

ИОННОЕ НАСЛАИВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ САМАРИЯ

Т. В. Галковский¹, Н. В. Богомазова¹, А. Н. Мурашкевич¹,
А. И. Захлебаева², Г. Г. Горох²

¹Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск
gorokh@bsuir.by

Определены оптимальные режимы формирования однородного функционального покрытия SmS_x методом многократного ионного наплавления на поверхности низкопрофильных матриц анодного оксида алюминия на кремниевых пластинах. Безградиентная генерация термоЭДС в профилированных матричных пленках $SmS_x/Al_2O_3/Si$ толщиной 0,5–1,5 мкм начинается при температуре около 150 °С. Значения коэффициента Зеебека в интервале температур 150–170 °С составили около 400 мкВ/К.

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 [1], солнечные элементы [2], термоэлементы [3]. Сульфид самария, интерес к пленкам которого вновь возрос в рамках его приложения для изготовления чувствительных элементов датчиков механических величин [4], для создания портативных генераторов термоЭДС [5], химических сенсоров кислорода [6]. Специфическим свойством тонких пленок сульфида самария SmS_x является способность генерировать термоЭДС в отсутствии температурного градиента за счет специфиче-

ских межкристаллитных явлений, что может быть использовано для разработки экономичных термопреобразователей.

При всём многообразии пленочных физических и химических технологий, задача разработки недорогостоящих и воспроизводимых процессов сохраняет свою актуальность, особенно для наноразмерных объектов. Однако зачастую для формирования пленок необходимо либо использование сложного оборудования, в частности вакуумных установок, либо обеспечение жестких физико-химических условий, например высоких температур обработки (более 500 °С). В связи с этим для процесса нанесения пленочных структур актуально использование самоорганизующихся жидкофазных процессов, отличающихся простотой и малой себестоимостью, таких как метод ионного наслаивания SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), который достаточно широко исследуется в рамках формирования пленочных структур различной химической природы и морфологии, в том числе на основе полупроводниковых сульфидов [7–10]. Методы наслаивания предполагают создание условий необратимой монослойной хемосорбции соответствующих частиц на используемых подложках и послойном наращивании пленки при периодической обработке подложки в соответствующих растворах [11].

В качестве подложек нами использовались кремниевые пластины со сформированными на их поверхности профилированными диэлектрическими матричными слоями пористого анодного оксида алюминия (АОА). Такой подход позволяет, с одной стороны, решать насущную задачу электрической изоляции функциональных электронных устройств от полупроводниковой технологичной кремниевой подложки, а с другой стороны, обеспечивать управление геометрическими параметрами активной поверхности соответствующих слоев [12].

Функциональный слой сульфида самария формировался на профилированной матрице АОА. Матрично-пленочные структуры $\text{SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ были получены с помощью циклической катионной и анионной обработки в растворах-прекурсорах хлорида и тартрата Sm, а также тиосульфата и сульфата Na с концентрацией 0,1–0,01 моль/л. Число циклов обработки при наслаивании составляло от 15 до 30. 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 вы-

держке от 30 до 90 мин. Полученные образцы матрично-пленочных структур $\text{SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ исследовались методами растровой электронной микроскопии, двухзондовым методом электрофизических и термоэлектрических измерений.

Эксперименты по наслаиванию функциональных слоев сульфида селария показали, что однородное формирование слоя SmS_x наблюдается при наслаивании на профилированную низкопрофильную матрицу АОА с малым аспектным отношением диаметра пор к их глубине с использованием катионной обработки в хлоридном прекурсор (0,1 М SmCl_3) без комплексообразователя и сульфидного раствора анионной обработки (0,02 М Na_2S) в течение 40 с, и пониженного времени промывки в течение 20 с (рис. 1, а). Такое конформное зарастивание матрицы вероятно связано с преобладанием горизонтального механизма полного наслаивания. При использовании тартратно-хлоридных растворов катионной обработки и сульфидных растворов анионной обработки с повышенной концентрацией (0,1 моль/л) полное зарастивание пористой диэлектрической матрицы наблюдалось также в результате 15 циклов обработки (рис. 1, в). При этом покрытие сформировалось в виде сплошного рыхлого слоя.

