

УДК 621.794.4

Н.В. Богомазова¹, В.Д. Сидоров¹, А.А. Голубева², И.М. Жарский¹

¹Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

²Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия

ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{II}B^{VI}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЛИ НАСЛАИВАНИЯ

***Аннотация.** Проведены исследования субмикронных пленок полупроводников класса $A^{II}B^{VI}$ на примере покрытий CdS , полученных методом гидрохимического осаждения (CBD), а также ZnO и ZnS , полученных химического наслаивания (SILD или SILAR). Наиболее высокая скорость осаждения на уровне 13 нм/мин зафиксирована при гидрохимическом осаждении CdS . Отмечено, что нанесение пленки ZnO наиболее сильно снижает прозрачность стеклянной подложки с 90 до 40 %.*

N.V. Bogomazova¹, V.D. Sidorov¹, A.A. Golubeva², I.M. Zharskii¹

¹Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

²St. Petersburg State University,
St. Petersburg, Russia

FEATURES OF $A^{II}B^{VI}$ SEMICONDUCTOR FILMS OBTAINED BY CHEMICAL DEPOSITION OR LAYERING METHOD

***Abstract.** Submicron films of AII-VI class semiconductors were studied using the example of CdS coatings obtained by hydrochemical deposition (CBD), as well as ZnO and ZnS obtained by chemical layering (SILD or SILAR). The highest deposition rate at a level of 13 nm/min was recorded during hydrochemical deposition of CdS . It is noted that the application of a ZnO film most significantly reduces the transparency of the glass substrate from 90 to 40%.*

Современные исследователи продолжают активные материаловедческие исследования, в рамках которых реализуются актуальные тенденции развития функциональных пленочных структур. Среди них переход от микро- к наноструктурированным пленкам индивидуальных соединений и твердых растворов, замена функциональных контактов в виде р-п-перехода или контакта Шоттки на гетеропереход, что позволяет существенно повысить эффективность микро-, нано- и оптоэлектронных приборов благодаря эффектам

сверхинжекции, широкозонного окна, электронного и оптического ограничения.

Можно отметить, что в гетеропереходы уже давно находят широкое практическое применение в полупроводниковых лазерных и светодиодных функциональных структурах. При этом в области создания фотовольтаических пленочных структур гетеропереходы широко исследуются, но имеют ограниченное применение по причине недостаточно высокой интенсивности таких солнечных элементов.

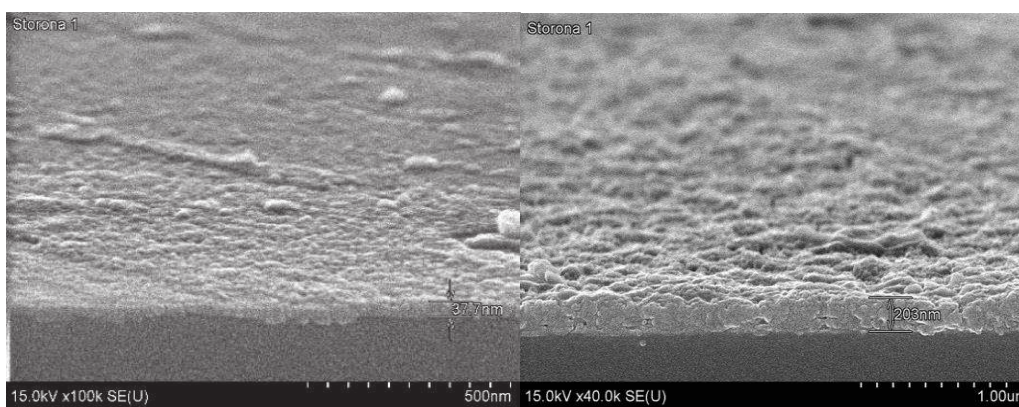
В настоящее время для фотовольтаических гетероструктур в качестве наиболее перспективных материалов поглощающего узкозонного слоя рассматриваются CdTe, сложные селениды, SnS и другие полупроводники. В качестве слоя, выполняющего функцию широкозонного окна, активно изучаются такие широкозонные полупроводники, как халькогениды CdS, ZnS, а также оксиды ZnO [84], TiO₂ [35], SnO₂ [1]. Среди указанных материалов светопротускающего слоя бесспорными достоинствами оксидов являются их повышенная химическая и термическая стойкость, а также технологичность.

В нашей работе проведены сравнительные исследования пленок широкозонных полупроводников класса A^{II}B^{VI} на примере CdS, а также ZnS и ZnO, полученных из растворов посредством процессов химического осаждения или химического наслаивания соответственно.

