

Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук;
 В. Д. Сидоров, студ.;
 И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук
 (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ СУЛЬФИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК ЖИДКОФАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Сульфидные полупроводники являются представителями сложных полупроводников классов $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$. Они находят все большее применение в различных устройствах электронной техники, включая фоторезисторы, фотоэлементы, транзисторы, сенсоры и другие приборы [1].

В последние десятилетия сульфидные полупроводники достаточно широко исследуются в качестве функциональных материалов пленочных солнечных элементов.

В данной работе представлены результаты исследования пленок трех сульфидных полупроводников, а именно, моносульфидов Zn, Cd, Sn. Среди этих материалов более близкими по свойствам являются ZnS и CdS. Эти сульфиды являются широкозонными полупроводниками обычно *n*-типа проводимости с достаточно высокой температурой плавления и окисления (таблица 1).

Таблица 1 – Некоторые свойства сульфидных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ [1]

Наименование и единицы измерения характеристики	ZnS	CdS	SnS
Цвет	Белый	Желтый	Черно-серый
Температура плавления, °С	1830	1750	880
Температура окисления, °С	900	800	500
Плотность, г/см ³	4,15	4,82	5,08
Произведение растворимости	$1,9 \cdot 10^{-22}$	$6,5 \cdot 10^{-28}$	$2,5 \cdot 10^{-24}$
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,74	2,48	1,1
Тип проводимости	<i>n</i> Zn _{1+δ} S	<i>n</i> CdS _{1-δ}	<i>p</i> Sn _{1-δ} S _{1+δ}
Подвижность носителей заряда, см ² /В·с	140	300	90

В свою очередь SnS характеризуется существенно меньшим значением ширины запрещенной зоны, близким к кремнию, чаще проявляет проводимость *p*-типа с весьма невысокой подвижностью носителей заряда. Кроме того, этот сульфид имеет относительно невысокую температуру плавления и начинает заметно окисляться при температуре выше 400 °С (таблица 1).

Исследуемые сульфидные материалы в виде микро- и наноразмерных пленок могут быть получены многими методами, включая процессы вакуумного напыления, электроосаждения, химического наслаивания или осаждения, спрей-пиролиза, золь-гель и другие. При этом вакуумные методики позволяют получать более чистые и воспроизводимые по свойствам пленки. Жидкофазные процессы характеризуются пониженной стоимостью, но зачастую невысокой воспроизводимостью.

В наших исследованиях указанные материалы изучались в рамках разработки актуальных фотовольтаических гетероструктур, в которых в качестве светопоглощающего слоя используется узкозонный SnS, а в качестве широкозонного окна гетероструктуры – сульфиды Zn и/или Cd. В таком случае предпочтительная толщина непрозрачной пленки SnS составляет от 300 нм до 1 мкм, а толщина прозрачных пленок ZnS, CdS от 50 до 300 нм. Нами использованы различные методы для получения субмикронных сульфидных пленок, включая метод импульсного электроосаждения для светопоглощающей пленки SnS, а также методы химического наслаивания (SILAR) и химического осаждения (CBD) для светопропускающих пленок ZnS, CdS. Условия получения пленок представлены в работах [2, 3].

В результате опытов по осаждению сульфидов на стеклянные подложки были получены непрозрачные пленки SnS с максимальной толщиной 450 нм и прозрачные пленки ZnS и CdS с максимальной толщиной 310 и 85 нм соответственно (рисунок 1). Толщина пленок CdS была оценена на данном этапе по результатам гравиметрических измерений. Топологические особенности пленок позволяют констатировать, что метод химического наслаивания на примере пленок ZnS позволяет получить поверхность с локально меньшей шероховатостью и слоистой структурой (рис. 1, *a*), что более предпочтительно при создании многослойных гетероструктур для оптоэлектронных приборов, включая фотоэлементы. При этом рассчитанная скорость осаждения сульфидных пленок в случае электроосаждения SnS была приблизительно в 5 раз больше в сравнении со скоростью химического наслаивания. Элементный состав пленок, оцененный по данным энергодисперсионного микроанализа (EDX), характеризовался присутствием

кислорода в сульфидной пленке ZnS, полученной химическим наслаиванием, и избыточным содержанием серы в некоторых пленках SnS, полученных электроосаждением.

