

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ОЛОВА И ОКСИДА ЦИНКА

В качестве перспективного материала микро-, нано- и оптоэлектроники рассматривается моносульфид олова SnS [1]. Тонкие пленки этого полупроводника могут быть использованы в качестве базовых слоев солнечных элементов (СЭ) благодаря, с одной стороны, соответствию его физико-химических характеристик требованиям фотовольтаики вплоть до теоретических предпосылок создания на базе SnS СЭ с КПД 25 %, и, с другой стороны, благодаря дешевизне и доступности олова и серы [2, 3]. Солнечные элементы на основе SnS в будущем могут заменить тонкопленочные аналоги СЭ, содержащие токсичные и редкие элементы, с базовыми слоями на основе халькогенидов CdTe и  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ .

Актуальной научной и практической задачей является исследование закономерностей процессов формирования нано- и микроэлементов различной мерности с использованием адсорбционно-химических монослойных превращений при использовании, например, нанотехнологических жидкофазных процессов ионного или молекулярно-коллоидного наслаивания [4].

Целью данной работы являлось формирование и исследование свойств индивидуальных пленок на основе моносulfида Sn и оксида Zn, изучаемых в связи с перспективами их использования в качестве функциональных слоев фоточувствительных гетероструктур.

Функциональные слои полупроводниковых сульфидов Sn и оксида Zn формировались на планарной стеклянной подложке, покрытой электропроводящей пленкой смешанного оксида In и Sn (ITO) толщиной около 100 нм. Пленки были получены с помощью циклической катионной обработки в растворах-прекурсорах хлорида олова или сульфата цинка, а также анионной обработки в растворах тиосульфата Na или  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Число циклов обработки при наслаивании составляло от 20 до 60. Продолжительность обработок в растворах-прекурсорах и промежуточных промывках с целью удаления избытка наслаиваемого компонента с поверхности подложки варьировалась от 20 до 40 с. Температура окончательного отжига для сульфидных пленок не превышала 300 °С, а для оксидных пленок составляла

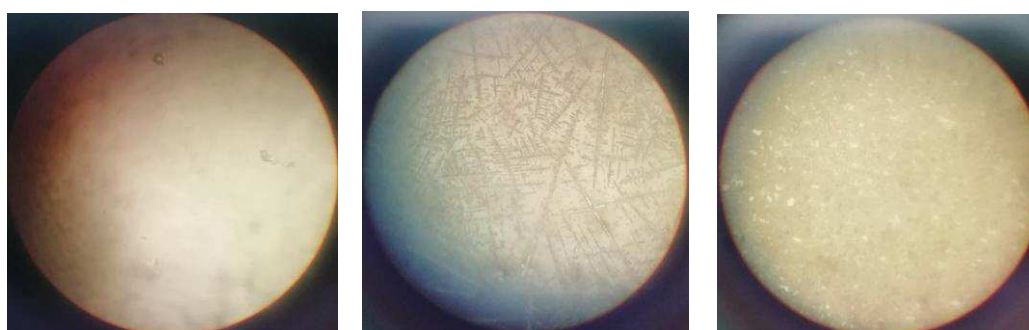
450 °С при продолжительности выдержки от 30 до 60 мин. Полученные образцы пленочных структур исследовались методами оптической и растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также спектрофотометрическим и двухзондовым резистивным методами.

При наслаивании пленок  $\text{SnS}_x$  на примере 60 циклов нами варьировались концентрации растворов-прекурсоров  $\text{SnCl}_2$  (0,01 – 0,001 моль/л) и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1 – 0,3 моль/л) (таблица 1).

Таблица 1 – Данные по влиянию концентрации растворов-прекурсоров на толщину и скорость осаждения пленок  $\text{SnS}_x$

Номер и обозначение образца	Концентрация растворов-прекурсоров, моль/л		Толщина пленки, нм	Скорость осаждения	
	$\text{SnCl}_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		$\nu_{\text{отн.}}$ , нм/цикл	$\nu_{\text{абс.}}$ , нм/мин
1. 60 SnS K1	0,005	0,1	82	1,4	0,7
2. 60 SnS K2	0,01	0,1	144	2,4	1,2
3. 60 SnS A1	0,01	0,1	124	2,1	1,0
4.60 SnS A2	0,01	0,2	129	2,2	1,1
5.60 SnS A3	0,01	0,3	124	2,1	1,0

Исследования показали, что при использовании катионных растворов-прекурсоров с пониженной концентрацией ионов олова, в частности, 0,005 моль/л, наблюдается образование отдельных дендритов на поверхности подложки (рисунок 1, б). При увеличении концентрации  $\text{SnCl}_2$  до 0,01 моль/л наблюдается образование сплошной достаточно однородной пленки по всей поверхности подложки.



