

Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук;
А.Н. Комаренко, студ.;
Т.В. Галковский, магистрант;
В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук;
А.Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИОННОЕ НАСЛАИВАНИЕ И ЭЛЕКТРОННОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ В МАТРИЦЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Современные электронные устройства, в том числе полупроводниковые, характеризуются, с одной стороны, реальной наноразмерностью, а, с другой стороны, реальной многофункциональностью. Для этих разнообразных приборов ключевое значение имеют не менее разнообразные пленочные технологии, которые используются для нанесения функциональных покрытий, выполняющих роль активного слоя химических сенсоров, фотоэлементов, термогенераторов и других устройств. При всем многообразии пленочных физических и химических технологий задача разработки недорогостоящих и воспроизводимых процессов сохраняет свою актуальность, особенно для наноразмерных объектов. Наиболее доступными для решения таких технологических задач являются самоорганизующиеся жидкофазные методы, в которых для прецизионного наслаивания функциональных слоев в качестве прекурсоров могут использоваться коллоидные частицы, молекулы или ионы, распределенные в растворах-прекурсорах.

Тенденцией развития современных функциональных структур микро- и оптоэлектронных приборов является использование сложных гетероструктур, а также композиционных матрично-пленочных структур. В последнем случае предпочтительно использование диэлектрической пористой матрицы, которая, во-первых, обеспечивает электрическую изоляцию функциональных слоев от подложки, а, во-вторых, выполняет структурирующую функцию. Актуальным примером востребованных технологических процессов формирования оксидных пористых матриц, в том числе при производстве и разработке электронных устройств различного назначения, является технология самоупорядоченного роста пористой оксидной матрицы при анодировании алюминия.

Новой задачей при исследовании указанных объектов и методик является формирование функциональных слоев с заданными струк-

турно-геометрическими параметрами на поверхности упорядоченно-профилированной диэлектрической матрицы с различным характером рельефа, например поры или столбики. Это открывает перспективы создания новых упорядоченных микро- и нанодисперсных гетероструктур, в которых при варьировании геометрических параметров матрицы возможна реализация функциональных физико-химических эффектов в слоях или элементах заданной химической природы, включая квантоворазмерные эффекты, например, управление шириной запрещенной зоны полупроводников.

Целью данной работы являлось получение на поверхности традиционной для микро- и нанoeлектроники кремниевой подложки многослойной структуры, включающей, во-первых, пористую диэлектрическую матрицу с развитой упорядоченной топологией, и, во-вторых, тонкий функциональный слой, характеризующийся стабильной температурной зависимостью электросопротивления в диапазоне температур от комнатной до 250 °С, необходимой для управления функциональными свойствами активного слоя, в частности хемо-, фото- или термочувствительностью.

Слой матричного оксида алюминия в наших образцах формировался с помощью электрохимической технологии самоорганизованного роста упорядоченного пористого оксида алюминия при сквозном анодировании субмикронных алюминиевых пленок, напыленных на поверхность кремниевых пластин КЭФ-4,5 или КДБ-10 [1]. Двухстадийное анодирование алюминиевых пленок с исходной толщиной около 0,5 мкм проводили в 0,3-0,5 М растворах малоновой кислоты в вольтстатическом режиме. Такие условия обеспечивали формирование ячеисто-пористой структуры анодной оксидной пленки со средним диаметром пор в диапазоне 100-200 нм, средним размером ячеек – 500 нм при высоте матричного слоя около 700 нм. Такая структура благоприятствует конформному нанесению функциональных покрытий жидкофазными химическими методами.

В качестве метода нанесения активного слоя нами выбран перспективный метод осаждения двумерных (2D) материалов в виде методики ионного наслаивания или метода SILAR (Successive ionic layer adsorption and reaction), который является недорогим, низкотемпературным и экологически малоопасным [2]. На данном этапе исследования матрично-пленочных структур в качестве функциональных слоев изучались три полупроводниковых сульфидных материала. Во-первых, широкозонный полупроводник класса A^2B^6ZnS ($E_g=3,7$ эВ), который является традиционным высокоэффективным фоторезистивным и люминофорным материалом. Вместе с тем данное соединение

характеризуется достаточно низким значением произведения растворимости (ПР) порядка 10^{-25} , что благоприятно для использования технологии ионного наслаивания. Вторым сульфидным объектом исследований являлся более узкозонный халькогенидный полупроводник класса A^4B^6SnS ($E_g=1,1$ эВ), который является доступным, технологичным материалом и исследуется в связи с перспективами использования, например, в альтернативных недорогих солнечных элементах. Значение ПР для SnS в 1000 раз меньше величины показателя ПР ZnS и составляет $3,0 \cdot 10^{-28}$. В качестве третьего объекта наслаивания выступал сульфид самария, интерес к пленкам которого вновь возрос в рамках его приложения для изготовления чувствительных элементов датчиков механических величин, для создания портативных генераторов термоЭДС, химических сенсоров кислорода и других электронных приборов с повышенной радиационной стойкостью. Особенностью наслаивания SmS_x является многовариантность химического состояния такого сульфидного слоя. Устойчивыми фазами в системе Sm - S являются соединения SmS , Sm_2S_3 , Sm_3S_4 .

