

П.Й. Шаповал¹, Р.Р. Гумінілович¹, Й.Й. Ятчишин¹, В.В. Кусьнеж², Г.А. Ільчук²
 Національний університет „Львівська політехніка”,
¹кафедра аналітичної хімії,
²кафедра фізики

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК CdS З ВОДНОГО РОЗЧИНУ КАДМІЙ АЦЕТАТУ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

© Шаповал П.Й., Гумінілович Р.Р., Ятчишин Й.Й., Кусьнеж В.В., Ільчук Г.А., 2012

Отримано тонкі плівки CdS із водних розчинів кадмій ацетату хімічним поверхневим осадженням (ХПО). Розроблено методику контролю процесу осадження за допомогою методу інверсійної вольтамперометрії.

Ключові слова: тонкі плівки CdS, інверсійна вольтамперометрія.

CdS thin films were obtained from aqueous solutions of cadmium acetate by method of chemical surface deposition (CSD). The method of controlling the deposition process by the stripping voltammetry was developed.

Keywords: CdS thin films, stripping voltammetry.

Вступ

Тонкі плівки кадмій сульфід (CdS) – напівпровідники типу A^{IV}B^{VI}, які використовують як широкозонне “вікно” у фоточутливих елементах на основі гетеропереходу. Числені спроби замінити CdS іншими сполуками мали певний успіх, але жодна з отриманих сполук не змогла перевершити ефективність CdS [1–3].

Багато робіт присвячено дослідженню методів одержання тонких плівок кадмій сульфід у вивченню їх властивостей, але зв'язок між природою вихідних реагентів, структурними і оптоелектронними характеристиками покриття до кінця не встановлено. Ця робота є продовженням комплексного дослідження властивостей тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження (ХПО).

Експериментальна частина

Для одержання тонких плівок кадмій сульфід використовували свіжоприготовані розчини кадмій ацетату (Cd(CH₃COO)₂·2H₂O), тіосечовини (CS(NH₂)₂) і амоній гідроксиду (NH₄OH). Молярна концентрація вихідної кадмій-вмісної солі змінювалася в межах від 0,01М до 0,05М, час осадження – від 1 до 6 хв. Осадження проводили на попередньо підготовані і термостатовані при 70 °С скляні пластини площею 3,96 см² за методикою [4].

Для дослідження вмісту кадмію у тонких плівках вперше використано метод інверсійної вольтамперометрії (аналізатор АКВ-07МК, "НВО Аквілон", Росія). Методику експерименту розроблено на основі [5–8]. Фоновий електроліт і стандартний розчин кадмію готували згідно з [5]. Склоуглецевий електрод використовували як робочий, а хлоридно-срібний – як електрод порівняння. Плівки CdS розчиняли у точному об'ємі 0,2 М розчину хлоридної кислоти і методом добавок визначали концентрацію йонів Cd²⁺ за допомогою прикладної програми Polar 4.1. На основі отриманих даних розраховано масу кадмію і середню товщину покриття без врахування шорховатості.

Оптичні спектри пропускання $T(\lambda)$ та поглинання $\alpha(\lambda)$ плівок для довжин хвиль від 400 до 800 нм досліджено за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-3600.

Результати досліджень та їх аналіз

Отримані спектральні залежності оптичного пропускання у видимій та близькій інфрачервоній області свідчать про існування сполуки CdS у всіх отриманих плівках. Спектральні залежності поглинання плівок CdS в координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$, показали наявність краю фундаментального поглинання, локалізованого в області 2,4-2,5 еВ, що узгоджується з літературними даними для монокристалів CdS кубічної модифікації [9].

Загальноприйнятим методом контролю в технології отримання напівпровідникових тонких плівок є еліпсометричні вимірювання [10], які вимагають значних затрат часу і дорогого обладнання. Нами розроблено методику вольтамперометричного визначення вмісту кадмію, яка спрощує процес досліджень і збільшує їх інформативність. Розраховані значення товщини тонких плівок (без врахування шорсткуватості поверхні) на основі отриманих даних мають добру схожимість з результатами еліпсометричних досліджень [11].

У таблиці наведено залежність маси кадмію у плівках CdS від концентрації вихідного розчину кадмій ацетату і часу осадження.

