
Механизм формирования пленок SnS химическим осаждением из водных растворов

Федорова Е.А.,*^a Базанова Е.А.,^a Маскаева Л.Н.,^{ab} Марков В.Ф.^a

^a Кафедра физической и коллоидной химии. ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург. Тел.: (343)375-93-18; E-mail: ka_fed-ra@mail.ru.

^b Кафедра химии и процессов горения. Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург. Тел.: (343)360-81-68; E-mail: mln@ural.ru.

В работе представлены результаты исследования механизма роста пленок сульфида олова при химическом осаждении из водных растворов с использованием сканирующей зондовой микроскопии. По результатам сравнительного анализа морфологии слоев на различных этапах роста и использования фрактального формализма предложена модель роста пленок SnS путем кластер-кластерной агрегации с элементами самоорганизации.

Введение

Инфракрасная техника в последние годы стала мощным инструментом научных исследований и получила широкое распространение во многих практических приложениях. Сегодня большие усилия направлены на создание фотовольтаических приборов из малотоксичных материалов низкой стоимости с простой технологией получения. В этом отношении весьма перспективными оказались полупроводниковые соединения группы A⁴B⁶. В частности, сульфид олова SnS благодаря высокому значению коэффициента оптического поглощения, составляющему 10⁴–10⁵ см⁻¹ и оптической ширине запрещенной зоны, равной 1,1–1,5 эВ¹, используется в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии¹, а также в качестве фотопроводни-

ков, полупроводниковых датчиков, микробатарей.

Большинство существующих методов получения сульфида олова (пудреризация водных растворов с пиролизом на нагретой подложке, физическое осаждение из газовой фазы, метод горячей стенки, молекулярно-лучевая эпитаксия, термическое испарение поликристаллического материала, электрохимическое осаждение) обладают рядом недостатков, к числу которых можно отнести высокотемпературные процессы, лежащие в их основе, создание глубокого вакуума, использование достаточно сложного аппаратного оформления.

Вместе с тем значительный интерес представляет метод гидрохимического осаждения тонкопленочных материалов из водных

сред², отличающийся простотой и минимальным энергопотреблением с широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств. Однако, интерес, в первую очередь, направлен на исследование электрофизических свойств получаемых слоев. В то же время практически отсутствуют работы по изучению процессов зарождения и роста твердой фазы, оказывающих первоочередное влияние на структуру и свойства пленок.

В раскрытии механизма формирования пленок халькогенидов металлов перспективным является использование фрактального формализма

В связи с изложенным, целью настоящей работы являлось исследование механизма формирования пленок сульфида олова при химическом осаждении из водных растворов путем анализа морфологии слоев на различных этапах роста с использованием фрактального формализма.^{***}

Экспериментальная часть

Гидрохимическое осаждение SnS осуществляли на предварительно обезжиренные стальные пластины марки СТ-150-1 размером 30×24 мм из гидроксо-цитратной системы, содержащей хлорид олова SnCl₂, трехзамещенный цитрат натрия Na₃C₆H₅O₇, гидроксид натрия NaOH и тиокарбамид CSN₂H₄ в качестве халькогенизатора. Синтез пленок осуществляли при температуре 353 К в течение 5, 60 и 120 минут в герметичных стеклянных реакторах, в которые помещали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые держатели. Реактор устанавливали в термостат марки У-10, точность поддержания температуры в кото-

^{***} Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

ром составляла ±0.1 К. Во всех опытах обеспечивали строго определенный порядок сливания реагентов.

Для изучения механизма роста пленок SnS проводили исследование поверхности пленки сканирующим зондовым микроскопом Explorer (ThermoMicroscopes) в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для сканирования поверхности использовали кантилеверы из нитрида кремния (Si₃N₄) с резонансной частотой 17 кГц.

Результаты и обсуждение

Образование пленок и их рост при гидрохимическом осаждении сульфидов металлов тиоамидами рассматриваются исследователями в рамках двух основных механизмов: ионно-молекулярного и адсорбционно-агрегативного³. Их противопоставление, вероятно, связано с большим разнообразием факторов, оказывающих влияние на процесс гидрохимического осаждения. На наш взгляд, при зарождении и росте пленок не исключено проявление каждого из указанных механизмов, и речь может идти лишь о доминирующей роли одного из них в тех или иных создаваемых условиях. При гидрохимическом синтезе пленок халькогенидов металлов создаются сильно неравновесные условия, которые не исключают проявления других механизмов роста. Важно представлять, что процесс роста пленок при этом необходимо относить не к поверхностному, а к объемному явлению, так как он реализуется с активным участием объема реакционной смеси. Ранее было установлено⁴, что при гидрохимическом синтезе образование фазы халькогенида металла в объеме раствора сопровождается накоплением в реакционной ванне их коллоидной фракции. Исходя из физико-химического содержания процес-

са, можно предположить их активную роль и в дальнейшем формировании пленок.

В последнее время значительные перспективы в раскрытии механизма формирования новой фазы в условиях, далеких от термодинамического равновесия, открываются на основе использования фрактального формализма⁵. С позиций последнего можно предположить, что определяющую роль в процессах гидрохимического осаждения пленок играют образующиеся в системе первичные структурные единицы – фрактальные кластеры, в качестве которых могут выступать структурированные и уплотнившиеся коллоидные частицы раствора.

Они являются основой формирующейся новой фазы. В связи с этим наноразмерные коллоидные частицы следует рассматривать в качестве главного первичного звена в процессе гидрохимического синтеза сульфидов металлов. Их агрегация и реорганизация формируют разветвленную структуру, полностью соответствующую принципам фрактальности. Стоит учесть также то, что сами коллоидные частицы отвечают всем свойствам фрактальных элементов.

