

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ
ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР**

Современной тенденцией развития электронных устройств, в том числе полупроводниковых приборов, является все более широкое использование функциональных контактов в виде гетеропереходов наряду с традиционными р-п переходами и контактами Шоттки. Использование гетеропереходов позволило значительно улучшить выходные параметры большого числа современных устройств микро-, нано- и оптоэлектроники на основе монокристаллических полупроводников, включая лазеры, солнечные элементы, транзисторы и другие приборы. Актуальной задачей развития материаловедения для электроники является разработка нанотехнологических процессов формирования функциональных гетероструктур на основе поликристаллических полупроводников, более доступных, но менее управляемых, чем традиционные монокристаллические материалы.

В частности, для солнечных элементов в качестве перспективного материала рассматривается моносουλфид олова SnS (таблица 1). Гетероструктуры на основе поглощающего слоя из этого полупроводника могут быть использованы для создания недорогостоящих тонкопленочных солнечных элементов с теоретическим КПД вплоть до 25 % [1]. Получение таких фотовольтаических структур сопряжено с выбором и формированием как базовых светопоглощающих слоев, например SnS, так и широкозонных просветляющих слоев.

Анализ актуальных литературных данных показывает, что в гетероструктурах для солнечных элементов на основе поглощающего слоя SnS в качестве слоя, выполняющего функцию широкозонного окна, по-прежнему активно изучаются такие широкозонные полупроводники, как халькогениды CdS, ZnS, $Cd_xZn_{1-x}S$, а также оксиды ZnO, TiO₂, SnO₂ и другие материалы [3]. Первоначально более высокие фотовольтаические параметры демонстрировали гетероструктуры CdS/SnS. Однако сульфиды проявляют пониженную химическую устойчивость и повышенную токсичность в сравнении, например с более устойчивыми и технологичными оксидами. Кроме того, в работе авторов [4] проведено интересное комплексное исследование по сравнению свойств тонких пленок SnS, CdS, SnS₂ и

ZnO, полученных методом спрей-пиролиза, и оценке параметров фотовольтаических гетероструктур на их основе. Наиболее высокие выходные характеристики продемонстрировал солнечный элемент на основе гетероструктуры ZnO/SnS, для которого напряжение разомкнутой цепи V_{oc} составило 0,27 В, плотность тока короткого замыкания J_{sc} – 0,6 мА/см², а эффективность преобразования солнечной энергии – 0,96%.

Таблица 1 – Физико-химические свойства ряда сложных полупроводников в сравнении с кремнием [2]

Состав	Плотность, г/см ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/см·К	Температура плавления, °С	Ширина запрещенной зоны (при 298 К) эВ	Подвижность носителей заряда (при 298 К), см ² /(В·с)	
					электронов	дырок
Si	2,33	1,5	1414	1,1	1500	450
SnS	5,08	0,11	880	~1	–	90
ZnO	5,68	0,3	2300	1,96	200	180
ZnS	4,15	0,16	1830	3,7	140	100
CdS	4,82	0,18	1750	2,4	300	50

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

Тонкие пленки ZnO наносили методом ионного наслаивания или SILAR [5] на планарные подложки ИТО/стеклопластина. В качестве катионного прекурсора использовался аммиачный раствор 0,01 М ZnSO₄ (рН 11) при комнатной температуре, а в качестве анионного прекурсора – 1%-ный раствор H₂O₂ при температуре 65–75°С. Особенностью наслаивания пленок оксида цинка являлось то, что продолжительность обработки в ваннах либо не отличалась и составляла 30 с, либо отличалась и составляла в ванне катионной обработки – 20 с, анионной обработки и промывки – 30 с. Окончательный отжиг пленок после наслаивания проводился в воздушной атмосфере в течение 30–60 мин при температуре 375–450°С. В экспериментах по формированию пленок ZnO количество циклов обработки варьировалось от 20 до 40.

Полученные образцы пленочных структур исследовались методами оптической и растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также спектrophотометрическим и двухзондовым резистивным методами.

В экспериментах по нанесению оксидных пленок ZnO получены данные о том, что наслаивание при 20 циклах обработки сопровождалось образование сплошной, достаточно однородной пленки (рисунок 1, б), толщина которой составила порядка 310 нм (рисунок 2, а). Увеличение количества циклов наслаивания пленки ZnO от 20 до 40 привело к увеличению размеров кристаллитов (рисунок 1, в) и уменьшению толщины слоя, формирующегося на поверхности подложки, до значений порядка 280 нм (рисунок 2, б). Используемый в данном случае беспромывочный вариант наслаивания способствует увеличению скорости наслаивания и, вместе с тем, снижает воспроизводимость процесса пленкообразования по толщине, а также затрудняет реализацию процесса управляемого наслаивания наноразмерных пленок. Анализ электронномикроскопических изображений пленок ZnO позволяет заметить, что при пониженном количестве циклов наслаивания пленка характеризуется слоистым строением (рисунок 2, а).

