

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ Госзадание проект 10.3091.2017/ПЧ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большина Е.П. Экология металлургического производства. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012, 155 с.
2. Сидорова. Л.П., Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2015, 114 с.
3. Пурселли Ж., Электродиаз с биполярными мембранами: основы метода, оптимизация применение, Электрохимия, 2002, Т.38, №8, С.1026-1033.

Т.В. Галковский, Н.В. Богомазова, И.М. Жарский
Белорусский Государственный Технологический Университет, Минск.
tgalkovskiy@gmail.com

ПОСЛОЙНЫЙ ИОННЫЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ SnS

Развитие технологии производства наноэлектронных устройств сопряжено с разработкой ресурсосберегающих, экологичных, доступных методов формирования наноэлементов функциональных структур актуальных приборов, например химических сенсоров, солнечных элементов, фотодиодов. Возможным вариантом такой технологии является нанотехнологический метод ионного наслаивания или метод SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), который позволяет послойно формировать структурные элементы различной мерности с заданными электрофизическими свойствами при использовании несложного оборудования, а также разбавленных жидкофазных прекурсоров. Кроме того, к числу доступных методов формирования сульфидных пленок можно отнести также традиционную технологию электрохимического осаждения [1].

Объектами исследований в данной работе являлись тонкие пленки SnS_x . Выбор материала связан с тем, что узкозонный халькогенидный полупроводник класса A^4B^6 SnS является доступным, технологичным материалом и исследуется в связи с перспективами использования, например, в альтернативных недорогих солнечных элементах благодаря высокому значению коэффициента оптического поглощения.

Целью данной исследовательской работы являлось проведение сравнительного эксперимента по формированию пленок сульфидов олова методами ионного наслаивания и электроосаждения на поверхности планарных подложек ИТО/стекло при использовании источников одинаковой химической природы. В частности в качестве источника металлического компонента пленок использовался раствор $SnCl_2$, а в качестве источника

неметаллического компонента – Na_2S и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Концентрация растворных прекурсоров указанных солей составляла 0,1-0,01 моль/л. Кроме того в ряде экспериментов ионное наслаивание сульфидных слоев проводилось на профилированной подложке включающие матричный диэлектрический слой пористого оксида алюминия и монокристаллический кремний.

При формировании пленок методом ионного наслаивания проводилась циклическая обработка в растворах катионного и анионного прекурсоров с последующим удалением избытка реагента с поверхности подложки путем промывки в дистиллированной воды. Количество циклов обработки варьировалось от 10 до 60. Продолжительность обработки подложек в растворах-прекурсорах и ванне промежуточной промывки составляла 10-300 с.

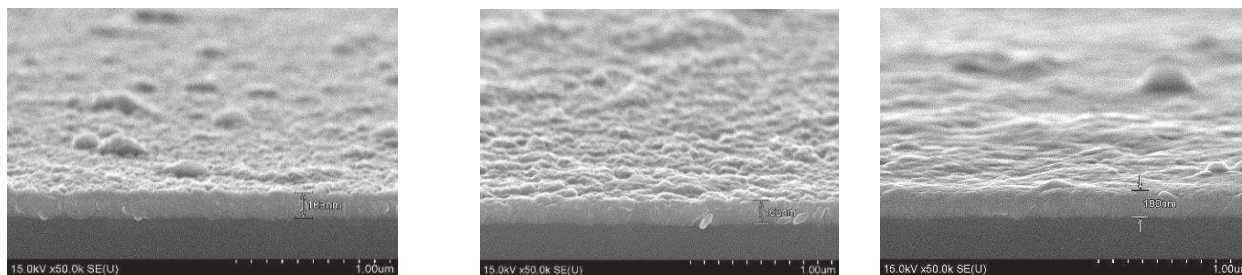
Формирование пленок сульфида олова методом электроосаждения проводилось в вольтстатическом режиме при напряжении на ячейке от 2 до 5 В. Электрохимическое осаждение сульфидных пленок является катодным процессом. В частности, при осаждении пленок SnS_x в качестве катода выступала электропроводящая подложка ITO/стекло. В качестве анода использовался платиновый электрод. Электродом служил насыщенный хлорсеребряный электрод. В электролит при электроосаждении, кроме вышеуказанных компонентов, вводился Na_2SO_3 с целью подавления гидролиза основного серосодержащего аниона. Продолжительность электроосаждения 30-60 мин.

После осаждения пленок методом ионного наслаивания и электроосаждения проводилась термическая обработка подложек при температурах 200-350 °С в течении 45 – 90 мин.

Полученные образцы пленочных структур SnS_x /ITO/стеклопластина исследовались методами растровой электронной микроскопии, двухзондовым резистивным методом электрофизических измерений, а также снимались вольт-амперные характеристики структур и максимальное фотоЭДС.

