

М. РИСТОВ*, Г. СИНАДИНОВСКИ*,
 М. МИТРЕСКИ*, А. ЛУКИН**,
 И. ГРОЗДАНОВ***, П. ТОШЕВ****

ОПТИЧКИ И ФОТОЕЛЕКТРИЧНИ ОСОБИНИ НА ТЕНКИ КАЛАЈ-СУЛФИДНИ ФИЛМОВИ

Експериментално е испитувана спектралната зависност на трансмисијата и на фотопроводливоста на тенки калај-сулфидни филмови таложени со хемиска депозиција од водени раствори врз стаклени супстрати. Одредените различни вредности за E_g (меѓу 1,55 и 2,25 eV) на филмови приготвени при различна алкаличност и температура на растворот од SnCl_2 укажуваат на нехомогеност на наталожениот материјал, на присуство на SnS и на SnS_2 и на различна застапеност на нивната аморфна и кристална фаза. Таквиот состав на материјалот е потврден со рендгендифракциона анализа и со одредување на односот на $\text{Sn} : \text{S}$ на филмови приготвени при $pH = 3$ и $pH = 12$.

Калајот формира повеќе бинарни сулфиди, како SnS (орторомбичен) [1, 2], SnS_2 (тригонален) [3], Sn_2S_3 (ромбичен) [4] и Sn_3S_4 (тетрагонален) [5]. Сите тие се соединенија со полупроводнички особини.

Кристалниот SnS е најчесто p -тип полупроводник со оптичка и термичка ширина на забранетата зона 1,08 и 1,2 eV [6, 7, 8] соодветно. Блиската вредност на забранетата зона до онаа на силициумот го прави и интересен за градба на фотоволтаични ќелии. Од друга страна краткотрајниот термички третман на 285°C доведува до зголемување и промена на типот на неговата проводливост, од p во n -тип. Тоа овозможува едноставно формирање на p - n хомеопремани.

И SnS_2 е полупроводник, но од n -тип. Оптичката ширина на SnS_2 изнесува 2,07 eV [9], што одговара на енергија од средината на сончевиот спектар. Тоа го прави погоден како компонента за градба на фотоволтаични ќелии. Особено би било од интерес формирање на хетеропремани од типот p - SnS/n - SnS_2 .

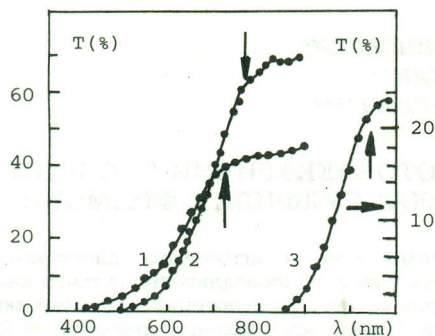
* Институт за физика, Природно-математички факултет, Скопје

** Катедра за ФТТ, Универзитет „Ленински комсомол“, Вороњеж, СССР

*** Хемиски институт, Природно-математички факултет, Скопје

**** Истражувачки центар за нови технологии, МАНУ, Скопје

Во [10] детално е опишано приготвувањето на калај-сулфидни тенки филмови врз стаклени супстрати со метод на хемиска депозиција од водени раствори. Покажано е дека структурата и својствата на филмовите силно зависат од алкаличноста (pH) на растворите и од температурата на топлиот раствор на SnCl_2 . Овде се изнесени резултатите од испитувањата на некои нивни особини.

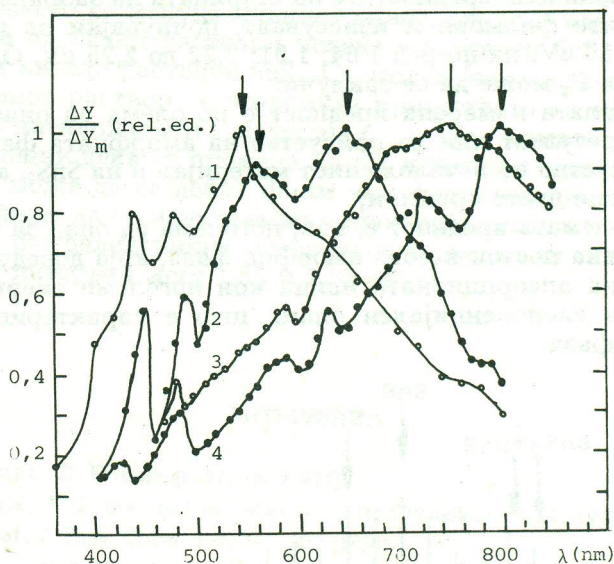


Сл. 1 – Спектар на трансмисија на калај-сулфидни филмови добиени при: 1 – pH = 3; 2 – pH = 10; 3 – pH = 12

