

экспонированных участков смешаннооксидных слоев осуществляется преимущественно по дефектам поверхности (выступам, зернам, ступенькам), результатом чего является ожидаемое обнажение нанокристаллитной составляющей оксидного слоя с приближением характеристик микрогеометрии поверхности к исходным значениям. Последнее обстоятельство обеспечивает формирование ровного края при травлении фоторезиста и получении микрорисунка (маски).

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро и нанoeлектроника», задание 3.11.4 (№ гос.регистрации 20212675).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Барабошина, А. А. Неорганические фоторезисты на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия / А. А. Барабошина, Т. В. Свиридова, Л. С. Цыбульская, А. И. Кокорин, Д. В. Свиридов // Доклады Национальной Академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59. – № 4. – С. 68–71.
2. Свиридова, Т. В. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках MoO_3 и смешанного оксида $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ / Т. В. Свиридова, Л. Ю. Садовская, А. И. Кокорин, Н. М. Лапчук, Д. В. Свиридов // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 7. – С. 3–8
3. Садовская, Л. Ю. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена-ванадия / Л. Ю. Садовская, Т. В. Свиридова, И. И. Азарко, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ–2015): материалы конф., Минск, 23–25 сентября 2015 г. / БГУ. – Минск, 2015. – С. 272–273.

ЭНЕРГИЯ УРБАХА ОТОЖЖЕННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ

Н. И. Стаськов, Е. А. Чудаков

*Могилевский государственный университет имени А.А. Кулешова,
ул. Космонавтов, 1, 212022 Могилев, Беларусь,
e-mail: ni_staskov@mail.ru, kenni_mark@bk.ru*

Дисперсионная формула Тауца-Лоренца в приближении трехслойной электродинамической модели пленки на поглощающей подложке позволяет определить показатели преломления пленок In_2S_3 . Толщина пленок уменьшается из-за уплотнения при увеличении температуры отжига. Спектры показателя экстинкции имеют минимум, длина волны которого уменьшается с ростом температуры отжига пленок. Это приводит к увеличению отражательной способности и уменьшению прозрачности пленок, ширина запрещенной зоны пленок увеличивается с повышением температуры отжига от 1,79 эВ до 2,03 эВ, а энергия Урбаха уменьшается от 0,165 эВ до 0,127 эВ. Температуру отжига 450 °С можно рассматривать как оптимальную для улучшения структурных, морфологических и оптических свойств пленок In_2S_3 , нанесенных высокочастотным напылением. Величина энергии Урбаха этих пленок значительно меньше соответствующей энергии пленок, полученных методом термического испарения.

Ключевые слова: оптические характеристики; ширина запрещенной зоны; энергия Урбаха; сульфид индия; температура отжига.

URBACH ENERGY OF ANNEALED INDIUM SULPHIDE FILMS

N. I. Staskov, E. A. Chudakov

A.A. Kuleshov Mogilev State University, Kosmonavtov str. 1, 212022 Mogilev, Belarus

Corresponding author: N. I. Staskov (ni_staskov@mail.ru)

The Tautz-Lorentz dispersion formula in the approximation of a three-layer electrodynamic model of a film on an absorbing substrate makes it possible to determine the refractive indices of In_2S_3 films. The film thickness decreases due to compaction as the annealing temperature increases. The spectra of the extinction index have a minimum, the wavelength of which decreases with an increase in the annealing temperature of the films. This leads to an increase in the reflectivity and a decrease in the transparency of the films. The band gap of the films increases with an increase in the annealing temperature from 1.79 eV to 2.03 eV, and the Urbach energy decreases from 0.165 to 0.127 eV. The annealing temperature of 450°C can be adjusted as optimal for improving the structural, morphological, and optical properties of In_2S_3 films produced by high-frequency sputtering. The value of the Urbach energy of these films is much lower than the corresponding energy of the films obtained by thermal evaporation.

Key words: optical characteristics; band gap; Urbach energy; indium sulfide; annealing temperature.