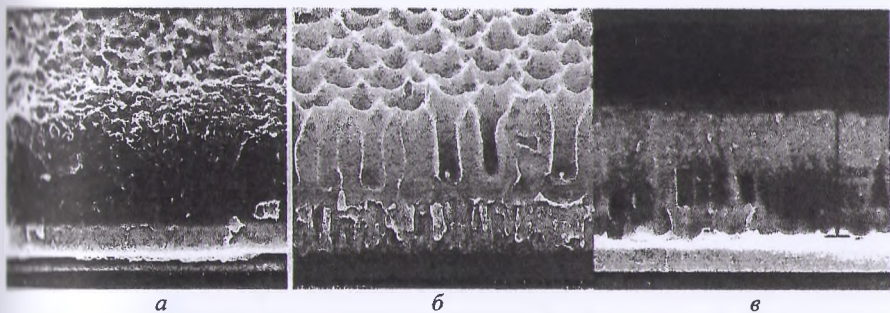


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры $15\text{SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (а, в) и матрицы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (б)

Однако наличие в сформированной структуре незаполненных ячеек пористого матричного АОА, укрытых функциональным слоем толщиной порядка 0,5–0,6 мкм, позволяет предположить реализацию смешанного вертикально-горизонтального механизма осаждения наслаиваемой пленки. При этом полная толщина матрично-пленочной структуры составила 1,74 мкм, что примерно в 1,5 раза меньше значе-

ния, оцененного по данным гравиметрических измерений. Повышенная толщина полученного слоя при небольшом количестве циклов наплавления может быть результатом неполного удаления раствора прекурсора с обрабатываемой поверхности на этапе промывки.

В экспериментах по исследованию электронно-транспортных свойств матрично-пленочных структур с функциональными слоями SmS_x подтвержден достаточно стабильный полупроводниковый характер проводимости высокоомных тонких пленок (рис. 2), реализующийся с преобладанием зонного механизма электропереноса.

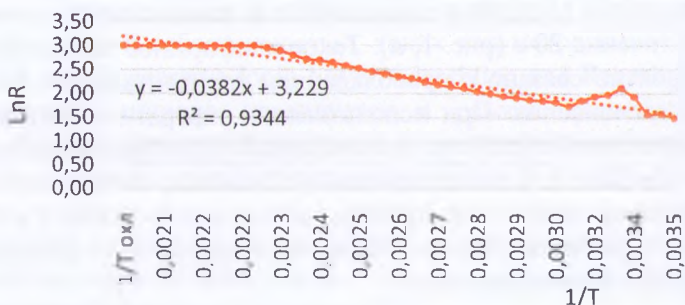


Рис. 2. Аппроксимированная температурная зависимость электросопротивления образца $15 \text{ SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

В наших экспериментах для образца матрично-пленочной структуры $15 \text{ SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ была получена зависимость разности потенциалов, возникающей в образце при его нагревании (рис. 3).

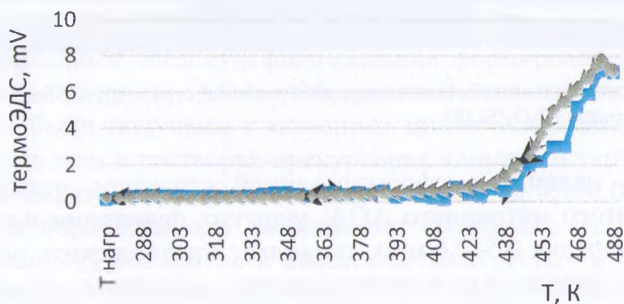


Рис. 3. Температурная зависимость термоЭДС структуры $15 \text{ SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ на этапах нагрева (а) и охлаждения (б)

Полученная зависимость указывает на то, что генерация термоЭДС начинается при температурах не менее 180 °С и протекает обратимо. Оценочные значения коэффициента термоЭДС имеют невысокие значения порядка 20 мкВ/К. Максимальное значение термоЭДС в тонких пленках сульфида самария составило 7,8 мВ при температуре 230 °С, что подтверждает данные о возможной генерации термоЭДС в безградиентных пленках SmS, для более высоких значений необходимо увеличение температуры и уплотнение функциональных слоев.