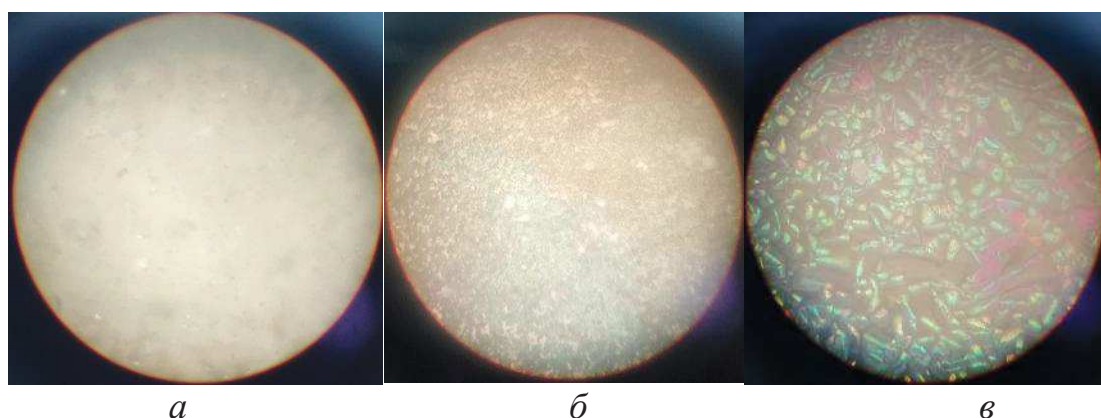


Рисунок 1 – Оптические микроизображения поверхности подложки ИТО/стекло (а) и пленок ZnO, полученных при 20 (б) и 40 (в) циклах наслаивания

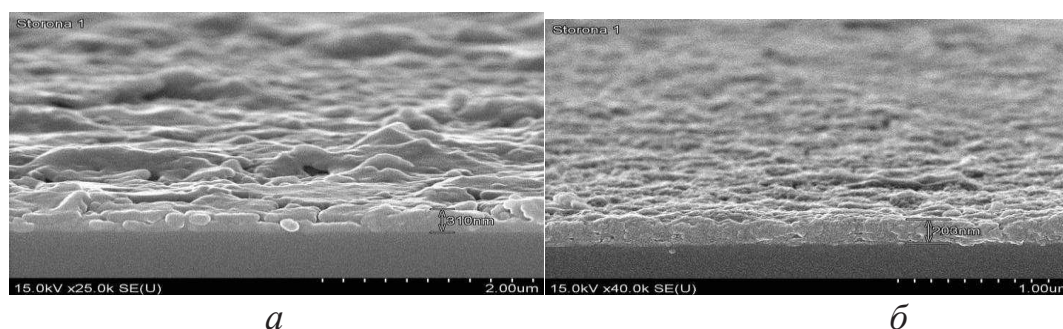


Рисунок 2 – Электронномикроскопические изображения сколов пленок ZnO, полученных при 20 (а) и 40 (б) циклах наслаивания

Сравнительный анализ относительной и абсолютной скорости осаждения пленок ZnO (таблица 2) показывает, что наиболее высокая

скорость осаждения на уровне 15,5 нм/цикл или 18,6 нм/мин зафиксирована для пленки ZnO при пониженном количестве циклов наслаивания, равном 20. Используемый беспромывочный режим наслаивания целесообразно использовать в рамках пониженного количества циклов наслаивания 5 – 15 циклов для получения пленок толщиной 100 – 200 нм. Дальнейшее повышение количества циклов обработки приводит к отслаиванию ранее нанесенных слоев и повышение шероховатости пленки.

Таблица 2 – Данные по скорости осаждения пленок ZnO

Обозначение образца	Толщина пленки, нм	Скорость осаждения	
		относительная, нм/цикл	абсолютная, нм/мин
20 ZnO	310	15,5	18,6
40 ZnO	203	4,4	6,2

Для тонкопленочных элементов и гетероструктур важное значение имеет омическое состояние функциональных пленок. Результаты резистивных измерений показали, что поверхностное электросопротивление пленок ZnO составляло величину порядка 50 кОм, что соответствует повышенному уровню электропроводности для функциональных полупроводниковых оксидных материалов. Оптическое пропускание пленок в видимом диапазоне оптического спектра на уровне 40-50 % можно считать удовлетворительным.

Таким образом, в ходе экспериментов определены условия ионного наслаивания на поверхности планарных подложек ИТО/стекло полупроводниковых свето пропускающих пленок ZnO толщиной порядка 300–500 нм, обладающих достаточным оптическим пропусканием и пониженным электросопротивлением. Показано, что ионное наслаивание в режиме беспромывочной обработки позволяет достичь скорости осаждения порядка 15–20 нм/мин при пониженных количества циклов наслаивания (до 20) для получения пленок толщиной до 200 нм.

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 Материалы и элементы электронной техники: Учеб. для вузов в 2-х т. / В.С. Сорокин, Б.Л. Антипов, И.П.Лазарева.–СПб: Академия, 2006. – Т.1. – 448 с.

3. Thin films of tin sulfide for application in photovoltaic solar cells / K.T. Ramakrishna Reddy, P. Prathap, R.W. Miles // Photovoltaics: developments, applications and Impact. Energy Science, Engineering and Technology. –New York: Nova Science Publishers, 2010. – P. 37–62.
4. An investigation on SnS layers for solar cell fabrication with CdS, SnS₂ and ZnO window layers prepared by nebulizer spray method / A. M. S. Arulanantham, S. Valanarasu, K. Adaikalam et al. // Appl. Phys. A. – 2018. – Vol. 124, No. 11. – P. 2418–2425.
5. Толстой В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В.П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 2. – С. 183–199.