Для исследования механизма роста пленок SnS при гидрохимическом осаждении нами были проведены сравнительные исследования с помощью сканирующего зондового микроскопа поверхности слоя.

На рис. 1а–1в показана эволюция морфологии поверхности пленки SnS, осажденной тиокарбамидом из гидроксо-цитратной системы во временном интервале от 5 до 120 минут.

Видно, что, если к пятой минуте на ситалловой подложке наблюдаются глобулы размером ~9,1–11,3 нм, то через 60 минут их размер увеличивается до 16,9–23,7 нм. Однако интенсивного роста пленки не наблюдается, она имеет островковый характер. Можно обратить внимание на образование

на подложке наностержней диаметром 28–30 нм. Можно предположить, что эти образования являются гидроксидом или гидроксохлоридом олова, в то время как низкая скорость роста связана с переходом процесса в гетерогенную стадию, суть которой – сульфидизация гидроксидов. К 120 минуте размер частиц увеличивается до 37,1–40,7 нм. В то же время на фотографии можно наблюдать упорядочение их формы, что говорит о начале кристаллизации фазы сульфида олова.

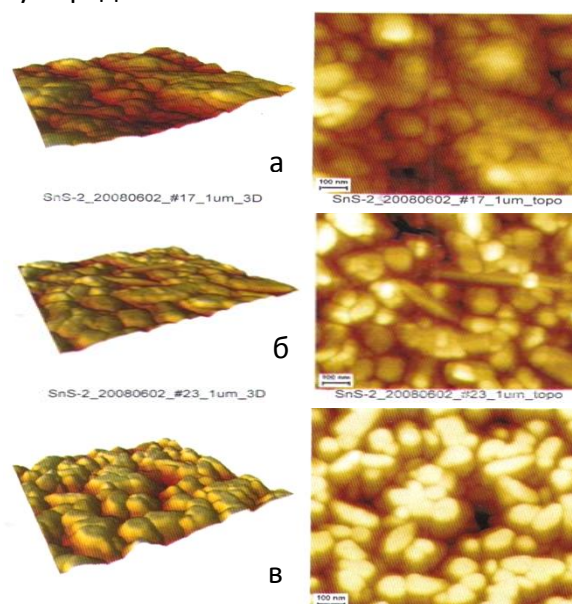


Рис.1. АСМ-изображения поверхности пленки SnS. Температура процесса – 353 К. Продолжительность осаждения – 5(а), 60(б) и 120(в) мин. Размер сканов – 2×2 мкм

Известно, что с позиций фрактально-кластерного подхода к формированию пленок сульфидов и селенидов металлов важным инструментом, характеризующим механизм роста слоя при гидрохимическом осаждении, является их фрактальная размерность D^2 .

Этот параметр характеризует степень заполнения поверхности подложки материалом пленки. С целью определения фрактальной размерности пленок была проведена компьютерная обработка микрофотографий слоев SnS в период активного роста с

использованием программы Fractalyse-2.4. Расчет фрактальной размерности проводился путем разбиения поля фотографии на клетки различных размеров со стороной a и подсчета их числа, занятых кластерами N . Само значение D находили как угловой коэффициент зависимости $\lg N$ от $\lg a^6$. Полученные значения фрактальной размерности, для всех указанных пленок < 2 и находятся в пределах $D_c = 1.17-1.30$. Эти значения для процесса образования пленок, согласно⁵, соответствуют механизму кластер-кластерной агрегации (ССА) при броуновском движении с вероятностью слипания, близкой к 1. Предлагаемая модель предполагает масштабную иерархию образования пленок: образование относительно мелких фрактальных кластеров на первой стадии с их объединением в более крупные агрегаты на следующей стадии. Стоит отметить, что фрактальная размерность поверхности больше, составляя $D_s = 2.17-2.36$. По общепринятым моделям это является следствием агрегации по механизму кластер-частица (DLA), что косвенно подтверждает одновременное протекание процессов адсорбции гидроксида олова и реакционного тиомочевинного комплекса с последующим образованием сульфида, в том числе в мицеллярной форме.

С учетом полученных результатов, а также работы⁴ может быть предложен следующий механизм роста пленок при гидрохимическом осаждении сульфида олова. Первичные кластеры, сформированные в объеме реакционной смеси, закрепляются на неоднородной поверхности подложки, постепенно покрывая всю ее поверхность. Далее идет процесс их укрупнения за счет объединения адсорбированных частиц и присоединения новых кластерных частиц из раствора. В ре-

зультате поверхность подложки полностью покрывается кластерными образованиями более высокой масштабной иерархии. При этом, можно сделать вывод о том, что лимитирующей стадией при формировании пленок сульфида олова является процесс, определяемый взаимодействием халькогенизатора с гидроксидом металла.

Таким образом, формируется сплошной слой, на котором снова осаждаются микро-частицы из раствора. Процесс имеет выраженный периодический самоорганизующийся характер.

Проведенное исследование показало, что предложенная модель роста пленок SnS при гидрохимическом осаждении хорошо согласуется с экспериментами и доказывает сложный агрегативный механизм формирования твердой фазы из пересыщенного водного раствора.

Библиографический список

1. Башкиров С.А., Гременок В.Ф., Иванов В.А. // *Физика и техника полупроводников*. **2011**. Т. 45. С. 765.
2. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: УрО РАН, **2006**. 218 с.
3. Макурин Ю.Н., Плетнев Р.Н., Клещев Д.Г., Желонкин Н.А. *Промежуточный комплекс в химических реакциях*. Свердловск: УрО АН СССР, **1990**. 78 с.
4. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т. 24. № 2. С. 33.
5. Смирнов Б.М. *Физика фрактальных кластеров*. М.: Наука, **1991**. 134 с.
6. Федер Е. *Фракталы*. М.: Мир, **1991**. 254 с.