Н.В. Богомазова<sup>1</sup>, доц., канд. хим. наук, И.М. Жарский<sup>1</sup>, проф., канд. хим. наук, А.О. Браим<sup>2</sup>, инж.-техн. <sup>1</sup>БГТУ, г. Минск, <sup>2</sup>ОАО «Пеленг-Оптик», г. Минск

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК SnS<sub>x</sub> МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО НАСЛАИВАНИЯ

Современный этап развития полупроводникового материаловедения характеризуется активным поиском эффективных некремниевых материалов и многослойных гетероструктур, а также разработкой доступных методик формирования функциональных слоев с помощью неэпитаксиальных процессов. В этой связи моносульфид перспективным материалов является олова SnS, который характеризуется слоистой кристаллической структурой, атомные слои которой связаны только силами Ван-дер-Ваальса. особенности Указанные электронной структуры позволяют использовать SnS объемных ДЛЯ создания И пленочных гетеропереходов [1].

Актуальной задачей исследования пленок и структур на основе SnS остается изучение влияния условий формирования пленочных материалов на электрофизические, оптические, ИХ фоточувствительные свойства. особенно И другие B рамках эксперимента с параллельным использованием различных методов осаждения. Для получения такой информации приходится сравнивать данные разных исследовательских групп, что снижает достоверность сведений о закономерностях влияния метода осаждения на свойства пленок.

Значительная часть работ по исследованию пленок SnS посвящена вакуумным процессам нанесения функциональных слоев. Исследования по химическому осаждению и электроосаждению активизировались [2] в связи с формированием гетероструктур на основе базового слоя халькогенидного полупроводника, в частности SnS.

Целью данных исследований являлось сравнительное изучение особенностей формирования и свойств пленочных структур на основе SnS при индивидуальном или комбинированном использовании методов химического наслаивания и электроосаждения.

В наших исследованиях проводились эксперименты по формированию пленок на планарных подложках двух типов, а

именно:

1) стеклопластины со слоем ITO толщиной около 50–100 нм, полученные в промышленном процессе в научно-производственном унитарном предприятии «Дисплей»;

2) текстолитовые подложки, фольгированные Си;

Химическое наслаивание сульфидных пленок осуществлялось с использованием в качестве катионных прекурсоров растворов хлорида олова (II) с концентрацией 0,001-0,1 моль/л при pH= 2÷5. В качестве анионного прекурсора использовался 0,1 М раствор тиосульфата натрия при pH=11÷12. Продолжительность обработки в растворах-прекурсорах составляла 30 с, число циклов наслаивания – от 15 до 60. Температура окончательного отжига составляла 300–350 °C.

Электрохимическое осаждение пленок SnS<sub>x</sub> осуществлялось в потенциостатическом режиме С использованием импульсном концентрации комплексного электролита при компонентов — 0,03 моль/л,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 0,1 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O моль/л, CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O - 0,06 моль/л и pH = 1,5-2,2.

Условия электроосаждения для двух типов использованных подложек несколько отличались с учетом существенного различия в омическом состоянии низкоомных фольгированных медью подложек (R<sub>cu</sub>< 1 Om) и относительно высокоомных стеклопластин, покрытых слоем ITO (R<sub>ITO</sub>> 30 Om).

Тип подложки	Потенциал осаждения (отн. х.с.э.), В	Продолжительность импульсов, с		Количество	Режим
		поляриза- ция	разомкну- тая цепь	импульсных циклов, шт	термообра- ботки
Си/ текстолит	- 0,6	15	5	60	200 °С, 20 мин
ITO/стекло	-(0,5÷1)	15	5	120-150	200–300 °С, 20–30 мин

Таблица 1 – Условия электрохимического осаждения пленок SnS<sub>x</sub>

Фазовый состав сформированных микроразмерных пленок определяли с помощью рентгенофазового анализа по методу порошка с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS (Германия). Микрофотографии поверхности и сколов образцов, а также данные рентгеновского микроанализа были получены с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800 и анализатора Quantex, которые обеспечивают увеличение 20 ~ 800.000, разрешение до 1 нм, чувствительность определения элементов 0,1 % при ускоряющем напряжение до 30 кВ и глубине анализируемого слоя не менее 1,5 мкм.