ВВЕДЕНИЕ

Толщина и оптические характеристики буферного слоя в устройствах тонкопленочных солнечных элементов играют важную роль [1]. В настоящее время всесторонне изучаются оптические свойства пленок полупроводникового сульфида индия (In_2S_3) *n*-типа, которые получают методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления (RFMS) [2, 3]. Оптические свойства таких пленок зависят от толщины, технологических условий получения и температуры отжига [4]. В связи с этим особую ценность представляют методы неразрушающего контроля качества пленок In_2S_3 . Обычно используются приближенные дисперсионные функции Тауца–Лорентца (TL) и упрощенные электродинамические модели, учитывающие влияние переходных слоев. В данном сообщении с использованием специально разработанного алгоритма обработки экспериментальных данных спектральной эллипсометрии (SE), спектрофотометрии отражения (SR) и пропускания (ST) пленки на плоскопараллельной поглощающей подложке конечной толщины определены оптимальные параметры полинома Лагранжа – Чебышева, интерполирующего спектр комплексного показателя преломления отожженных пленок In_2S_3 . На этой основе проанализированы возможности использования для описания оптических свойств пленок известных дисперсионных моделей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тонкие пленки In_2S_3 нанесены на подложки известково-натриевого стекла (SLG) ($D = 1.2$) с использованием метода ВЧ магнетронного распыления (Nanovak, NVTSS500). В качестве источника для напыления использовалась стехиометрическая керамическая мишень In_2S_3 чистотой 99,95%. Расстояние от мишени до держателя подложки составляло 12 см при угле 45°. Держатель подложки вращался со скоро-

стью 5 об/мин для повышения однородности осажденных пленок. После загрузки подложек в камеру для распыления, камеру откачивали до базового давления $\sim 133.32 \times 10^{-7}$ Па, а затем в камеру вводили аргон (Ar) чистотой 99,995% в качестве распыляющего газа. Все напыления пленок проводили при мощности 30 Вт в течение 15 мин и температуре подложки 150°C. После осаждения пленки (IS1) подвергнуты термическому отжигу при температурах 350 (IS1-350) и 450°C (IS1-450) в течение 30 мин. Процесс отжига проводился в атмосфере аргона при давлении 0.315 Па.

Спектры T подложек SLG и пленок на этих подложках измеряли на спектрометрах Perkin Elmer Lambda 2S UV-Vis (200 – 1100 нм, $\theta = 0^\circ$) и PHOTON RT (250 – 826 нм, $\theta = 10^\circ$). Углы ψ и Δ измеряли на эллипсометре UVISSEL2 (206.667 – 826.667 нм, $\theta = 60^\circ, 65^\circ$ и 70°). Узкие пучки эллипсометра разделяются подложкой. Программное обеспечение DeltaPsi2 эллипсометра позволяет по измеренным углам ψ , Δ определить ширину запрещенной зоны E_g , показатели преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$, толщину пленки d_f и толщины переходных слоев d_1 , d_2 . Для этого используют [5] дисперсионные функции TL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании дисперсионных функций, не содержащих параметр E_g , ширину запрещенной зоны определяют по коэффициенту поглощения (α) графически [6] на основании функции Тауца

$$(\alpha E)^m = A_0 (E - E_g), \quad (1)$$

где $m = 0.5$ или $m = 2$, α – в см^{-1} (λ в нм) [7]

$$\alpha(\lambda) = 4\pi k(\lambda) \left[\lambda 10^{-7} \right]^{-1}. \quad (2)$$

Для определения спектра α пленок In_2S_3 используют закон поглощения [8] или формулу из [9] для некогерентной прозрачной ($\alpha_s = 0$) пластины миллиметровой толщины. В [10] для α пленок на прозрачных подложках получена формула:

$$\alpha = \frac{1}{d_f} \ln \left[(1 - R) T^{-1} \right]. \quad (3)$$

Поглощение света при $E < E_g$ связывают с электронными переходами на уровни примесей и со структурными дефектами материала пленки. Качество пленок характеризуют энергией Урбаха E_u , величину которой рассчитывают по формуле [11]

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp(EE_u^{-1}).$$

Расчеты оптических и геометрических параметров пленок In_2S_3 , поверхностных и переходных слоев выполнили для трехслойной модели и дисперсионной функции TL. В таком случае определили десять неизвестных параметров: $d_1, f_1, d_f, d_2, f_2, E_g, \epsilon_\infty, A, E_0, C$ (табл. 1).