Пленки CdS наносились на планарные подложки из стекла методом гидрхимического осаждения (CBD). При этом кроме чистых стеклянных подложек в ряде опытов использовались подложки, на которые был предварительно напылен слой молибдена толщиной порядка 400 нм. При осаждении пленок CdS в качестве катионного прекурсора использовался аммиакатный раствор CdSO₄, а в качестве анионного прекурсора – раствор CS(NH₂)₂. Температура осаждения составляла 62°C, а продолжительность обработки варьировалась в ряду значений 5, 10, 15, 20 и 30 мин.

Пленки ZnS и ZnO также наносили на стеклопластины методом последовательного химического наслаивания (SILAR или SILD). В качестве катионного прекурсора использовался аммиакатный раствор 0,01 М ZnSO₄ (рН 11) при комнатной температуре, а в качестве анионного прекурсора – 0,2 М раствор Na₂S₂O₃ при комнатной температуре или 1%-ный раствор H₂O₂ при температуре 65–75°C. Продолжительность обработки в ваннах составляла 30 с. Температура окончательного отжига в воздушной атмосфере составляла 375–450°C в течение 30–60 мин. В экспериментах по формированию пленок количество циклов обработки варьировалось от 20 до 60.

Результаты исследования полученных цинксодержащих пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии указывают на образование при наслаивании сплошных достаточно плотных пленок с плохо выраженной кристалличностью (рис. 1). Повышенной шероховатостью характеризовались пленки ZnO (рис. 1, б). Для них же при одинаковом количестве циклов наслаивания, равном 60, зафиксировано образование существенно более толстой пленки порядка 200 нм по сравнению с пленками ZnS, толщина которых составила около 40 нм.



a

б

Рис. 1 - Электронномикроскопические изображения сколов стеклянных подложек с пленками 60ZnS (*a*) и 60ZnO (*б*), полученными при химическом наслаивании

По данным электронной микроскопии определена скорость формирования цинксодержащих слоев методом химического наслаивания, которая варьировалась от 0,2 до 4,6 нм/мин (таблица 2). Отметим, что полученная скорость образования для пленок ZnS хорошо согласуется с закономерностями ионного механизма наслаивания [2]. Высокая скорость образования пленок ZnO вероятно обусловлена реализацией механизма коллоидного наслаивания.

Таблица 2 – Данные по скорости осаждения пленок

Обозначение образца	Толщина пленки, нм	Продолжительность осаждения		Скорость осаждения	
		циклы	мин	относительная, нм/цикл	абсолютная, нм/мин
ZnS	38	60	120	0,3	0,2
ZnO	203	60	120	3,4	4,6
CdS	135	1	10	135	13,5

Для пленок CdS, полученных методом гидрохимического осаждения из раствора, где одновременно присутствовали и катионный, и анионный прекурсоры, уже визуальный осмотр полученных образцов свидетельствовал об осаждении на всех образцах однородных, прозрачных пленок характерного желтого цвета. По данным профилометрических измерений авторов [3] в использованных условиях при увеличении продолжительности осаждения от 5 до 15 мин толщина пленок CdS возрастает от 102 до 257 нм.

Функциональными требованиями в широкозонным полупроводникам для фотовольтаических гетероструктур являются достаточно высокая прозрачность (более 60 %) в видимом диапазоне оптического спектра электромагнитного излучения и повышенное значение ширины запрещенной зоны (более 2 эВ).

По результатам спектрофотометрических измерений в диапазоне длин волн от 350 до 700 (или 1000) нм нами зафиксировано, что наиболее сильно уменьшилось оптическое пропускание стеклянной подложки при осаждении пленки ZnO (рис. 2).

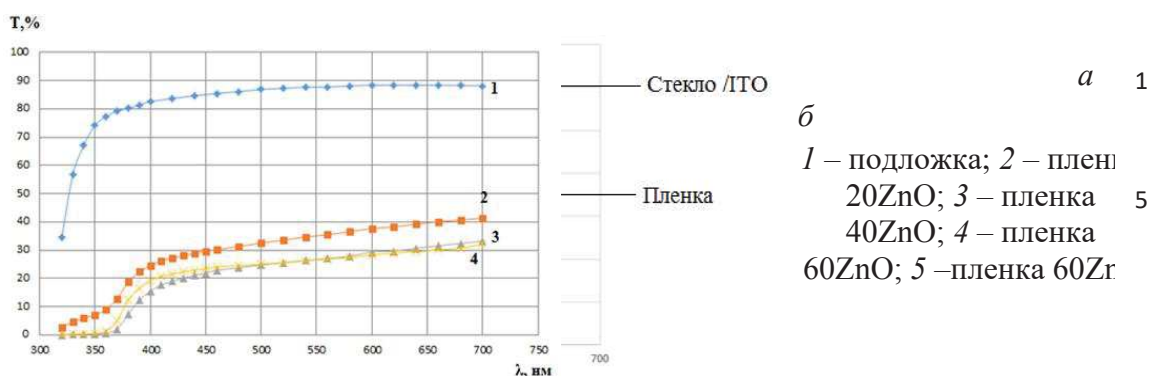


Рис. 2 - Спектры оптического пропускания подложек с пленками ZnO (а) и ZnS (б)

Это вероятно в большей степени связано со структурными особенностями пленки ZnO, а не с ее повышенной толщиной, поскольку для пленок CdS при существенном увеличении продолжительности осаждения от 5 до 15 мин и соответственно ее толщины до 250 нм прозрачность подложки не уменьшалась ниже 70 % (рис. 3).

