

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ SnS МЕТОДОМ SILAR

Современный этап научно-технического прогресса связан с решением проблем рационального и эффективного использования материальных и энергетических ресурсов. Одними из приоритетных направлений научно-технического развития являются индустрия наносистем и энергоэффективность. В этой связи к основным задачам современного материаловедения относится, в том числе, и поиск новых методов получения наноструктурированных халькогенидов и оксидов переходных металлов, а также композиционных материалов на их основе. Востребованность этих материалов связана с целым комплексом ценных свойств, наличие которых позволяет их применять в оптоэлектронике, сенсорике и других областях науки и техники [1].

Наиболее активно пленочные структуры на основе сульфида олова изучаются в связи с активным развитием солнечной энергетики. В настоящее время при производстве солнечных панелей по-прежнему в основном используется высокочистый моно-, поликристаллический или аморфный кремний. Вместе с тем, все больший интерес у специалистов по фотовольтаике вызывают тонкопленочные, в том числе, гетероструктурные материалы с улучшенными адгезионными свойствами. Среди таких материалов заметное место занимает полупроводниковый SnS , ширина запрещенной зоны которого близка к кремнию [2].

Объектами исследований в данной работе являлись тонкие пленки SnS_x . Сульфид олова является альтернативным фотовольтаическим материалом в новом поколении тонкопленочных солнечных ячеек, способным заменить хорошо известные функциональные материалы на основе $CdTe$, содержащие токсичный кадмий [1]. Кроме того, новые возможности применения оптических свойств SnS в видимом диапазоне спектра открывает переход от микрокристаллического состояния в наноструктурированное.

Развитие технологии производства нанoeлектронных устройств сопряжено с разработкой ресурсосберегающих, экологических, доступных методов формирования нанoeлементов 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 [2].

В рамках данной исследовательской работы проводился эксперимент по формированию пленок сульфидов олова методами ионного наслаивания на поверхности планарных подложек ИТО($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$)/стекло при варьировании времени обработки в растворах-прекурсоров. В качестве источника металлического и неметаллического компонента пленок использовались 0,1-0,01 моль/л растворы SnCl_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответственно.

Пленки сульфида олова были получены методом ионного наслаивания при циклической обработке в растворах катионного и анионного прекурсоров с последующим удалением избытка реагента с поверхности подложки путем промывки в дистиллированной воде. Количество циклов обработки во всех опытах составляло 50. Продолжительность обработки подложек в растворах-прекурсорах и ванне промежуточной промывки варьировалась от 5 до 300 с. Окончательная термическая обработка подложек проводилась при температурах 200-350 °С в течении 45 – 90 мин.

Полученные образцы пленочных структур SnS_x /ИТО/стеклопластина исследовались методом растровой электронной микроскопии, двухзондовым резистивным методом, а также с помощью фотовольтаических измерений.

В наших опытах варьирование времени выдержки подложек в растворах прекурсоров и в промывочных ваннах привело к существенному изменению толщины и морфологии получаемых покрытий. В качестве стандартного хронометрического режима была выбрана схема обработки подложек в каждой из ванн в течении 60 с [2].

При данных условиях удалось получить пленку с плотноупакованную глобулярной структурой и размером структурных элементов порядка 50-100 нм (рисунок 1, а). Структура характеризуется пониженной шероховатостью поверхности пленки. Скорость формирования при этом можно оценить примерно в 4 нм/цикл или 0,9 нм/мин. Данная величина хорошо согласуется с литературными данными о процессах формирования тонких сульфидных пленок жидкостными методами [2].

Увеличение времени выдержки подложек в рабочих растворах от 60 до 300 с привело к уменьшению толщины сульфидных пленок. В этом случае было зафиксировано снижение толщины пленки примерно в 2,4 раза (рисунок 1, б). Также было отмечено наличие глобулярных частиц с пониженным размером глобул в диапазоне от 20 до 70 нм. Скорость формирования снизилась до 1,6 нм/цикл или 0,08 нм/мин.

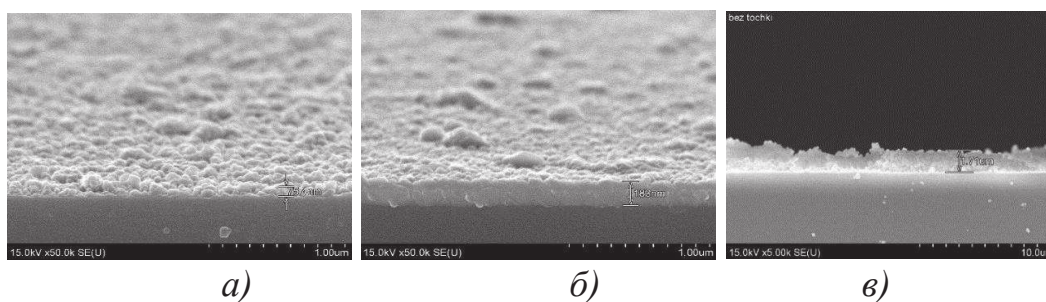


Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения структур SnS_x/ITO/стеклопластина при времени обработки в течении (а) 300 с, (б) 60 и 5 с (в) с в растворах прекурсоров

Снижение толщины получаемых функциональных покрытий и уменьшение скорости их формирования может быть свидетельством того, что при более долгой выдержке в промывных ваннах может идти частичное растворение мономолекулярного слоя, а также удаление ранее сформированной пленки сульфидов SnS_x.