По эллипсометрическим данным $f_1 = 100\%$. Это указывает, что переходным слоем Брюггемана пленка – подложка можно пренебречь, а толщина пленки определяется как сумма d_1 и d_f . С увеличением температуры отжига увеличиваются параметр χ^2 и абсолютная погрешность определения оптических и геометрических характеристик пленок.

Таблица 1

Параметры модели пленок In_2S_3 и функции TL (f_i – компоненты переходных слоев)

Образец	d_1 , (нм)	f_1 , %	d_f , (нм)	d_2 , (нм)	f_2 , %	E_g , (eV)	ε_∞	A , (eV)	E_0 , (eV)	C , (eV)	χ^2
IS1	20.1 ± 7.6	100	98.3 ± 7.6	42.5 ± 1.1	94.3 ± 0.15	1.81 ± 0.01	2.77 ± 0.03	41.64 ± 0.88	5.03 ± 0.03	5.08 ± 0.08	2.31
IS1-35	20.5 ± 14.2	100	102.9 ± 14.2	51.5 ± 1.5	95.1 ± 0.1	2.03 ± 0.02	2.76 ± 0.04	49.5 ± 1.3	4.84 ± 0.04	4.34 ± 0.08	5.60
IS1-45	12.0 ± 10.1	100	106.0 ± 10.1	37.9 ± 2.2	93.1 ± 0.4	2.03 ± 0.01	2.14 ± 0.09	72 ± 2.2	4.92 ± 0.06	4.53 ± 0.1	7.12

На рис.1 приведены измеренные ψ_e , $\cos\Delta_e$ и рассчитанные ψ_{TL} , $\cos\Delta_{TL}$ ($\theta=60^\circ$) эллипсометрические характеристики образца IS1-350. Существенное отличие измеренных от рассчитанных спектров наблюдается в области интерференционных экстремумов и в области прозрачности пленок, которая определяется функцией TL. Это может быть вызвано структурными изменениями в пленках, которые приводят к более сложной дисперсионной зависимости оптических характеристик. По ψ_e , $\cos\Delta_e$ ($\theta=60^\circ$) с использованием 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} , $\cos\Delta_{LC}$ (рис. 1). Параметр χ^2 для дисперсионной функции с полиномами Лагранжа – Чебышева уменьшился на порядок.

Известно, что метод отражательной SE более чувствителен к дисперсии $n(\lambda)$, а метод ST более чувствителен к дисперсии $k(\lambda)$. В связи с этим, по измеренным T_e ($\theta=0^\circ$) и показателям преломления, которые были определены по функции TL, рассчитали параметры однослойных пленок d_f , k_f . Соответствие T_e и T_i , оцененное величиной χ^2 не превышает 0.13.

Для расчета ширины запрещенной зоны (рис. 2, а) и энергии Урбаха (рис.2, б) пленок IS1, IS1-350 и IS1-450 использовали: i) спектры k_f , рассчитанные по ψ_e , $\cos\Delta_e$ и T_e ; ii) спектры k_f , расчи-