Относительно определения оптической ширины запрещенной зоны можно отметить, что для наиболее тонких пленок широкозонного ZnS ($E_g = 3,7$ эВ) на полученных спектрах не зафиксирован край собственного поглощения. Для менее широкозонных полупроводников ZnO ($E_g = 3,4$ эВ) и CdS ($E_g = 2,4$ эВ) на спектрах зафиксированы

области собственного поглощения в диапазоне длин волн около 370 и 540 нм соответственно. Эти значения близки к справочным величинам ширины запрещенной зоны [4], что указывает на отсутствие квантоворазмерного эффекта уширения запрещенной зоны, характерного для наноразмерных полупроводников.

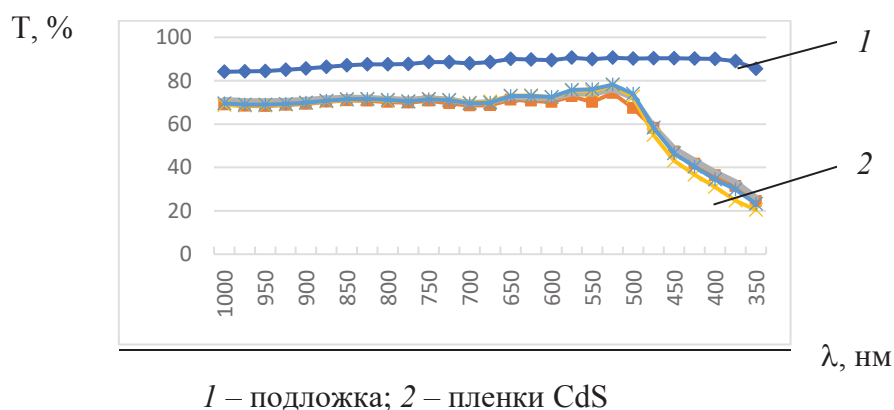


Рис. 3- Спектры оптического пропускания стеклянных подложек с пленками CdS

Таким образом, исследования субмикронных пленок CdS, полученных методом гидрoхимического осаждения, а также пленок ZnO и ZnS, полученных химического наслаивания, показали, что для получения оптически прозрачных однородных полупроводниковых пленок предпочтителен метод химического осаждения, который позволяет наносить пленки, например, CdS со скоростью более 13 нм/мин. Спектрофотометрические измерения указывают на то, что нанесение пленки ZnO толщиной около 200 нм методом химического наслаивания наиболее сильно снижает прозрачность стеклянной подложки с 90 до 40 %. В тоже время нанесение пленки CdS методом гидрoхимического осаждения толщиной даже 200 нм приводит к уменьшению оптического пропускания не менее, чем до 70 %.

Список использованных источников

1. Ан, В.В. Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе для триботехники и фотовольтаики: дис. д-ра хим. наук: 05.16.08. – Томск, 2019. – 303 с.

2. Толстой, В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В.П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 2. – С. 183–199.

3. Optical properties of chemical band deposition CdS thin films / V.F. Gremenok [et al.] // X Inter. Science conference «Actual problems of solid state physics», Minsk, 2023. – P. 134–137.

4. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева в 3-х томах. –М.:Энергоатомиздат, 1986. –Т.3. – 726 с.

УДК 541.124:542.952.6:547.313

В.П. Боуфал, Д.П. Вабищевич, А.В. Пянко, А.А. Черник

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА Ni–Co–Fe НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Аннотация. Электрохимический сплав никель-кобальт-железо обладает рядом свойств, благодаря которым находит широкое применение в промышленности. Для получения сплава никель-кобальт-железо исследовано влияние температуры на свойства покрытия.

V.P. Boufal, D.P. Vabishchevich, A.V. Pyanko, A.A. Chernik

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

INFLUENCE OF DEPOSITION TEMPERATURE OF NI–CO–FE ALLOY ON THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF SULPHATE ELECTROLYTE COATING

Abstract. The electrochemical nickel-cobalt-iron alloy has a number of properties due to which it is widely used in industry. To obtain a nickel-cobalt-iron alloy, the effect of temperature on the properties of the coating was studied.

В настоящее время широкое внимание уделяется развитию многокомпонентных сплавов. Основой таких покрытий является композиция от трех металлов, содержание каждого из которых варьирует от 5 до 35 ат.%, что дает возможность получать покрытия с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами. Наибольшее распространение получили сплавы на основе металлов