При исследовании особенностей химического наслаивания пленок  $SnS_x$  на планарные подложки ITO/стекло концентрация катионных прекурсоров  $SnCl_2$  варьировалась от 0,001 до 0,1 моль/л. Наслаивание из катионных прекурсоров с пониженной концентрацией показали, что снижение концентрации оловосодержащей соли до 0,001 моль/л практически не приводит к формированию сплошных покрытий на поверхности подложки (рисунок 1).



## Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения скола структур 60SnSx/ITO/стекло, полученных химическим наслаиванием с использованием 0,001 М (*a*) и 0,1 М (*б*) раствора SnCl2

Показано, критической концентрацией что величина эффективной адсорбции катионных растворов-прекурсоров на моль/л, примере ИОНОВ олова составляет 0,05 при которой наблюдается образование отдельных дендридов на поверхности подложки. При увеличении концентрации до 0,1 моль/л наблюдается образование сплошной достаточно однородной пленки. Установлено, что для получения субмикронных сульфидных пленок с пониженным содержанием кислорода как побочного компонента наиболее критичным является использование свежеприготовленных растворов катионных прекурсоров, особенно в случае соли Sn(II). На примере формирования базовых светопоглощающих пленок SnS<sub>x</sub> показано, что предпочтительно использование в качестве катионного прекурсора 0,1 М раствора SnCl<sub>2</sub>, а в качестве анионного прекурсора – 0,07–0,08 М раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что в сравнении с раствором Na<sub>2</sub>S обеспечивает повышение планарности поверхности пленок, ресурса использования прекурсора и воспроводимости наслаивания.

Параллельно В наших опытах проводилось импульсное электроосаждение пленок  $SnS_x$ поверхности с высокой на электропроводностью (Си) (непрозрачные подложки) и с пониженной электропроводностью (ITO) (прозрачные подложки). Образование визуально фиксируемых покрытий характерного для SnS серо-черного цвета на Си наблюдалось в результате 60 циклов импульсной поляризации (20 мин), а на ITO – 120 циклов (40 мин). При этом на Cu была получена пористая пленка с повышенной шероховатостью толщиной около 1 мкм (рисунок 2, *a*), что соответствует высокой относительной скорости осаждения около 20 нм/цикл или абсолютной скорости 50 нм/мин. На поверхности ITO были сформированы достаточно плотные покрытия с глобулярной структурой и пониженной шероховатостью поверхности толщиной 410 нм (рисунок 2,  $\delta$ ), что соответствует пониженной относительной скорости осаждения около 3,5 нм/цикл или абсолютной скорости около 10 нм/мин.



Рисунок 2 – Электронномикроскопические изображения образцов 60SnS<sub>X</sub>/Cu (*a*) и 120SnS<sub>X</sub>(ЭХ)/ITO (б)

По данным EDX-анализа пленки  $60SnS_x(\Im X)/Cu$  характеризовались соотношением Sn:S=1:10,3, а для пленки  $120SnS_x(\Im X)/ITO$  получено соотношение, близкое к стехиометрии моносульфида Sn:S=1:0,9. При этом по данным PФA зафиксировано присутствие кристаллической фазы SnS в обоих образцах, однако степень кристалличности более высокая для пленок  $60SnS_x(\Im X)/Cu$ .

Таким образом, показано, что метод импульсного электрохимического осаждения в сравнении с методом химического наслаивания обеспечивает существенное увеличение линейной скорости роста пленки  $SnS_x$  и снижение кислородных включений. Для получения стехеометричных пленок  $SnS_x$ , где 1,1<x>0,9, со скоростью осаждения порядка 3 нм/цикл или 10 нм/мин необходимо использовать подложки с толщиной электропроводящего слоя ITO не менее 100 нм и поверхностным электросопротивлением не более 50 Ом/ •.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A review of tin (II) monosulfide and its potential as a photovoltaic absorber / R.E. Banai, M.W. Horn, J.R.S. Brownson // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2016. – Vol. 150. – P. 112–129.

2. Preperation and characterization of electridepositedSnS thin films/ R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy// Optik. – 2011. – Vol. 122. – C. 2216–2219