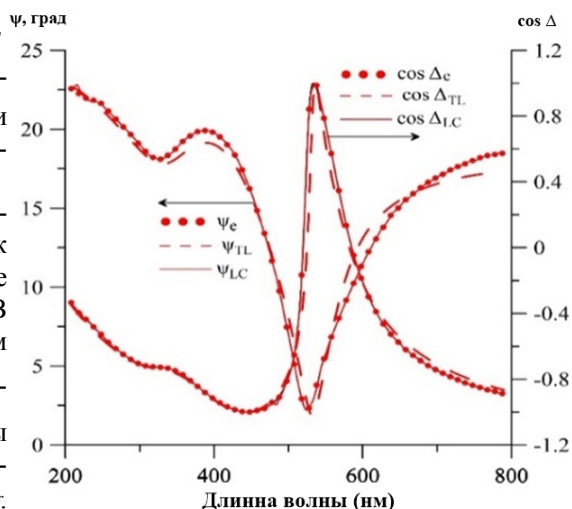


Рисунок 1. Измеренные и рассчитанные эллипсометрические характеристики пленки IS1-350

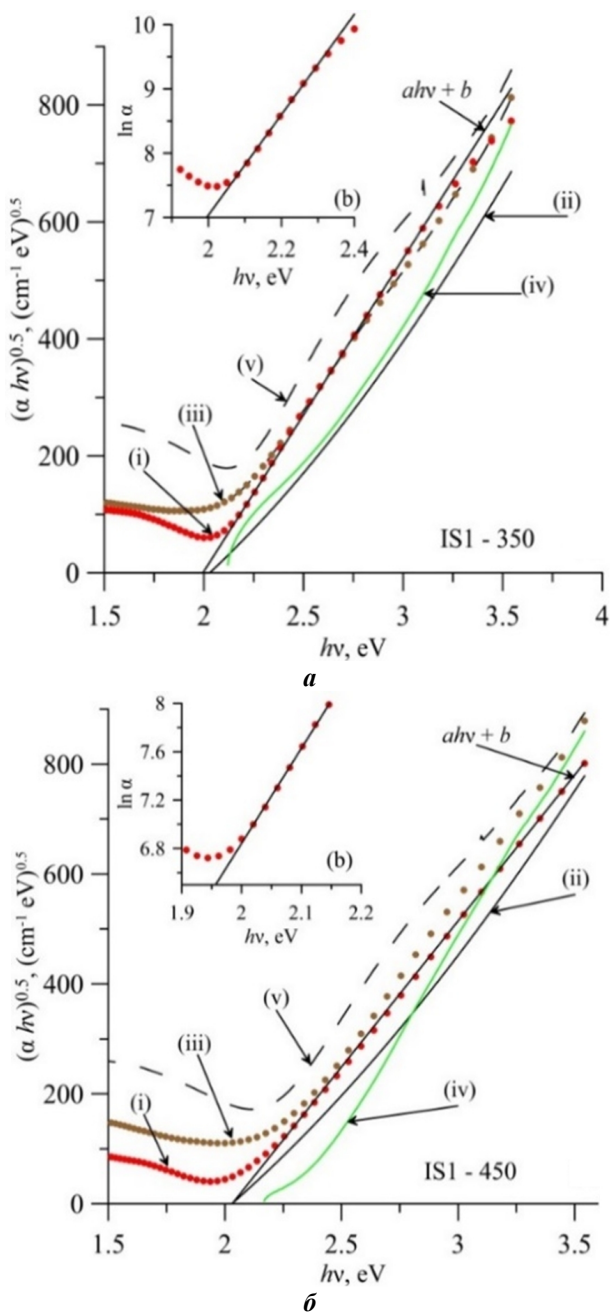


Рисунок 2. Определение ширины запрещенной зоны (а) и энергии Урбаха (б) пленок

танные по ψ_e , $\cos\Delta_e$; iii) спектры $T = (T_{se} + T_{pe}) / 2$ и $R = (R_{se} + R_{pe}) / 2$ и формулу (3); iv) спектры T и R и формулу из [10]; v) спектры T_e и формулу из [8].

В случаях (i) и (ii) учитывалось поглощение подложки, а в случаях (iii) – (v) допускалось $k_s = 0$.