Од спектралната зависност на трансмисијата на филмовите направен е обид да се одреди оптичката ширина на забранетата зона како карактеристичен параметар за даден полупроводник и потоа да се идентификува наталожениот материјал. Резултатите од мерењето направени со спектрофотометарот СР6-РУЕ UNIKAM дадени се на сл. 1. Кривата 1 се однесува на филм приготвен при pH = 3 (кисел раствор на SnCl_2), кривата 2 за pH = 10, а кривата 3 за pH = 12 (базен раствор на SnCl_2). Очигледно е дека и за трите филмови може да се заклучи дека нема строго дефинирана апсорпциона граница, дека таа е „размачкана“ и поместена кон повисоки енергии. Тоа покажува дека материјалот од кој се состојат филмовите не е еднороден (хомоген), дека се состои од аморфна и кристална фаза и од различни соединенија [11, 12]. Од грубо одредените вредности за оптичката ширина на забранетата зона (на сликата означени со стрелки) може да се заклучи дека во материјалот на филмот добиен при pH = 3 повеќе е застапен SnS_2 , а во оној при pH = 12 повеќе е застапен SnS .

Таквата претпоставка беше проверена со одредување на односот Sn : S во филмови добиени при pH = 3 и pH = 12. Притоа калајот е одредуван со метод на атомска апсорпција, а сулфурот јонометриски. Мерењата покажаа дека во кисела средина (pH = 3) односот е 0,76, што значи дека 52% од материјалот на филмот е SnS_2 , а во базна средина (pH = 12) 0,94, што значи дека

88% од материјалот е SnS, а само 12% SnS₂. Но, очигледно е дека ни едниот ни другиот филм не се чисти, еднородни, супстанции, туку смеса од SnS и SnS₂.



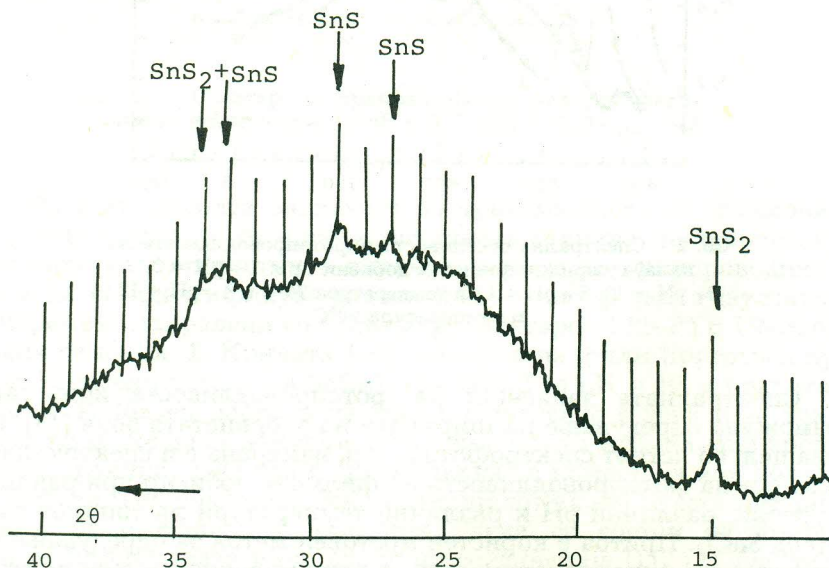
Сл. 2 – Спектрална осетливост на фотопроводливоста на калај-сулфидни филмови добиени при: 1 – pH = 3; 2 – pH = 10; 3 – pH = 12 и температура 70°C и 4 – pH = 12 и температура 90°C

Спектралната зависност на фотопроводливоста исто така овозможува одредување на ширината на забранетата зона [13]. Со таква цел, со истиот спектрофотометар, измерена е и спектралната зависност на фотопроводливоста на филмови добиени при различни услови, различни pH и различни температури на топлиот раствор од SnCl₂. Притоа е користен мостовен метод за одредување на промената на фотопроводливоста, а како нул-инструмент дигитален милivolтметар со голем влезен импеданс, бидејќи филмовите имаа голем отпор. Мерењето се правеше така што во темно се компензираше мостот, а големината на декомпензацијата (читана на милivolтметарот) при осветлување со одредена бранова должина беше мерка за промена на фотопроводливоста. Заради спектралната нееднаквост на интензитетот на светлината од спектрофотометарот, беше пресметана промената на фотопроводливоста на единица интензитет за секоја бранова должина. На сл. 2 дадена е спектралната зависност на фотопроводливоста за филм приготвен при pH = 3 (1), pH = 10 (2), pH = 12 и температура на топлиот рас-