*a*

*б*

*в*

Рисунок 1 – Оптические микроизображения поверхности подложки ИТО/стекло (*a*) и пленок  $\text{SnS}_x$ , полученных из 0,005 М (*б*) и 0,01 М (*в*)  $\text{SnCl}_2$

Указанный результат влияния концентрации катионного прекурсора подтверждён с помощью растровой электронной микроскопии. В случае использования 0,001 М раствора  $\text{SnCl}_2$  на поверхности подложек зафиксировано островковое осаждение материала (рисунок 2, *а*). При увеличении концентрации  $\text{SnCl}_2$  от 0,005 М до 0,01 М зафиксировано увеличение толщины пленки в 1,7 раза (рисунок 2, *б, в*).

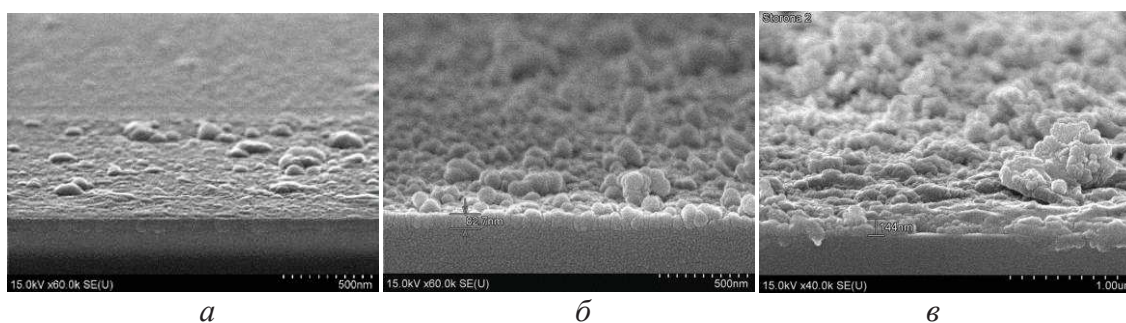
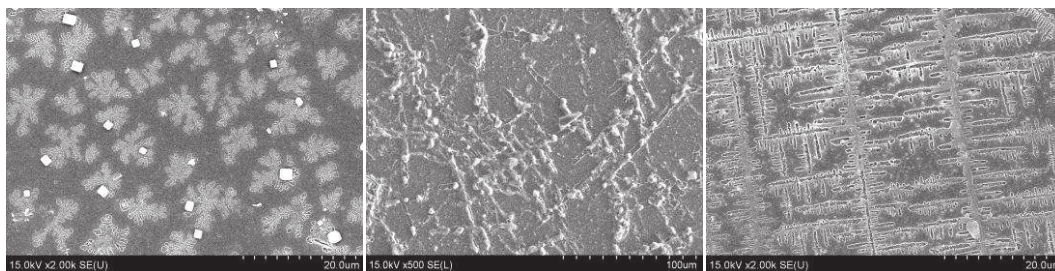


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения сколов образцов  $\text{SnS}_x/\text{ITO}/\text{стеклопластина}$ , полученных при концентрации  $\text{SnCl}_2$  0,001 моль/л (*а*) и 0,005 моль/л (*б*) и 0,01 моль/л (*в*)

При варьировании концентрации анионного раствора-прекурсора в диапазоне 0,1 – 0,3 моль/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (таблица 1) получены пленки приблизительно одинаковой толщины на уровне 124 – 129 нм (рисунок 3). Повышенной локальной планарностью характеризовались пленки, полученные из 0,2 М раствора (рисунок 3, *б*). Наибольшей шероховатостью обладали пленки, полученные из наименее концентрированного раствора тиосульфата натрия (рисунок 3, *а*). Зафиксированная независимость толщины пленки от концентрации анионного прекурсора косвенно указывает на преобладание механизма ионного наслаивания серосодержащих частиц в условиях использования избыточной концентрации растворов танионных прекурсоров по сравнению с растворами катионных прекурсоров.



