

УДК 621.794.4:661.862.22

Студ. Е.М. Гертман

Науч. рук. доц., канд. хим. наук Н.В. Богомазова
(кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАТРИЧНО-ПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНО-СУЛЬФИДНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ

Новым нанотехнологическим подходом при формировании тонких пленок являются процессы атомного, молекулярного, ионного наслаивания, использующие необратимую монослойную хемосорбцию соответствующих частиц на используемых подложках и послойное наращивание пленки заданной толщины при периодической обработке подложки в соответствующих растворах [1]. При этом в процессах ионного наслаивания из разбавленных растворов используются реакции образования внутри- и внешнесферных комплексов.

В наших исследованиях проводились эксперименты по формированию тонких оксидных и сульфидных пленок из различных растворов на планарных и профилированных подложках. В качестве таких подложек использовались один тип планарных (1) и три типа профилированных подложек (2–4), а именно:

1) фрагменты пластин монокристаллического окисленного кремния (толщина пленки оксида составляла около 0,25 мкм);

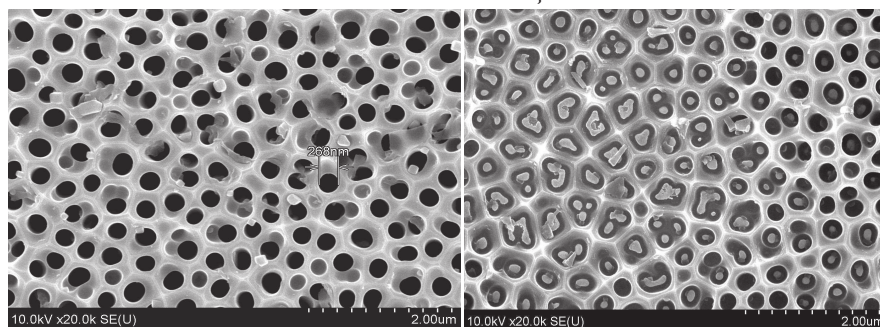
2) стеклопластины со слоем пористого анодного оксида алюминия толщиной 0,6 – 0,8 мкм;

3) фрагменты пластин монокристаллического кремния с пленкой пористого анодного оксида алюминия толщиной 1,5 или 0,6 мкм;

4) фрагменты пластин монокристаллического кремния с композиционным слоем Al_2O_3/Ta_2O_5 на основе анодных оксидов толщиной 0,4 – 0,6 мкм.

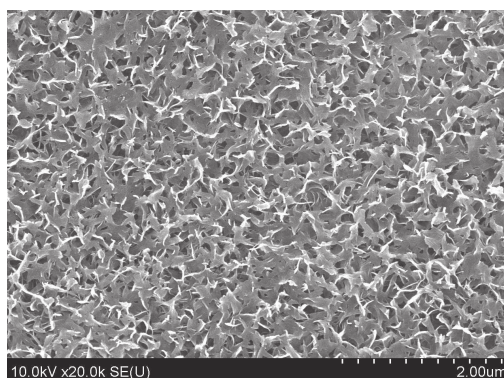
Для прецизионного нанесения пленок использовался доступный метод ионного наслаивания с последующим отжигом высушенных нанесенных слоев. Этот метод использовался нами для получения оксидных и сульфидных поверхностных пленок.

В частности при получении пленок на основе оксидов W и Sn в качестве катионного прекурсора использовался раствор хлорида олова (II) ($pH=2$, $C=0,01$ моль/л) и в качестве анионного прекурсора использовался раствор вольфрамата натрия ($pH=3$, $C=0,1$ моль/л). Число циклов обработки варьировалось от 5 до 60. Продолжительность отжига слоев составляла 30 мин при температуре 200 °С.



а)

б)



в)

Высота матрицы и число циклов обработки:

а) 1,5 мкм и 30; б) 0,6 мкм и 10; в) 0,6 мкм и 30.

Рисунок 1 – Данные электронной микроскопии структур $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ на подложках типа 3, полученных в матрицах анодированного алюминия со средним диаметром пор 200 нм

По результатам электронно-микроскопических исследований полученных структур $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ (рисунок 1), можно сделать вывод о том, что при повышенной высоте ячеек пористого анодного оксида алюминия на поверхности матрицы происходит локальное формирование островков наслаиваемых оксидов с частичным заполнением пор (рисунок 1, а). В результате 10 циклов катионно-анионной обработки матриц с пониженной высотой ячеек наблюдается образование распределенного функционального слоя в ячейках матрицы (рис. 1, б). Увеличение числа циклов наслаивания до 30 приводит к полному зарастиванию матричного оксида функциональным слоем $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ (рисунок 1, в). При использовании композиционных столбиковых матричных подложек $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ типа 4 и подложек типа 2 нами получены покрытия островкового типа неоднородной топологии.