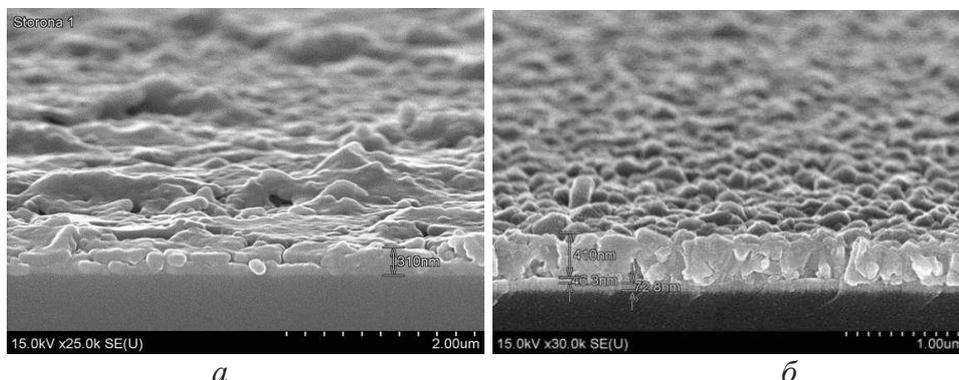


Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения сколов стеклянных подложек с пленками ZnS (а) и ITO/SnS (б), полученными методами химического наслаивания и электроосаждения соответственно

Спектрофотометрические исследования стеклянных подложек с нанесенными сульфидными пленками в видимом диапазоне оптического спектра показали, что пленки SnS толщиной более 400 нм практически непрозрачны и могут быть использованы в качестве эффективно поглощающего слоя. В свою очередь, пленки более широкозонных сульфидов характеризовались пропусканием на уровне 70-80 % для CdS и 50-60 % для ZnS (рисунок 2).

На спектрах этих пленок наблюдался явно выраженный край собственного поглощения, по которому были оценены значения оптической ширины запрещенной зоны этих полупроводников (таблица 2).

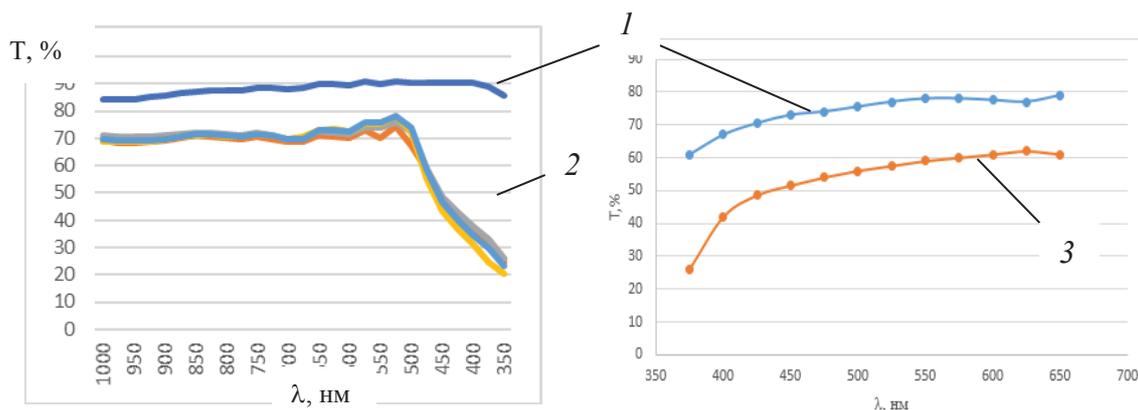


Рисунок 2 – Спектры оптического пропускания стеклянных подложек без пленок (1) и с пленками CdS (а) и ZnS (б), полученными методами химического осаждения и наслаивания соответственно

Анализируя совокупность результатов по получению сульфидных пленок жидкофазными методами (таблица 2), можно отметить,

что для субмикронных светопоглощающих пленок SnS целесообразно использовать метод импульсного электроосаждения, который обеспечивает достаточно высокую скорость осаждения порядка 14 нм/мин.

Таблица 2 – Результаты исследования пленок сульфидных полупроводников

Наименование и единицы измерения	ZnS	CdS	SnS
Метод получения	Химическое наслаивание	Гидрохимическое осаждение	Импульсное электроосаждение
Цвет	Белый	Желтый	Черно-серый
Толщина, нм	310	85	420
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,5	2,4	1,3
Скорость осаждения, нм/мин	2,6	16,1	13,7
Оптическое пропускание ($\lambda = 500$ нм), %	60	75	5

Для получения светопропускающих широкозонных слоев, в частности ZnS или CdS, предпочтителен метод химического осаждения, который характеризуется наиболее высокой скоростью осаждения порядка 16 нм/мин, позволяет получить материал с воспроизводимыми параметрами, например, шириной запрещенной зоны, и достаточно высокой прозрачностью порядка 70 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Photovoltaic ZnO/SnS_x heterostructures obtained by "electrochemical deposition-successive ionic layer adsorption and reaction" approach / N. V. Bogomazova [et al.] // Appl. Phys. A. – 2023. – Vol. 129, Iss. 12. – Ar. 821. – 13 p.
3. Особенности пленок полупроводников A^{II}B^{VI}, полученных методом химического осаждения или наслаивания / Н. В. Богомазова [и др.] / Сб. ст. VI Междунар. науч.-техн. конф. "МИНСКИЕ НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ – 2023" в 3-х т. Минск, 6-8 декабря, 2023 г. – Минск: БГТУ, 2023. – Т. 2. – С. 42–46.