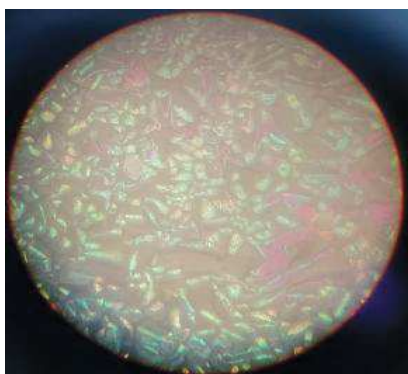
*a*

*б*

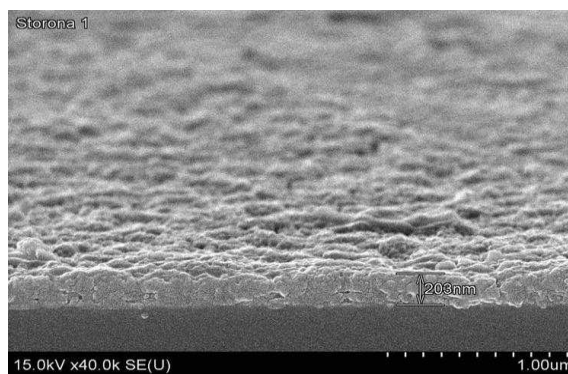
*в*

Рисунок 3 – Электронно-микроскопические изображения сколов образцов SnS<sub>x</sub>/ITO/стеклопластина, полученных при концентрации Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1 моль/л (*a*) и 0,2 моль/л (*б*) и 0,3 моль/л (*в*)

При наслаивании оксидной пленки ZnO производилось варьирование количества циклов наслаивания от 20 до 60. Наслаивание пленки при количестве циклов, равном 20, сопровождалось образованием сплошной, достаточно однородной пленки, толщина которой составила 310 нм. Увеличение количества циклов наслаивания пленки ZnO от 20 до 60 привело к укрупнению кристаллитных образований и уменьшению толщины слоя, формирующегося на поверхности подложки, до значения 283 нм (рисунок 4).



*a*



*б*

Рисунок 4 – Оптические (*a*) и электронно-микроскопические (*б*) изображения образцов ZnO/ITO/стеклопластина, полученных при концентрации Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Для тонкопленочных элементов и гетероструктур важное значение имеет омическая однородность поверхности функциональных слоев. В наших опытах более высокие значения разброса величин были отмечены для пленок SnS<sub>x</sub>, для которых разброс электросопротивления по поверхности составлял 30 – 40 % (таблица 2). Равномерность поверхностного сопротивления функциональных пленок ZnO была более высокой с минимальной величиной разброса порядка не более 15 %.

**Таблица 2 Поверхностное электросопротивление пленок SnS<sub>x</sub> и ZnO**

Обозначение образца	Толщина, нм	R <sub>ср-пл</sub> , Ом	ΔR <sub>мин</sub> , %	ΔR <sub>макс</sub> , %
60 SnS <sub>x</sub>	144	331	29	40
120 SnS <sub>x</sub>	126	528	33	31
20 ZnO	310	640	14	11
60ZnO	203	796	5	5

Таким образом, в ходе экспериментов определены условия химического наслаивания полупроводниковых пленок SnS<sub>x</sub> и ZnO толщиной порядка 100–300 нм на поверхности планарных подложек ИТО/стекло. Зафиксирована повышенная планарность и омическая однородность пленок ZnO в сравнении со SnS<sub>x</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 A review on binary metal sulfide heterojunction solar cells / D. G. Moon [et al.] // Solar Energy Mater. Solar Cells. – 2019. – Vol. 200. – Ar. 109963. – 23 p.
- 2 Controlled thickness of a chemical-bath-deposited CdS buffer layer for a SnS thin film solar cell with more than 3% efficiency / J. Y. Cho [et al.] // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 796. – P. 160–166.
- 3 Thin films of tin sulfide for use in thin film solar cell devices / O.E. Ogah [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517, №7. – P. 2485–2488.
- 4 Толстой В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В.П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 2. – С. 183–199.