Для предварительных опытов по получению сульфидных пленок нами использовались наиболее доступные планарные подложки типа 1. При этом наслаивание осуществлялось из двух растворных

прекурсоров. В качестве источника катионов использовался либо раствор хлорида самария с добавлением в качестве комплексообразующей добавки винной кислоты, либо простой раствор хлорида самария. В качестве источника анионов были опробированы также два раствора – тиосульфат натрия и сульфид натрия [2, 3]. Целью данного эксперимента было исследование влияния состава ионных прекурсоров на процесс наслаивания пленки сульфида самария (таблица 1).

Таблица 1 – Условия ионного наслаивания пленок SmS_x

Параметр	Катионный прекурсор		Анионный прекурсор		
	K_1 , SmCl_3	K_2		A_1 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	A_2 , Na_2S
		SmCl_3	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$		
Концентрация, моль/л	0,10	0,10	0,35	0,15	0,15
pH	2	2		6	9
Время обработки, с	40	40		40	40
Время промывки, с	20	20		20	20

Электронно-микроскопические исследования образцов, полученных в серии экспериментов по наслаиванию сульфидных пленок, позволяет констатировать, что на планарных подложках типа 1 локальное осаждение островковых фрагментов наблюдается при использовании комплексного раствора катионной обработки и сульфидного раствора в качестве анионного прекурсора (рисунок 2 а, б). Формирование сплошного сульфидного покрытия неоднородной топологии высотой от 100 до 200 нм зафиксировано при наслаивании ионных слоев на композиционную подложку $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ в случае использования простого катионного прекурсора и тиосульфатного анионного прекурсора.

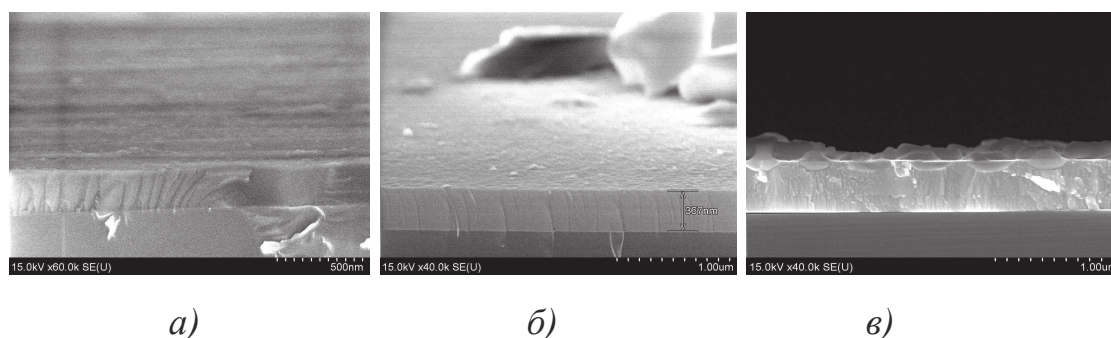


Рисунок 2 - Данные электронной микроскопии структур $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SmS}_x$, полученных на подложках типа 1 в режимах:
а) K_1A_2 ; б) K_2A_2 ; в) K_1A_1 (в соответствии с таблицей 1)

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что для наиболее полного зарастивания пористой матрицы Al_2O_3 функциональными слоями смешанного оксида $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ благоприятным является использование матрицы с пониженной высотой ячеек до 1 мкм при среднем диаметре пор порядка 200 нм. Для наслаивания сульфидных пленок SmS_x на поверхности подложек с различной топологией в сравнении с планарными подложками Si/SiO_2 более благоприятным является использование композиционных оксидных матричных структур $\text{Si/Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Вместе с тем, исследование влияния химической природы ионных прекурсоров наслаивания пленок сульфида самария показало, что формирование сплошных пленок наблюдалось при использовании растворов катионной обработки, не содержащих комплексных лигандов, а также раствора тиосульфата натрия в качестве анионного прекурсора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толстой, В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 2. – С. 183–199.
2. Jagadale A., Modified chemical synthesis of porous Sm_2S_3 thin films// Mater. Res. Bull. – 2014. – V. 56. – P. 39–44.
3. Kumbhar V.S., Porous network of samarium sulfide thin films for supercapacitive application//Mater. Sc. Semicon. Proc. – 2015. – V. 33. – P. 136–139.