

**Е. А. Федорова¹, Е. А. Базанова¹,
Л. Н. Маскаева^{1,2}, В. Ф. Марков¹**

¹Уральский федеральный университет, кафедра
физической и коллоидной химии, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: ka_fed-ra@mail.ru

²Уральский институт ГПС МЧС России,
кафедра химии и процессов горения,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 22.
E-mail: mln@ural.ru

Механизм формирования пленок SnS химическим осаждением из водных растворов*

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. Показано, что формируется сплошной слой, на котором снова осаждаются микрочастицы 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.

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

© Федорова Е. А., Базанова Е. А., Маскаева Л. Н., Марков В. Ф., 2014

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 A^4B^6 . В частности, сульфид олова SnS благодаря высокому значению коэффициента оптического поглощения, составляющему

10^4 – 10^5 см⁻¹, и оптической ширине запрещенной зоны, равной 1,1–1,5 эВ [1], используется в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии [1], а также в качестве фотопроводников, полупроводниковых датчиков, микро-батарей.

Большинство существующих методов получения сульфида олова (пульверизация 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 сред [2], 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 первостепенное 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 ситалловые 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 U-10,

точность поддержания температуры в котором 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-агрегативного [3]. 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 установлено [4], что при гидрохимическом синтезе образование фазы халькогенида металла в объеме раствора сопровождается накоплением в реакционной ванне их коллоидной фракции. Исходя из физико-химического содержания процесса, 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 формализма [5]. С позиций последнего мож-

но 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. 1 *a–в* показана эволюция морфологии поверхности пленки SnS, осажденной тиокарбамидом из гидроксо-цитратной системы во временном интервале от 5 до 120 мин.

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 гидроксида. 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.

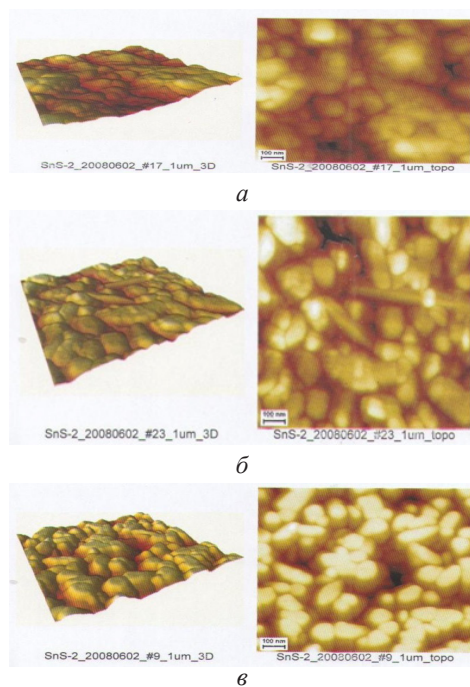


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленки SnS. Температура процесса – 353 К. Продолжительность осаждения: а – 5 мин; б – 60; в – 120 мин
Размер сканов – 2×2 мкм

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, согласно [5], соответствуют механизму кластер-кластерной агрегации (CCA) 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 работы [4] может быть предложен следующий механизм роста пленки

нок 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 результате поверхность подложки полностью покрывается кластерными образованиями более высокой масштабной иерархии. Причем можно сделать вывод о том, что лимитирующей стадией при формировании пленок сульфида олова является процесс, определяемый вза-

имодействием халькогенизатора с гидроксидом металла.

Таким образом, формируется сплошной слой, на котором снова осаждаются микрочастицы 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.

1. Bashkirov S. A., Gremenok V. F., Ivanov V. A. *Semiconductors*, 2011, 45, 749.
2. Markov V. F., Maskaeva L.I., Ivanov P.N. *Chemical deposition of films sulfides of metals: simulation and experiment*. UrO RAN, Ekaterinburg, 2006, 218 p. [Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.].
3. Makurin Yu. N., Pletnev R. N., Kleshev D. G., Zhelonkin N. A. *Intermediate complex in chemical reactions*. UrO, Sverdlovsk, 1990, 78 p. [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. Markov V. F., Maskaeva L. I. *Butlerov Commun.* 2011, 24 (2), 33.
5. Smirnov B. M. *Physics of fractal clusters*. Nauka, Moscow, 1991, 134 p. [Смирнов Б. М. *Физика фрактальных кластеров*. М.: Наука, 1991. 134 с.].
6. Feder E. *Fractals*. Mir, Moscow, 1991, 254 p [Федер Е. *Фракталы*. М.: Мир, 1991. 254 с.].



**E. A. Fedorova¹, E. A. Bazanova¹,
L. N. Maskaeva^{1,2}, V. F. Markov¹**

¹*Ural Federal University, 19, Mira street,
620002, Ekaterinburg.
E-mail: ka_fed-ra@mail.ru*

²*Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia,
22 Mira street, 620002, Ekaterinburg.
E-mail: mln@ural.ru*

Formation mechanism of SnS films by chemical bath deposition from aqueous solutions

The results of investigation of the growth mechanism of SnS thin films prepared by hydrochemical deposition by means of a scanning probe microscopy are presented. According to the results of a comparative analysis of layers morphology at different growth stages and the use of fractal formalism growth model of SnS films by cluster-cluster aggregation with elements of self-organization is proposed. It is shown that there is a solid layer, which again are deposited particles of the solution. The process has expressed periodic self-organizing nature. The study showed that the proposed model of film growth SnS when hydrochemical deposition agrees well with ex-periments and proves difficult coagulation mechanism of the formation of hard phase of the satu-rated aqueous solution.