В опытах в качестве основного способа формирования пленок использовался метод ионного наслаивания на планарные электропроводящие подложки. Анализ полученных электронномикроскопических изображений (рисунок 1) позволяет констатировать, что образующиеся слои имеют плотноупакованную глобулярную структуру с размером структурных элементов порядка 50-100 нм. С увеличением числа циклов наслаивания, например, в диапазоне от 30 до 50 изменяется характер поверхности слоев. В частности, начиная от 40 циклов наслаивания на поверхности фиксируется образование островковых структурных элементов положительной топологии характерного вида. Это может быть обусловлено образованием локальных центров роста, форма которых определяется спецификой процессов массопереноса на границе подложка/раствор в условиях вертикального

расположения подложки. Кроме того, для образца, полученного в результате 50 циклов наслаивания зафиксировано сглаживание поверхности и увеличение высоты локальных центров роста.



a) *б)* *в)*

Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения структур SnS_x/ITO/стеклопластина при количестве циклов наслаивания 30 (а), 40 (б), 50 (в)

В данных опытах зафиксирована сублинейная монотонная зависимость толщины сформированной пленки, которая изменялась в диапазоне 60 – 140 нм, от количества циклов наслаивания при их варьировании в диапазоне 10–60 (рисунок 2, *a*). Такой результат подтверждается так же данными гравиметрических измерений подложек. Отклонение от линейности для зависимости между толщиной пленок и количеством циклов обработки явно проявляется при достижении количества циклов обработки, равном 50. Для этого же образца зафиксировано уплотнение объема и сглаживание поверхности пленки, что может обуславливать уменьшение величины измеряемой толщины слоя.

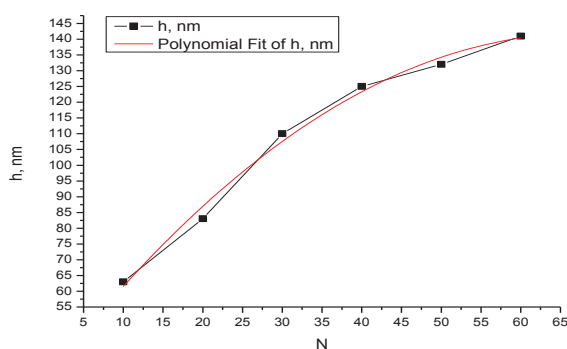


Рисунок 2 – Зависимость толщины (а) и электросопротивления (б) структур SnS_x/ITO/стеклопластина от количества циклов наслаивания

Максимальная скорость наслаивания наблюдалась при пониженных значениях количества циклов обработки (от 10 до 40) и составляла около 0,8 нм/мин или 3 нм/цикл. В случае 60 циклов обработки скорость наслаивания уменьшилась до 0,6 нм/мин или 2,3 нм/цикл. Полученные значения скорости

наслаивания хорошо коррелируют с литературными данными, например, при получении методом SILAR оксидных слоев.

Электрофизические измерения продемонстрировали немонотонную зависимость поверхностного электросопротивления пленок SnS_x , полученных методом SILAR, от их толщины. При этом величина электросопротивления полупроводниковых сульфидных пленок варьировалась от 44 до 88 Ом и в среднем на 40-80% превышала электросопротивление проводящего слоя ИТО.

В параллельных экспериментах по формированию пленок SnS_x методом электроосаждения не были получены сплошные наноразмерные сульфидные пленки, локальная толщина которых не превышала 20 нм (рисунок 3). Кроме того, для электрохимического осаждения получено пониженное в сравнении с методом SILAR значение линейной скорости роста на уровне 0,3 нм/мин.

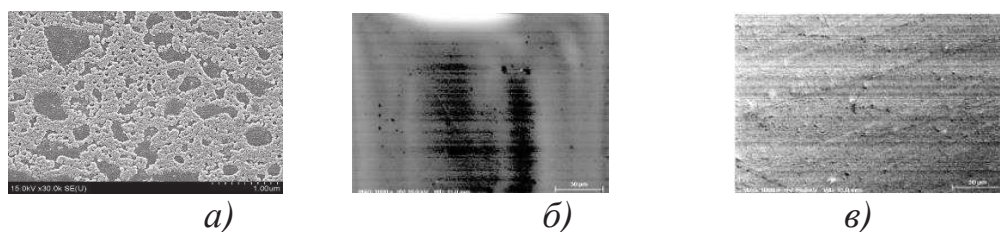


Рисунок 3 – Электронномикроскопические изображения структур SnS_x /ИТО/стеклопластина (а, в) и подложек ИТО/стеклопластина (б), полученных методом ионного наслаивания (а) или электроосаждения (в)

Такой результат может быть связан с неоднородностью распределения электрического поля по поверхности неметаллического проводящего слоя ИТО, что накладывает ограничения на использование электрохимического метода для нанесения полупроводниковых сульфидных пленок на неметаллические подложки. В наших опытах не выявлено существенных отличий в структуре пленок, полученных электроосаждением или ионным наслаиванием (при пониженном количестве циклов обработки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Толстой, В.П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания // Журн. неорг. химии. 2013.Т.40.С. 240–245.