Наиболее широкий линейный участок (Δhv) функции Тауца достигается при $m = 0.5$ для (i) (рис. 2). Функция Тауца для (ii) убывает до нуля при $hv = E_g$. Функции Тауца для (iii)–(v) из-за поглощения подложки имеют малые линейные участки. Это увеличивает погрешность определения ширины запрещенной зоны с помощью приближенных формул, не учитывающих поглощение подложки. Параметр m функции Тауца указывает на преобладание не прямых межзонных переходов над прямыми межзонными переходами электронов при вышеуказанной технологии получения пленок In_2S_3 . Рентгеноструктурный анализ показал, что надмолекулярная структура пленок является аморфно-кристаллической с малым содержанием кристаллической части. При увеличении температуры отжига E_g и E_{ga} увеличиваются, а E_U уменьшается (табл. 2).

Таблица 2

Ширина запрещенной зоны и энергия Урбаха пленок In_2S_3

Образец	E_{ga} , eV (i)	E_g , eV (ii)	E_U , eV
IS1	1.79±0.01	1.81±0.01	0.165±0.003
IS1-350	2.00±0.01	2.03±0.02	0.131±0.001
IS1-450	2.03±0.01	2.03±0.01	0.127±0.001

Как видим, величина E_g изменяется таким же образом, как при уменьшении толщины пленок при постоянной температуре подложки [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Толщина пленок уменьшается из-за уплотнения при увеличении температуры отжига. Спектры показателя экстинкции имеют минимум, длина волны которого уменьшается с ростом температуры отжига пленок. Это приводит к увеличению отражательной способности и уменьшению прозрачности пленок. Ширина запрещенной зоны пленок увеличивается с повышением температуры отжига от 1,79 эВ до 2,03 эВ, а энергия Урбаха уменьшается от 0,165 эВ до 0,127 эВ. Величина энергии E_U этих пленок значительно меньше соответствующей энергии пленок In_2S_3 , полученных методом термического испарения. Температуру отжига 450 °C можно рассматривать как оптимальную для улучшения структурных, морфологических и оптических свойств пленок In_2S_3 , нанесенных ВЧ-напылением.

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

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. Effect of film thickness on physical properties of RF sputtered In_2S_3 layers / Y. Ji [at al.] // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol 276. – P. 587–594.
3. Combinatorial Reactive Sputtering of In_2S_3 as an Alternative Contact Layer for Thin Film Solar Cells / S. Siol [at al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol.8, № 22. – P. 14004–14014.
4. Investigation of Optical Characteristics of In_2S_3 Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry Methods / N.I. Staskov [at al.] // 3rd International Conference on Light and Light-based Technologies -2022, Ankara, Turkey, 25- 27 May 2022. / eds S. ÖZÇELİK [et al.] – PDOASF, Gazi University, 2022. – P.87-88.
5. Investigation of structural, optical and electrical properties of Cu doped $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films / Z. Zheng [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. –2016. –Vol 27, № 6. – P. 5810–5817.
6. An Ellipsometric Study of the Optical Constants of C60 & C70 / Application Laboratory Team, HORIBA Jobin Yvon S.A.S., Avenue de la Vauve, Palaiseau, France. – P.1-3.
7. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light /Ed. by M. Born, E. Wolf. – Cambridge University press. – 1999. – 952 p.
8. Characterization of Chemical Bath Deposited Buffer Layers for Thin Film Solar Cell Applications / D. Dwyer [et al.] // Physica Status Solidi (a). – 2010. – Vol. 207, № 10. – P. 2272–2278.
9. Semiconductor Materials and Device Characterization / Ed. by D.K. Shoroder. –New York: Wiley, 1990. – 634 p.
10. Hong, W.Q. Extraction of extinction coefficient of weak absorbing thin films from special absorption / W.Q. Hong // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1989. – Vol. 22 – P. 1384–1385.
11. Effect of annealing on the physical properties of thermally evaporated In_2S_3 thin films / S. Rasool [et al.] // Curr Appl Phys. – 2019. – Vol. 19, № 2. – P. 108–113.