

конференция «ПРИРОДНАЯ СРЕДА ПОЛЕСЬЯ и устойчивое развитие агропромышленного комплекса региона», Брест, 12 – 14 сент. 2012 г. / Вып. 5, ГНУ «Полесский аграрно-экологический институт» НАН РБ; гл. ред. М.В. Михальчук. – Брест: Издательство «Альтернатива», 2012. – С. 156 – 159.

2 Лашкина, Е.В. Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств инсектицидных композиционных материалов / Е.В. Лашкина [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2010. – Т. 15. – № 1. – С. 74 – 78.

УДК 621.794.4:661.862.22

К.И. Ястреб, студ.,
Т.В. Галковский, аспирант,
Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР

Получение микро- и наноразмерных плёночных материалов, представленных в виде индивидуальных соединений матрично-плёночных структур или гетероструктур, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют значительный интерес для физики и химии твёрдого состояния, с точки зрения необходимости разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям, включая сенсоры, солнечные элементы, терморегуляторы и другие электронные устройства.

При всем многообразии плёночных физических и химических технологий задача разработки недорогих 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 [1]. Одним из таких самоорганизующихся жидкофазных процессов, отличающихся простотой и экологичностью является метод ионного наслаивания, известный в англоязычной литературе как метод SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) или SILD (Successive Ionic Layer Deposition), который достаточно широко исследуется в рамках формирования плёночных структур различной химической природы и морфологии, в том числе на основе полупроводниковых сульфидов [2–5]. Методы

наслаивания предполагают создание условий необратимой монослойной хемосорбции соответствующих частиц на используемых подложках и послойного наращивания пленки при периодической обработке подложек в соответствующих растворах-прекурсорах.

Целью данной работы было формирование и исследование свойств индивидуальных пленок и гетероструктур на основе сульфидов Zn и Sn, изучаемых в связи с перспективами их использования в качестве функциональных фоточувствительных слоев [6–8].

Функциональные слои полупроводниковых сульфидов Sn и Zn формировались на планарной стеклянной подложке, покрытой электропроводящей пленкой смешанного оксида In и Sn (ITO) толщиной около 250 нм. Пленочные структуры ZnS /ITO, SnS_x/ITO, ZnS/SnS_x/ITO были получены с помощью циклической катионной и анионной обработки в растворах-прекурсорах хлорида олова и сульфата цинка, а также тиосульфата Na с концентрацией 0,1-0,01 моль/л. Число циклов обработки при наслаивании составляло от 20 до 120. Продолжительность обработок в растворах-прекурсорах и промежуточных промывок с целью удаления избытка наслаиваемого компонента с поверхности подложки составляла 30-60 с. Температура окончательного отжига варьировалась в диапазоне 100-350 °С при выдержке от 30 до 90 мин. Полученные образцы пленочных структур исследовались методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, двухзондовым резистивным методом, вольт-амперометрическим методом.

Анализ данных электронной микроскопии (рисунок 1) показывает, что в случае оловосодержащих пленок формируется слой повышенной толщины. В частности при 40 циклах обработки толщина сформированного покрытия для образца 40ZnS составила порядка 54 нм, а для образца 40SnS_x – 40 нм.

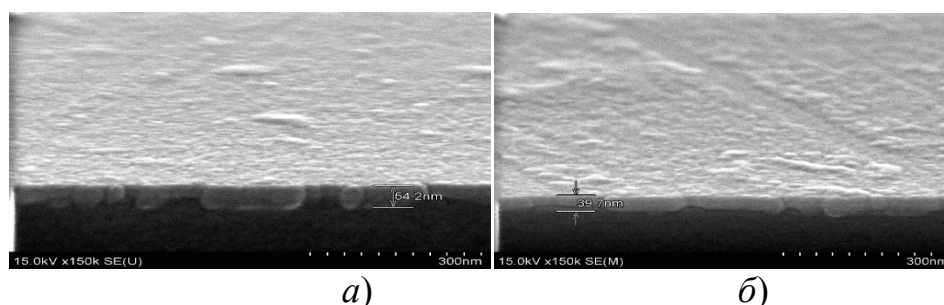


Рисунок 1 – Электронные микроизображения сколов индивидуальных пленок 40 ZnS (а) и 40 SnS (б)

Ключевым показателем процесса ионного наслаивания покрытий является относительная скорость наслаивания, которая отражает толщину плёнки, приходящуюся на один полный цикл обработки. В наших экспериментах для пленки ZnS относительная скорость наслаивания составила 1,4 нм/цикл, в то время как для образца SnS_x – 1 нм/цикл. В

целом эти данные согласуются с результатами других исследователей [9].

