

Т. В. Галковский, асп.;  
Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук;  
К.И. Ястреб, студ.; М. Жарский, проф., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРЕКУРСОРОВ НА ИОННОЕ НАСЛАИВАНИЕ СУЛЬФИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

В настоящее время сульфид олова признан перспективным материалом оптоэлектроники, например, для создания базовых поглощающих слоев тонкопленочных солнечных элементов, КПД которых может достигнуть 25 %. Солнечные элементы на основе SnS призваны заменить тонкопленочные аналоги, содержащие токсичные и дорогостоящие материалы, в частности теллурид кадмия, диселенид меди, индия и галлия. Для фотовольтаики перспективной является гетероструктура, включающая широкозонный материал ZnS, CdS и поглощающий прямозонный слой SnS. С учетом повышенной экологичности и пониженной стоимости цинковая соль более рентабельна.

В рамках данной работы исследовались особенности формирования индивидуальных пленок и гетероструктур на основе сульфидов олова и цинка. В качестве основного метода формирования полупроводниковых сульфидных пленок использовался метод ионного наслаивания из растворов катионной обработки  $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и растворов анионной обработки  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при концентрации солей в диапазоне от 0,01 до 0,1 моль/л. Подложка в виде стеклопластины, покрытой пленкой ИТО, последовательно обрабатывалась в каждом из растворов-прекурсоров при комнатной температуре с последующим удалением избытка реагента в дистиллированной воде. Цикл наслаивания повторялся от 20 до 120 раз. Продолжительность стадий наслаивания и отмывки составляла  $60 \pm 10$  с. Термическая обработка нанесенных слоев проводилась в воздушной среде при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течении 30 мин.

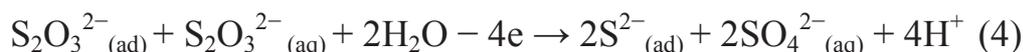
Исследование последствий замены сульфидного анионного прекурсора  $\text{Na}_2\text{S}$  на тиосульфатный прекурсор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  связано с решением задачи повышения стабильности раствора наслаивания за счет уменьшения негативного влияния процессов гидролиза натриевых солей. Это позволяет, в свою очередь, повысить воспроизводимость процессов формирования наноразмерных функциональных пленочных структур.

Поскольку сульфид-ионы в разбавленных водных растворах практически полностью гидролизуются по I-ой ступени (уравнение 1)

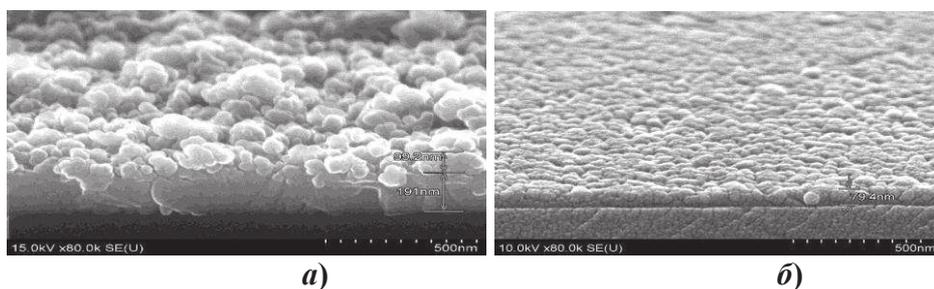
и частично по II-ой ступени, то процесс наслаивания анионов в виде гидросульфид-ионов (уравнение 2) приходится проводить в щелочных растворах при pH 9-10, что может приводить к удалению поверхностных слоев при последующей катионной обработке в кислых растворах при pH порядка 2-3. Кроме того, углубление гидролиза по II-ой ступени изменяет состав раствора-прекурсора за счет удаления из него газообразного продукта (уравнение 3).



Тиосульфат-ионы значительно меньше подвергаются гидролизу, реально ограниченному I-ой ступенью, в виду достаточно большой константы диссоциации тиосерной кислоты. Кроме того, являясь достаточно активным восстановителем, тиосульфат-ион в водной слабокислой среде при наличии окислителя может участвовать в двухстадийной параллельной реакции диссоциации и окисления с образованием на поверхности подложки сульфид-ионов, образующих пленку формируемого сульфидного слоя (уравнение 4).



Исследование нами режимов ионного наслаивания сульфидных слоев Zn, Sn на поверхности указанных подложек показали, что при использовании сульфидного анионного прекурсора наблюдается повышенная шероховатость поверхности наслаиваемой пленки, повышенная скорость наслаивания (рисунок 1), а также пониженная воспроизводимость осаждения по толщине пленки. В частности, усредненная линейная скорость наслаивания с использованием раствора Na<sub>2</sub>S составила более 2 нм/мин, а раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – менее 1 нм/мин.



**Рисунок 1 – Электронные микроизображения сколов гетероструктур 20 ZnS/20 SnS (а) и 60 ZnS/120 SnS (б), полученных при использовании сульфидного (а) или тиосульфатного анионного прекурсора (б)**

Таким образом, показана предпочтительность использования тиосульфатного анионного прекурсора для формирования планарных наноразмерных пленок сульфидов Sn или Zn.