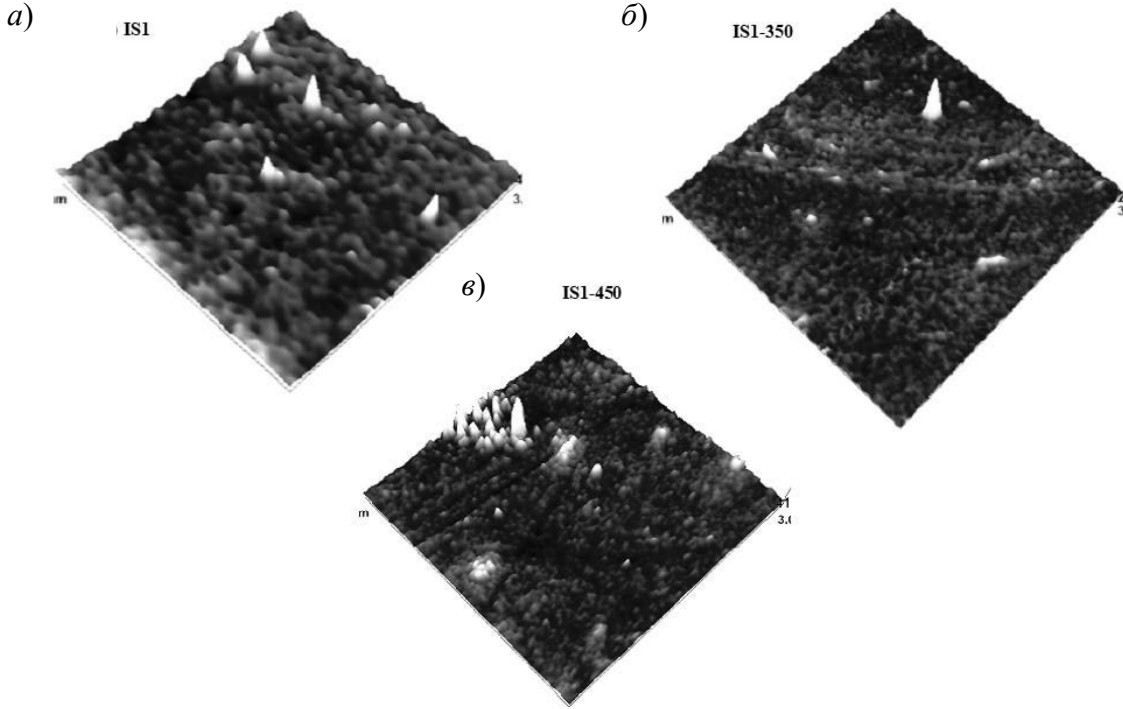


Рис. 2. 3D-АСМ-изображения после осаждения (а), термического отжига при 350 °С (б) и 450 °С (в) пленок In_2S_3

Эллипсометрический анализ пленок на известной подложке с помощью программного обеспечения DeltaPsi2 упрощается при выборе измерений по лучу 2 (см. рис. 1). В этом случае нет необходимости учитывать толщину подложки и параметры оловянного слоя d_4 . Расчеты оптических и геометрических параметров пленок In_2S_3 , эффективных f_1 , f_2 поверхностных и переходных слоев выполнили для трехслойной модели (см. рис. 1) и дисперсионной функции TL :

$$\varepsilon_i(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{AE_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2}, & (E > E_g) \\ 0, & (E \leq E_g) \end{cases} \quad (1)$$

$$\varepsilon_r(E) = n^2(E) - k^2(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi. \quad (2)$$

В таком случае определили десять неизвестных параметров d_1 , f_1 , d_f , d_2 , f_2 , E_g , ε_∞ , A , E_0 , C (табл. 1). По эллипсометрическим данным $f_1 = 100\%$. Это указывает, что переходным слоем «пленка – подложка» можно пренебречь, а толщина пленки определяется как сумма d_1 и d_f . Известно, что толщина нарушенного слоя на стекле SLG ($D = 1,6$ мм) около 1 нм. Для всех образцов часть воздуха в поверхностных слоях пленок много больше части In_2S_3 . Поэтому подгоночный параметр d_2 не может характеризовать шероховатость поверхности пленок. С увеличением температуры отжига увеличиваются параметр χ^2 и абсолютная погрешность определения оптических и геометрических характеристик пленок.