твор 70°C (3) и при $\text{pH} = 12$ и температура на топлиот раствор од 90°C (4). Широките и не строго дефинирани максимуми, пак, укажуваат дека материјалот не е еднороден, дека се состои од аморфна и кристална фаза и од различни соединенија. На сликата со стрелки се означени вредностите на ширината на забранетата зона за различните филмови и изнесуваат, почнувајќи од најмалата вредност, $1,55 \text{ eV}$, па по ред $1,64$; $1,91$; $2,22$ до $2,25 \text{ eV}$. Од таквите вредности за E_g може да се заклучи:

– најмалата измерена вредност е поголема од онаа за чист SnS , што е резултат или на присуство на аморфната фаза на SnS или на присуство во наталожениот материјал и на SnS_2 , а најверојатно и поради двете причини;

– најголемата вредност е, пак, поголема од онаа за SnS_2 , што покажува дека постои негова аморфна фаза, која доведува до поместување на апсорпционата ивица кон поголеми енергии и појавување на експоненцијален опаш, што е карактеристично за аморфната фаза.



Сл. 3 – Рендгендифрактограм на калај-сулфиден филм добиен при $\text{pH} = 3$

На крајот фазниот состав на двата филма добиени при $\text{pH} = 3$ и $\text{pH} = 12$ испитуван е и рендгенографски, со дифрактометар ДРОН-2.0 во монохроматско $\text{CuK}\alpha$ -зрачење. Добиените рендгенограми се од типот како на сл. 3, кој се однесува на филм приготвен при $\text{pH} = 3$, а се состојат од основен фон (грба), кој е резултат

на рефлексивност од аморфна фаза, и неколку дифракциони линии од кристални фази. Анализата на рендгенограмите покажа дека и во двата филма постојат двете фази – SnS и SnS_2 , што беше уште една потврда дека филмовите се состојат од најмалку две фази, дека зависно од алкаличноста на растворите и температурата на приготвувањето се менува нивниот однос, односно кај филмовите приготвени од базни раствори повеќе е застапен SnS , а кај оние добиени од кисели раствори SnS_2 . Со зголемување на температурата на топлиот раствор се зголемува присуството на кристалната фаза во наталожениот материјал, а се намалува аморфната. Тоа значи дека со промена на рН и температурата на приготвувањето може да се добие филм чии фотоелектрични карактеристики можат да се менуваат во широк дијапазон, така што максималната фотоелектрична осетливост може да се поместува во енергетски интервал меѓу 1,55 и 2,25 eV.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. Hofman, Z. Kristallogr. 92, 161 (1935).
- [2] S. Bucchia, J. Jumas and M. Maurir, Acta Crystallogr. B, 37, 1903 (1981).
- [3] J. Oftedal, J. Phys. Chem. 134, 314, 301 (1928).
- [4] D. Mootz and A. Puhl, Acta Crystallogr. 23, 3, 471 (1967).
- [5] L.D.C. Bak and J.C.A. Boeyens, J.S. Afric Chem. Inst. 10, 2, 49 (1957).
- [6] W. Albers, C. Haas, H.I. Vink and I.D. Wassher, J. Appl. Phys. 32 Suppl. 2220 (1961).
- [7] P.M. Nikolić and D.M. Todorović, J. Phys. Solid State Phys. 20, 39 (1986).
- [8] I.S. Anderson, M.C. Morton, Proc. R. Soc. A, 48, 83 (1945).
- [9] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R. Kannavurt, Phys. Rev., 143, 538 (1966).
- [10] M. Ristov, Gj. Sinadinovski, I. Grozdanov and M. Mitreski, Thin Solid Films, 173, 53, (1989).
- [11] Зеерер К., Физика полупроводников, „Мир“, Москва, 1977.
- [12] М. Peršin, Sinteza i ispitivanje tankih spojeva indija i selena, disertacija, Zagreb, 1971.
- [13] N.R. Stratieva, K.I. Ivanova, K.D. Kochev, Доклады БАН, 42, 7, 51 (1989).

M. RISTOV*, Gj. SINADINOVSKI*,
M. MITRESKI*, A. LUKIN**,
I. GROZDANOV*, P. TOŠEV***

OPTICAL AND PHOTOELECTRICAL CHARACTERISTICS OF TIN SULPHIDE THIN FILMS

(S u m m a r y)

The spectral dependence of the transmission and photoconductivity of tin sulfide thin films deposited on glass substrate, by chemical deposition from aqueous solutions, were studied experimentally. The determined values of E_g , for films obtained from SnCl_2 solutions of different alkalinity and temperature, were between 1.55 and 2.25 eV, suggesting that the deposited material is a mixture of SnS and SnS_2 in both amorphous and crystalline phases. This was confirmed by x-ray diffraction analysis and by quantitative determination of the Sn : S ratio in films prepared at $\text{pH} = 3$ and $\text{pH} = 12$.

* Prirodno-matematički fakultet, Skopje

** University of „Leninski Komsomol“, Voroniez, USSR

*** New Technologies Research Center, MANU, Skopje