Снижение времени выдержки подложек ITO/стеклопластина в рабочих растворах от 60 до 5 с позволило сформировать пленки повышенной толщины около 1,8 мкм, однако пониженного качества (рисунок 2). Полученная структура SnS_x/ITO/стеклопластина также характеризуется глобулярным составом с размером глобул от 100 до 150 нм. Скорость формирования пленки SnS_x можно оценить на уровне 36 нм/цикл или 108 нм/мин.

Повышенную толщину функционального покрытия при малой выдержке в растворах прекурсоров можно объяснить неполным удалением избытка металлического и неметаллического компонента пленки SnS_x, а также сопутствующим гидролизом осаждаемых ионов.

Электрофизические параметры сформированных пленочных структур монотонно коррелируют с толщиной сформированной функциональной пленки. В частности, наиболее высокоомной оказалась структура на основе полупроводникового слоя толщиной порядка 70 нм, что соответствует резистивной теории тонких пленок (рисунок 2).

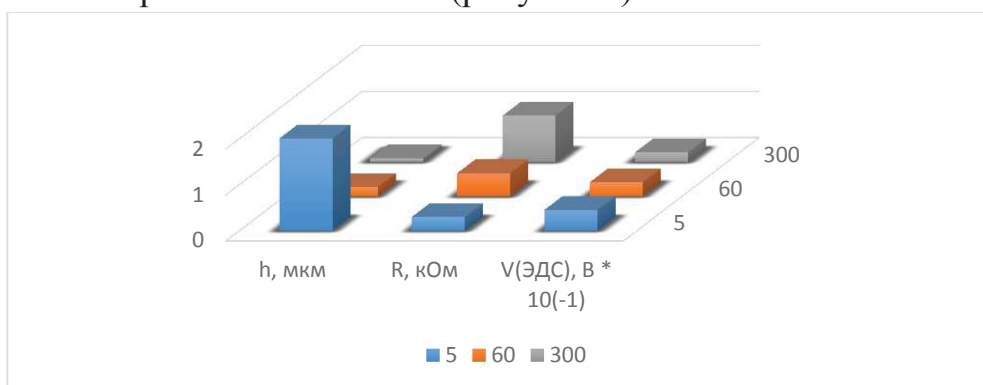


Рисунок 2 – Толщина, электросопротивление и фотоЭДС пленочных структур SnS_x/ITO/стеклопластина полученных при различном времени обработки (5, 60 и 300 с)

Измерение фоточувствительных характеристик полученных структур показало, что наибольшей величиной фотоЭДС обладали индивидуальные сульфидные пленки, полученные при минимальном времени обработки в растворах прекурсоров. Для них величина генерируемой фотоЭДС составляла примерно 45 мВ при действии на образец смешанного света от источника мощностью около 11 Вт. Такой результат также монотонно коррелирует с толщиной пленки, что позволяет связать его с повышенной концентрацией фотоактивируемых носителей заряда на фоне повышенной концентрации термоактивируемых электроактивных центров.

Отсутствие линейной корреляции между толщиной, временем обработки и электрофизическими параметрами пленочных структур SnS_x/ITO/стеклопластина на фоне наличия монотонной качественной корреляцией между ними с учетом малого ресурса работы растворов прекурсоров в режиме коротких обработок позволяет выделить на данном этапе в качестве предпочтительного варианта обработку в течении 60 с, обеспечивающего достаточно высокую скорость управляемого наслаивания на уровне 4 нм/цикл или 0,9 нм/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sinsermsuksakul P., Chakraborty R., Kim S.B., Heald S.M., Buonassisi T., Gordon, R.G. Antimony-doped tin (II) sulfide thin films // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24, № 23. – P. 4556–4562.
2. Толстой, В.П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания // Журн. неорг. химии. 2013.Т.40.С. 240–245.

УДК 661.13

А.В. Романовская, магистрант,
В.В. Жилинский, доцент, канд. хим. наук,
А.А. Черник, доцент, канд. хим. наук
БГТУ, Минск

МЕТОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ ГАЗОСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

Сверхтонкие пленки и эпитаксиальные гомо- и гетерослои из оксидов олова и молибдена широко используются при создании эффективных фотопреобразователей, излучателей и сенсоров, а также для получения биполярных и полевых транзисторных структур на основе полупроводниковых соединений [1]. В последние несколько лет определилось новое направление организации наноструктурированных пленочных композитов, которое связано с использованием высокоупорядоченных матриц из анодного оксида алюминия (АОА). При совмещении методов нанопористого анодирования алюминия и