Табл. 1. Параметры модели пленок In_2S_3 и функции TL

Образец	d_1 , нм	f_1 , %	d_f , нм	d_2 , нм	f_2 , %	E_g , эВ	ε_∞	A , эВ	E_0 , эВ	C , эВ	χ^2
IS1	$20,1 \pm 7,6$	100	$98,3 \pm 7,6$	$42,5 \pm 1,1$	$94,3 \pm 0,15$	$1,81 \pm 0,01$	$2,77 \pm 0,03$	$41,64 \pm 0,88$	$5,03 \pm 0,03$	$5,08 \pm 0,08$	2,31
IS1-35	$20,5 \pm 14,2$	100	$102,9 \pm 14,2$	$51,5 \pm 1,5$	$95,1 \pm 0,1$	$2,03 \pm 0,02$	$2,76 \pm 0,04$	$49,5 \pm 1,3$	$4,84 \pm 0,04$	$4,34 \pm 0,08$	5,60
IS1-45	$12,0 \pm 10,1$	100	$106,0 \pm 10,1$	$37,9 \pm 2,2$	$93,1 \pm 0,4$	$2,03 \pm 0,01$	$2,14 \pm 0,09$	$72 \pm 2,2$	$4,92 \pm 0,06$	$4,53 \pm 0,1$	7,12

В качестве примера на рис. 3 приведены эллипсометрические характеристики образца IS1-350.

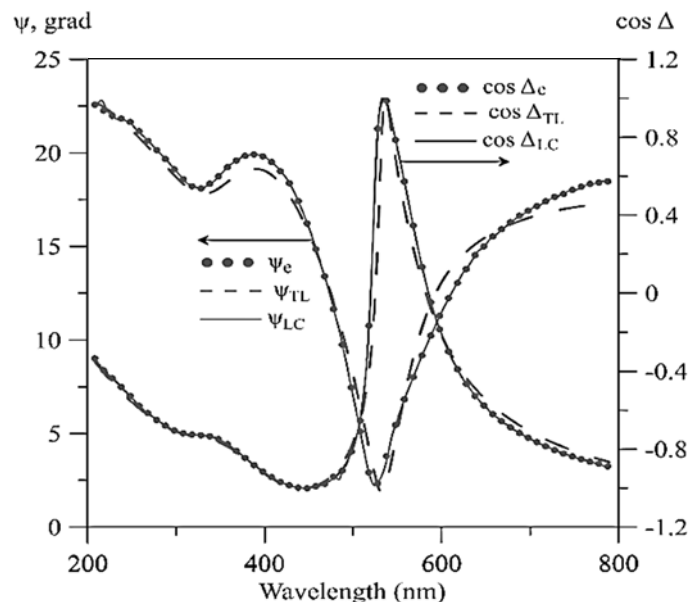


Рис. 3. Измеренные ψ_e , $\cos \Delta_e$ и рассчитанные ψ_{TL} , $\cos \Delta_{TL}$ ($\theta = 60^\circ$) эллипсометрические характеристики пленки IS1-350

Существенное отличие измеренных ψ_e , $\cos \Delta_e$ от рассчитанных ψ_{TL} , $\cos \Delta_{TL}$ наблюдается в области интерференционных экстремумов и в области

прозрачности пленок, которая определяется функцией TL . Это отличие может быть вызвано структурными изменениями в пленках, которые приводят к более сложной дисперсионной зависимости оптических характеристик в сравнении с функциями (1) и (2). По ψ_e , $\cos \Delta_e$ ($\theta = 60^\circ$) с использованием специально разработанного алгоритма решения обратной задачи SE рассчитали d_f , n_f , k_f однослойной пленки на плоскопараллельной поглощающей подложке SLG и эллипсометрические параметры ψ_{LC} , $\cos \Delta_{LC}$ (см. рис. 3).