Залежність маси кадмію у плівках CdS від концентрації вихідного розчину кадмій ацетату і часу осадження

$t_{\text{осадження}}$ хв	C(Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O), М				
	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
	m(Cd), мкг				
1	3,548	11,382	14,923	18,190	22,102
2	13,991	24,933	25,758	36,442	42,697
3	15,613	24,962	24,531	40,106	39,011
4	14,723	26,116	27,298	33,708	34,452
5	13,405	21,260	35,152	33,468	36,228
6	11,122	24,719	30,274	30,585	37,664

З даних таблиці видно, що із збільшенням концентрації вихідної солі за однакового часу осадження маса кадмію у плівках зростає, практично лінійно. За постійного значення вихідної концентрації кадмій ацетату максимального вмісту кадмію у плівках CdS досягають за тривалості осадження 2–4 хв, а максимальний приріст маси кадмію збільшує концентрацію Cd(CH₃COO)₂·2H₂O від 0,01 М до 0,02 М. Подальше зростання концентрації вихідного розчину до 0,05 М чи часу осадження до 6 хв не супроводжується помітними змінами вмісту кадмію у плівках.

Для розрахунку товщини одержаного покриття було виведено формулу:

$$d = \frac{C(Cd^{2+}) \cdot V_{np} \cdot 10}{\rho(CdS) \cdot S} \cdot f \quad [\text{нм}],$$

де $C(Cd^{2+})$ – концентрація Cd^{2+} у пробі, $\text{мг}/\text{дм}^3$; V_{np} – об'єм досліджуваної проби, см^3 ; ρ – густина CdS, $\rho(CdS)=4,82 \text{ г}/\text{см}^3$; S – площа осадження, см^2 ; f – фактор перерахунку, який чисельно дорівнює

$$f = \frac{M(CdS)}{M(Cd)} = 1,2851.$$

На основі отриманих даних розраховано середню швидкість росту плівок CdS для різних вихідних молярних концентрацій кадмій ацетату (рис. 1). Аналіз отриманих результатів показує, що із збільшенням концентрації Cd(CH₃COO)₂·2H₂O швидкість росту досягає максимальних значень за час осадження до 2 хв, а далі зменшується. Причому падіння швидкості є стрімкішим із збільшенням концентрації вихідного розчину.

Важливим з погляду технології є ступінь конверсії кадмію з вихідного розчину. Збільшення цього показника збільшує ефективність виробництва і зменшує кількість токсичних відходів, які необхідно переробляти чи утилізувати.

Розраховані значення залежності ступеня конверсії від часу осадження для різних вихідних молярних концентрацій кадмій ацетату (рис. 2) показали, що максимальне перетворення кадмію в межах 28 % мас. спостерігається за використання 0,01M розчину $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. і часу осадження 3 хв. Із збільшенням концентрації вихідного розчину конверсія кадмію зменшується.

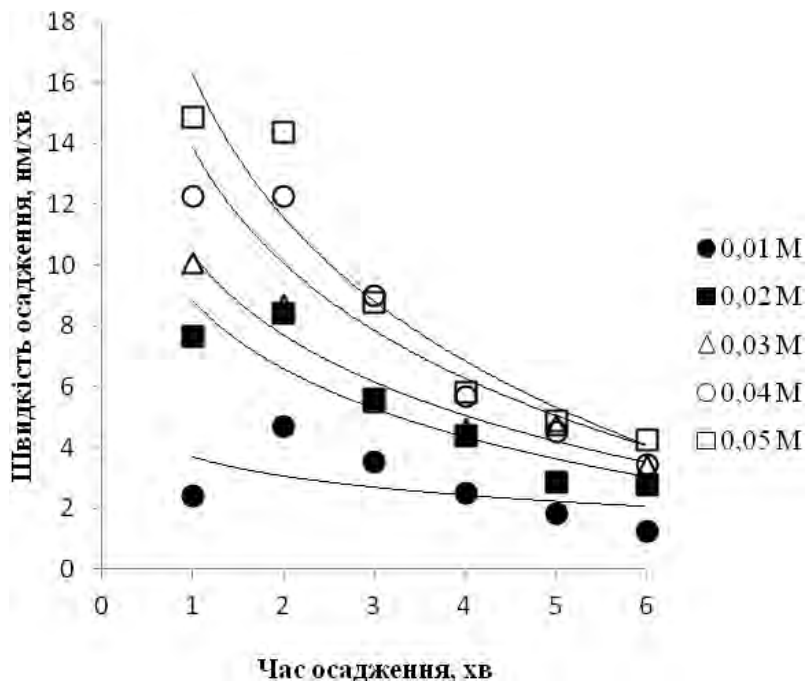


Рис. 1. Швидкість росту плівок CdS для різних вихідних молярних концентрацій кадмій ацетату