Ионное наслаивание сульфидных пленок вышеуказанной химической природы осуществлялось с использованием в качестве катионных прекурсоров растворов сульфата цинка, хлоридов самария или олова с концентрацией 0,01-0,1 моль/л при pH= 2÷5. В качестве анионного прекурсора использовался 0,1 М раствор сульфида натрия при pH=11÷12. Продолжительность обработки в растворах-прекурсорах составляла 30 с, число циклов наслаивания – 15. Температура окончательного отжига составляла 350 °С.

Данные электронной микроскопии поверхности полученных матрично-пленочных структур (рисунок 1) свидетельствуют о различном характере осаждения сульфидов Zn, Sm и Sn на поверхности пористого Al_2O_3 .

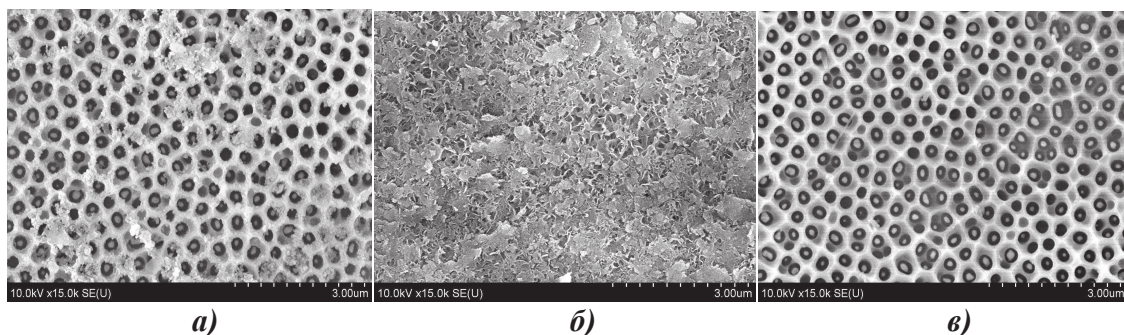


Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения поверхности структур $ZnS_x/Al_2O_3/Si$ (а), $SmS_x/Al_2O_3/Si$ (б) и $SnS_x/Al_2O_3/Si$ (в),

Полное заращивание пористой диэлектрической матрицы в результате нанесения 15 монослоев наблюдалось при наслаивании SmS_x , который сформировался в виде сплошного рыхлого слоя (рисунок 1,б). Осаждение ZnS_x и SnS_x локализовалось на дне матричных пор (рисунок 1,а и 1,в). При этом пристеночное и поверхностное избирательное осаждение наблюдалось в случае сульфида цинка.

Исследования температурных зависимостей электросопротивления сформированных структур в диапазоне температур 20-250 °С показали, что полученные матрично-пленочные структуры являются достаточно высокоомными объектами (таблица 1) и проявляют полупроводниковый характер проводимости.

Таблица 1 – Электрофизические характеристики матрично-пленочных структур $\text{MeS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

Природа слоя	R_{25}^{cp} , МОм		R_{220}^{cp} , МОм		α_R^{max} , K^{-1}
	нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение	
ZnS_x	6,5	14,5	11,8	11,5	$3,7 \cdot 10^{-1}$
SmS_x	12,6	13,67	6,9	7,35	$8 \cdot 10^{-2}$
SnS_x	1,0	0,5	0,003	0,004	2,3

Наиболее стабильные температурные зависимости электросопротивления получены для структур $\text{SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, которые характеризовались наиболее низким температурным коэффициентом электросопротивления $8 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ при высоком значении исходного электросопротивления структуры порядка 13 МОм. Такое поведение логично объясняется перколяционным электропереносом по сплошной полупроводниковой пленке. Для избирательно осажденной структуры $\text{SnS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ неожиданно наблюдалось пониженное исходное электросопротивление и его скачкообразное изменение при различных температурах в режиме нагрева и охлаждения. Такие особенности электропереноса могут быть связаны с туннелированием носителей заряда между элементами сульфидных включений в диэлектрической матрице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application / G. Gorokh [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 52. – P. 1771–1780.
2. Толстой, В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой // *Успехи химии*. – 2006. – Т.75, № 2. – С. 183–199.