Увеличение температуры отжига пленок In_2S_3 приводит к уменьшению концентрации пустот f_2 и к соответствующему увеличению концентрации In_2S_3 ($100 - f_2$) (см. табл. 1) в их приповерхностных слоях. Поэтому увеличивается шероховатость пленок R_{rms} . В то же время увеличиваются показатели преломления пленок (рис. 4). Например, на длине волны 632,8 нм n_f изменяется с 2,307 до 2,423, а на длине волны 700 нм n_f изменяется с 2,274 до 2,389. Показатель экстинкции пленок на длине волны 632,8 нм уменьшается от 0,019 до 0,004, а на длине волны 700 нм растет от 0,007 до 0,024 и уменьшается до 0,01. Увеличение n_f и уменьшение k_f приводят к увеличению R и уменьшению прозрачности пленок IS1-450 (рис. 5, а).

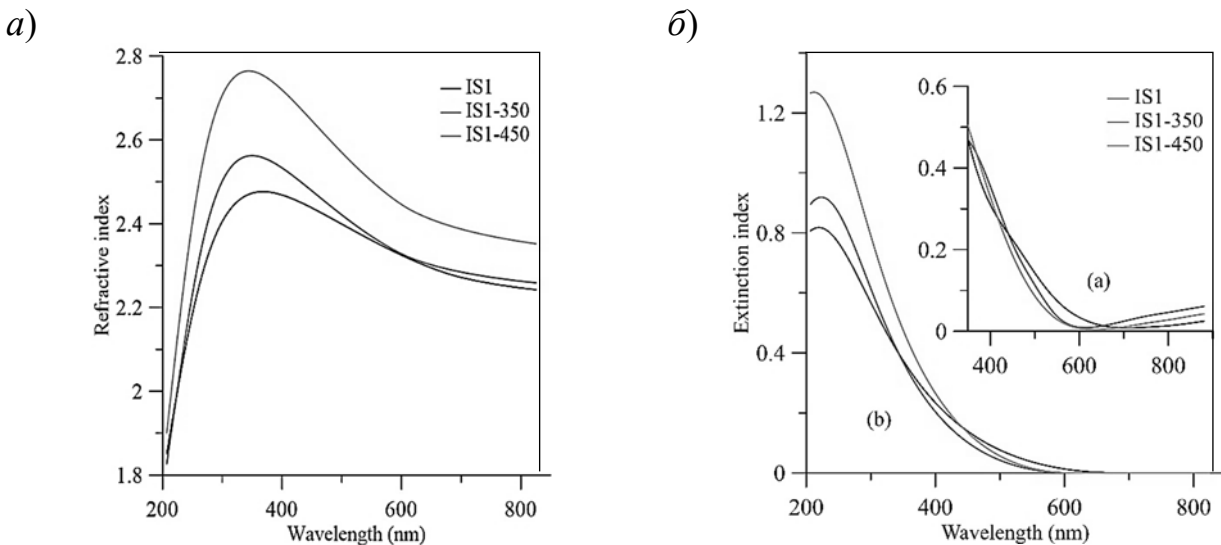


Рис. 4. Показатели преломления и экстинкции пленок In_2S_3

На рис. 5, б представлена функция Лоренц – Лоренца $(n_f^2 - 1) / (n_f^2 + 2)$ показателя преломления пленок на длинах волн 632,8 и 700 нм. Эта зависимость соответствует линейной функции ρ от n_f . Следовательно, при увеличении температуры отжига увеличивается плотность и уменьшается толщина пленок.

Дисперсионная формула Тауца – Лоренца в приближении трехслойной электродинамической модели пленки на поглощающей подложке позволяет определить показатели преломления пленок In_2S_3 . Толщина пленок, определенная методами SE и SRT, уменьшается из-за их уплотнения при увеличении температуры отжига. Спектры показателя экстинкции имеют минимум, длина

волны которого уменьшается с ростом температуры отжига пленок. Это приводит к увеличению показателя преломления, увеличению отражательной способности и уменьшению прозрачности пленок. Ширина запрещенной зоны пленок увеличивается с повышением температуры отжига от 1,79 до 2,03 эВ, энергия Урбаха уменьшается от 0,165 до 0,127 эВ.