В экспериментах по формированию сульфидных гетероструктур нами варьировались толщины поглощающего слоя SnS_x и широкозонного окна ZnS от 20 до 120 слоев, а также изменялся порядок наслаивания пленок на подложку. При использовании 80 циклов наслаивания оловосодержащей пленки и варьировании количества циклов наслаивания цинксодержащей пленки от 20 до 40, а также порядка формирования пленок на подложке подтверждена повышенная скорость наслаивания цинксодержащих слоев на примере образца $80\text{SnS}_x/40\text{ZnS}/\text{ITO}$, для которого непосредственно на подложку наслаивался слой сульфида цинка. В этом случае при общей толщине сформированной гетероструктуры порядка 139 нм толщина слоя SnS_x составила 52 нм, а слоя ZnS – 87 нм. Такой результат хорошо коррелирует с данными наслаивания индивидуальных пленок сульфида олова. Для сульфида цинка в этом случае отмечена несколько повышенная относительная скорость осаждения, которая составила 2,17 нм/цикл. Усредненная относительная скорость наслаивания сульфидных слоев по нашим оценкам составила 1,16 нм/цикл, что согласуется с данными наслаивания сульфидных пленок на профилированные матричные подложки [10].

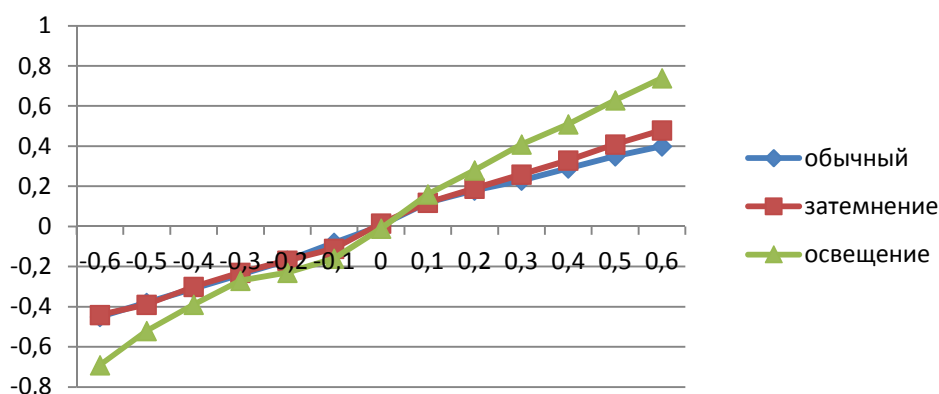


Рисунок 2 – ВАХ образца $120\text{SnS}_x/\text{ITO}$ при различных режимах освещения

Анализ температурной зависимости поверхностного электросопротивления образцов индивидуальных сульфидных пленок олова и цинка показывает, что функциональные слои характеризуются повышенным электросопротивлением при комнатной температуре на уровне 50–500 кОм, которое уменьшается при увеличении температуры, что соответствует полупроводниковому характеру проводимости. Полученные вольт-амперные характеристики сульфидных пленок демонстрируют фоточувствительность полученных функциональных слоев, которая проявлялась увеличением токов, протекающих в структурах при их облучении смешанным искусственным светом. В частности, для образца 120SnS_x (рисунок 2) при напряжении смещения 0,5 В увеличение тока в структуре составило почти 100% (от 0,35 мА до 0,63

мА). При этом коэффициент асимметричности ВАХ изменился от 1 до 1,5. Такой результат указывает на формирование нелинейных контактных структур в исследуемых образцах.

Таким образом, в ходе экспериментов определены условия ионного наслаивания полупроводниковых сульфидных пленок толщиной порядка 40–100 нм на поверхности планарных подложек. Зафиксирована фоточувствительность полученных пленок и гетероструктур при облучении смешанным излучением видимого диапазона.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Толстой, В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В.П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, №2. – С. 183–199.
- 2 Sartale, S.D. Deposition of cobalt sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method and their characterization / S.D. Sartale, C. Lokhande // Indian J. Pure Appl. Phys. – 2000. – Vol. 38. – P.48–52.
- 3 Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) trend for nanocrystalline mercury sulfide thin films growth / P.S. Patil [et al.] // Mater. Scien. Eng. – 2006. – Vol. 129. – P.59–63.
- 4 Patra, S. Preparation of ZnS and SnS Nanopowders by Modified SILAR Technique / S. Patra, S. Mondal, P. Mitra // J. Phys. Science. – 2009. – Vol. 13. – P. 229–234.
- 5 Band-gap and sub-band-gap photoelectrochemical processes at nanocrystalline CdS grown on ZnO by successive ionic layer adsorption and reaction method / Malashconak M.V. [et al.] // Thin Solid Films. – 2015. – doi:10.1016/j.tsf.2015.04.057. – 36 p.
- 6 Hongnan, L.K. Fabrication of CdS/SnS Heterojunction for photovoltaic application / L.K. Hongnan // J. Condens. Matter. Physics. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 5–10.
- 7 Lasisi, A. R. Fabrication and characterization of tin sulphide SnS sased thin film solar cells / A.R. Lasisi [et al] // Asian J. Science and Technology. – 2016. – Vol. 7, № 11. – P. 3887–3890.
- 8 Development of sulphurized SnS thin film for solar cells/ K. T. Ramakrishna [et al.] // Current applied physics. – 2015. – Vol. 5 – P.101–105.
- 9 Haneefa, M.M. The studies on optical and structural properties of zinc sulfide thin films deposited by SILAR method / M.M.Haneefa, S.A Kandasamy // J. Chem. Phar. Res. – 2015. – Vol.15, № 6 – P. 232 – 241.
- 10 Photosensitive sulfide heterostructures obtained by using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction on planar and profiled substrates / N. Bogomazova [et al.] // J. Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1124. – 081032(6 p.).