Таким образом, проведенные эксперименты по ионному наслаиванию и изучению электрофизических свойств матрично-пленочных структур $\text{SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ позволили определить режимы ионного наслаивания в пористую матрицу анодного оксида алюминия функциональных покрытий полупроводникового сульфида самария. Показано, что безградиентная генерация термоЭДС в профилированных матричных пленках толщиной 0,5–1,5 мкм начинается при температуре около 150 °С. Полученные средние значения коэффициента Зеебека в интервале температур 150–170 °С составили около 400 мкВ/К, что сопоставимо с промышленно используемыми материалами на основе полупроводников класса A^2B^3 несколько превышает значения, демонстрируемые объемными оксидными термоэлектриками [13] в соответствующем температурном диапазоне.

Литература

1. The n- Bi_2S_3 /p-PbS heterojunction for room temperature LPG sensors / R. D. Ladhe [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2017. – Vol.2. – P. 187–192.
2. A brief review of metal oxide (hydroxide)-graphene nanocomposites synthesis by layer-by-layer deposition from solutions and synthesis of CuO nanorods-graphene nanocomposite / V. P. Tolstoy, I. A. Kodintsev, K. S. Reshanova and A. A. Lobinsky // Material science. – 2017. – Vol. 45. – P. 28–29.
3. Толстой, В. П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания / В. П. Толстой // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 40. – С. 240–256.
4. Грошев, И. Сульфид самария и новейшие разработки на его основе / И. Грошев, И. Полухин // Компоненты и технологии. – 2014. – № 8. – С. 150–157.

5. Галковский, Т. В. Матричный синтез труднорастворимых сульфидных соединений методом ионного наплавления / Т. В. Галковский, А. Н. Комаренко, Н. В. Богомазова // VI Межвуз. конкурс-конф. науч. работ студентов «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А. А. Яковкина. Санкт-Петербург, 2017. – С. 57.

6. Vijayakumar, K. M. Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique / K. M. Vijayakumar // J. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. – Vol. 10, № 24. – P. 929–935.

7. Hongnan, L. K. Fabrication of CdS/SnS Heterojunction for photovoltaic application / L. K. Hongnan // J. of Condensed Matter Physics. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 5–10.

8. Саржет, Т. А. Солнечные батареи на квантовых точках / Т. А. Саржет // Econet. – 2017. – № 6. – С. 2–7.

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. Beltiukov, A. B. Formation of ordered array of core/shell ZnS/Ge/ZnS nanostructures by thermal evaporation method / A. B. Beltiukov, K. R. Valeev // Russia Phys. State Solid. 2014. – Vol. 9, № 3 – P. 454–450.

11. Formation of multicomponent matrix metal oxide films in anodic alumina matrixes by chemical deposition / G. G. Gorokh, A. I. Zakhlebayaeva, A. I. Metla [et al.] // J. of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 917. – № 9. – P. 362–367.

12. Ионное наплавление и электроннотранспортные свойства полупроводниковых сульфидов в матрице анодного оксида алюминия / Т. В. Галковский, Н. В. Богомазова, В. В. Жилинский, А. Н. Мурашкевич // Современные электрохимические технологии и оборудование: матер. междунар. науч.-техн. конф. Минск : БГТУ, 2017. – С. 103–106.

13. The effect of environmental conditions on the mechanical and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ textured rods / F. Kahraman [et al.] // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, № 5. – P. 6358–6363.