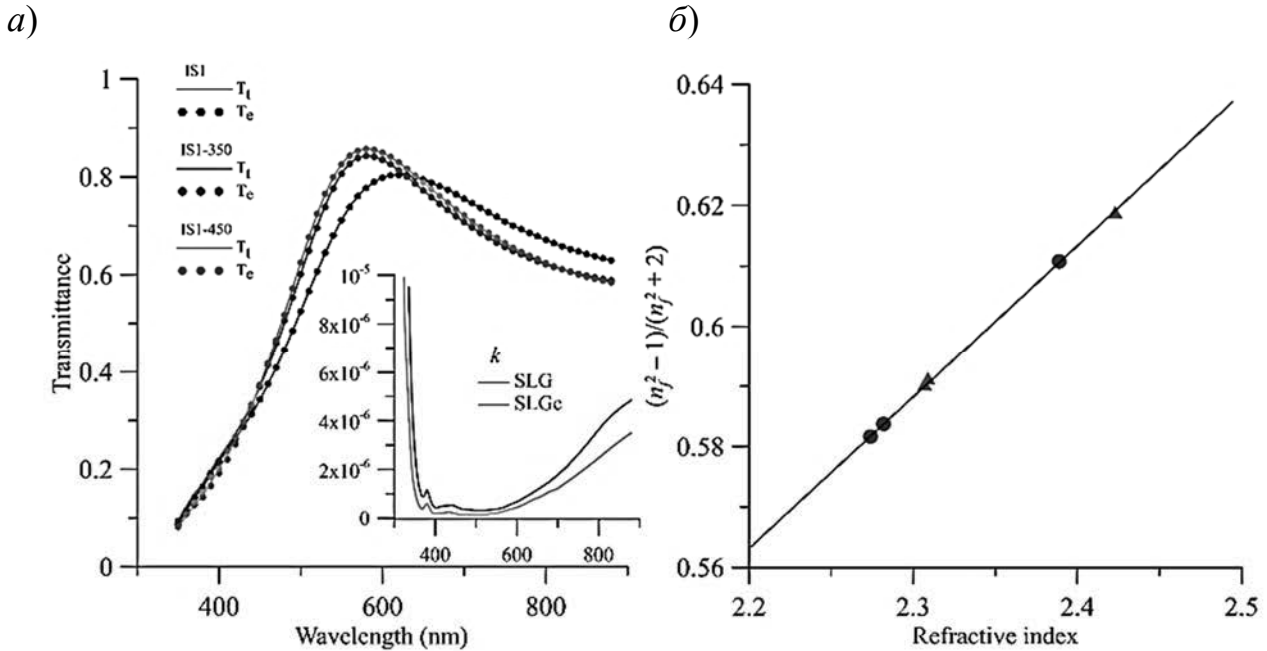


Рис. 5. Измеренные и рассчитанные при $\theta = 0^\circ$ пропускательные способности пленок и показатели экстинкции стекол SLG (а); функция Лоренц – Лоренца показателя преломления пленок In_2S_3 (б)

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований РБ «1.15 Фотоника и электроника для инноваций».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. In situ low-temperature chemical bath deposition of cds thin films without thickness limitation: structural and optical properties / M. Ouafi [et al.] // International Journal of Photoenergy. – 2018. – P. 1–12.
2. Record efficiency for thin-film polycrystalline solar cells up to 22,9 % achieved by Cs-treated $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ / T. Kato [et al.] // Ieee J Photovolt. – 2018. – Vol. 9. – P. 325–330.
3. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with over 10 % power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment / C. Yan [et al.] // Nat Energy. – 2018. – Vol. 3. – P. 764–772.
4. Enhancement of photovoltaic performances of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ solar cell through combination of heat-light soaking and light soaking processes / J. Chantana [et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2018. – Vol. 26. – P. 127–134.