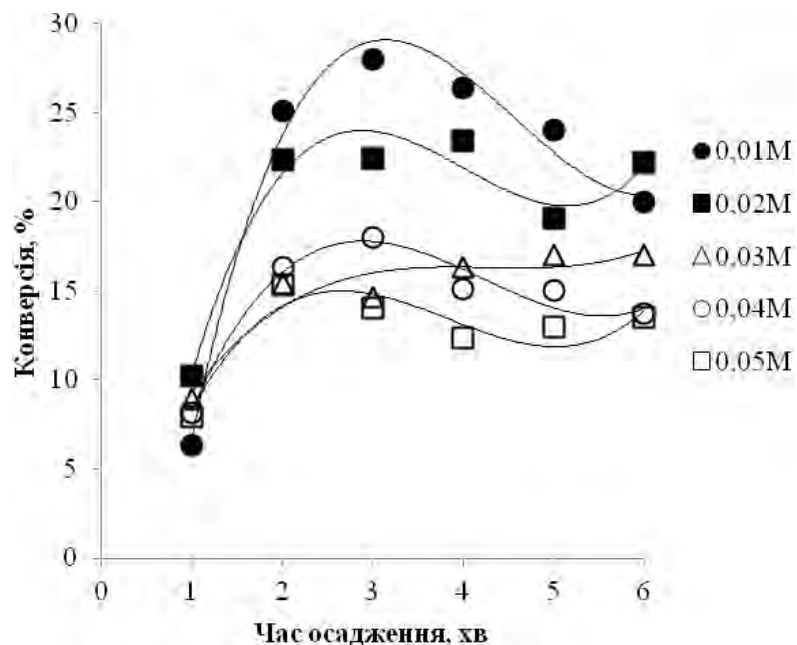


Рис. 2. Залежність ступеня конверсії від часу осадження для різних вихідних молярних концентрацій кадмій ацетату

Спад ефективності перетворення і швидкостей росту плівок після 3 хв осадження можна пояснити стадійністю процесу. При нанесенні вихідного розчину на нагріту підкладку відбувається утворення зародків CdS. Максимально можлива кількість зародків визначається кількістю активних центрів на поверхні підкладки, причому їх є значно менше, ніж реакційноздатних частинок у розчині. Під дією неперервного потоку з розчину зародки ростуть і перетворюються на острівки. Через певний час вони зливаються з утворенням сітчастої структури. Дальший ріст плівки є, по суті, заповненням цієї структури. На пізніх етапах росту виникає ще й відбитий від поверхні потік частинок, що призводить до пониження швидкості росту, а в перспективі – до практично повної його зупинки.

Висновки

У результаті проведених досліджень показана можливість використання методу інверсійної вольтамперометрії для контролю процесу ХПО тонких плівок CdS з водних розчинів кадмій ацетату. На основі даних щодо вмісту кадмію у плівках CdS розраховано ступінь конверсії кадмію і товщину плівок без врахування шорсткватості, що дало змогу визначити оптимальні умови ХПО тонких плівок CdS для виготовлення ефективних фоточутливих елементів.

1. *Solar cell efficiency tables (version 26) / M.A. Green [et al] // Prog. Photo-volt.: Res. and Appl. – 2005. – Vol. 13. – P. 387–392.* 2. *Solar cell efficiency tables (version 27) / M.A. Green [et al] // Prog. Photo-volt.: Res. and Appl. – 2006. – Vol. 14. – P. 45–57.* 3. *Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells by two-stage selenization processes using N₂ gas / V.F. Gremenok [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2005. – Vol. 89, № 1–2. – P. 129–137.* 4. Шаповал П.Й., Кусьнеж В.В., Ільчук Г.А., Ятчишин Й.Й. *Осадження та властивості тонких плівок CdS // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 3. – С. 162–165.* 5. ДСТУ ГОСТ 31262:2009 *Продукти харчові та продовольча сировина. Інверсійно-вольтамперо-метричні методи визначення вмісту токсичних елементів (кадмію, свинцю, міді та цинку) (ГОСТ 31262-2004, IDT).* 6. ГОСТ 26929-86 *"Сировина і харчові продукти. Підготовка проб. Мінералізація для визначення токсичних елементів".* 7. ГОСТ 26933-86 *"Сировина і харчові продукти. Метод визначення кадмію".* 8. ГОСТ 4212-76 *"Реактиви. Методика приготування розчинів для колориметричного, нефелометричного і інших видів аналізів".* 9. *Numerical data and functional relationship in science and technology. Group III, vol.17b. Landolt-Börnstein. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York. 1982.* 10. В.А. Швець, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, Н.Н. Михайлов. *Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, № 3–4. – С. 72–84.* 11. Р. Гумінілович, П. Шаповал, Й. Ятчишин, В. Кусьнеж. *Визначення товщини напівпровідникових тонких плівок CdS методом інверсійної вольтамперометрії // Chemistry & chemical technology 2011 (CCT-2011), 24–26 November 2011, Lviv, Ukraine. – P. 188–189.*