

Р.Р. Гумінілович<sup>1</sup>, П.Й. Шаповал<sup>1</sup>, Й.Й. Ятчишин<sup>1</sup>, В.В. Кусьнеж<sup>2</sup>, Г.А. Ільчук<sup>2</sup>  
Національний університет „Львівська політехніка”,  
<sup>1</sup>кафедра аналітичної хімії,  
<sup>2</sup>кафедра фізики

## ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ СИНТЕЗУ ТОНКИХ ПЛІВОК CdSe З ВОДНОГО РОЗЧИНУ КАДМІЙ ХЛОРИДУ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ

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

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

**Ключові слова:** тонкі плівки CdSe, інверсійна вольтамперометрія.

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

**Keywords:** CdSe thin films, stripping voltammetry.

### Вступ

Тонкі плівки кадмій селеніду (CdSe) – напівпровідники типу A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, які володіють винятковими оптико-електронними властивостями у видимому діапазоні. Селенід кадмію має ширину забороненої зони (1,74 eV) з високим коефіцієнтом поглинання поблизу краю зони, що дає йому змогу поглинути максимум сонячного спектра для перетворення низької світлової енергії в електрику [1–3]. Плівки CdSe мають величезний потенціал для виготовлення сонячних батарей з високою ефективністю перетворення, фотоприймачів, світлодіодів, нано-датчиків, біомедичних пристроїв обробки зображень, тонкоплівкових транзисторів та інших оптико-електронних пристроїв, і, особливо, для застосування в сонячних гібридних системах [4,5].

Селенід кадмію можна одержати за допомогою різних методів: іонного розпилення, електроосадження, молекулярно-променевої епітаксії, хімічного осадження з ванни, вакуумного випаровування, порошкових методів (трафаретний друк), пульверизації з подальшим піролізом, анодування та ін. Всі ці методи вимагають застосування складних інструментів і великих затрат часу, енергії та коштів. Хімічне поверхнєве осадження – це найпростіший спосіб отримання тонких плівок високої якості і хорошої відтворюваності [3–6].

Наявність взаємозв'язку між композиційними, морфологічними, оптичними та електричними властивостями, будовою і мікроструктурою плівок CdSe зумовлює залежність їх властивостей від методу одержання і параметрів процесу осадження. Отже, дослідження властивостей CdSe відносно різних умов одержання тонких плівок способом хімічного поверхневого осадження (ХПО), а також параметрів одержаних покриттів є першочерговим і актуальним завданням.

### Експериментальна частина

Для одержання тонких плівок кадмій селеніду використовували свіжоприготовані розчини кадмій хлориду (CdCl<sub>2</sub>) та натрій селеносульфату (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>). Молярна концентрація вихідної кадмій-вмісної солі змінювалася в межах від 0,005М до 0,05М, натрій селеносульфату – від 0,1М до 0,4М, час осадження – від 3 до 24 хв, температура процесу – від 50 °С до 90 °С. Натрій селеносульфат готували так: порошокподібний селен додавали до водного розчину сульфату натрію і нагрівали до температури 60 °С при постійному перемішуванні протягом 3 год. Після закінчення реакції і охолодження розчину його фільтрували.

Хімічне поверхнєве осадження проводили на попередньо підготовані і термостатовані однорідні скляні пластини площею 3,96 см<sup>2</sup>. Дозоване нанесення робочого розчину забезпечувало рівномірність нагрівання поверхні пластинки і, відповідно, рівномірне осадження плівок CdSe. Після нагрівання пластинку знімали, промивали поверхню струменем дистильованої води і сушили на повітрі.

Для дослідження вмісту кадмію у тонких плівках використано метод інверсійної вольтамперометрії (аналізатор АКВ-07МК, "НВО Аквілон", Росія). Методику експерименту розроблено на основі [7–10]. Фоновий електроліт і стандартний розчин кадмію готували згідно з [7]. Склоуглецевий електрод використовували як робочий, а хлоридно-срібний – як електрод порівняння. Плівки CdSe розчиняли у точному об'ємі 0,2 М розчину хлоридної кислоти і методом добавок визначали концентрацію йонів Cd<sup>2+</sup> за допомогою прикладної програми Polar 4.1. На основі отриманих даних розраховано масу кадмію і середню товщину покриття без врахування шорсткватості.

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 CdSe у всіх отриманих плівках.

Загальноприйнятим методом контролю товщин тонких напівпровідникових плівок є еліпсометричні вимірювання [11]. Нами використана методика вольтамперометричного визначення вмісту кадмію, розраховані значення товщини плівок на основі отриманих даних [12].

У табл. 1 наведено залежності маси кадмію у плівках CdSe від температури процесу і часу осадження.

Таблиця 1

#### Залежність маси кадмію у плівках CdSe від температури і часу осадження

t <sub>осадження</sub> хв	Температура процесу, °С		
	50	60	70
	m(Cd), мкг		
3	5,13	8,62	23,31
4	8,76	8,59	22,83
5	7,13	14,32	27,17
6	7,82	26,27	28,36
7	15,59	26,41	33,06
8	13,56	54,54	38,17

З даних табл. 1 видно, що із збільшенням температури процесу за однакового часу осадження маса кадмію у плівках зростає. Із збільшенням часу осадження за сталого значення температури маса кадмію також зростає, але із кожною зміною температури максимального приросту кадмію у плівках CdSe досягають за різних тривалостей осадження. Максимальний вміст маси кадмію дає збільшення температури до 70 °С і тривалості процесу – 5–6 хв. Подальше зростання часу осадження чи температури не супроводжується помітними змінами вмісту кадмію у плівках.

Наступним етапом досліджень було пошарове осадження плівок за тривалості одного циклу – 6 хв. Осадження проводили за методикою, наведеною вище, за температурного інтервалу від 50 °С до 70 °С. Отримані дані наведено в табл. 2.

Таблиця 2

#### Залежність маси кадмію у плівках CdSe від температури і тривалості процесу при пошаровому осадженні

t <sub>осадження</sub> хв	Температура процесу, °С		
	50	60	70
	m(Cd), мкг		
6	7,82	26,27	28,36
12	14,22	37,21	72,88
18	44,24	81,76	119,38
24	60,91	97,64	129,30

З даних табл. 2 видно, що із збільшенням температури за постійного часу осадження вміст кадмію в покриттях збільшується. За постійної температури із збільшенням кількості шарів від 3 до 4 не спостерігаємо значного накопичення маси кадмію. Максимальна кількість кадмію міститься в плівках, осаджених при температурі 70 °С і тривалості процесу – три осадження по 6 хв.

У роботі досліджено вплив різних концентрацій натрій селеносульфїту на процес хімічного поверхневого осадження за температури 70 °С і тривалості від 3 до 15 хв. Пошарове осадження здійснювали, скоротивши тривалість одного циклу вдвічі (до 3 хв) за рахунок збільшення кількості шарів. Дані представлені на рис. 1.

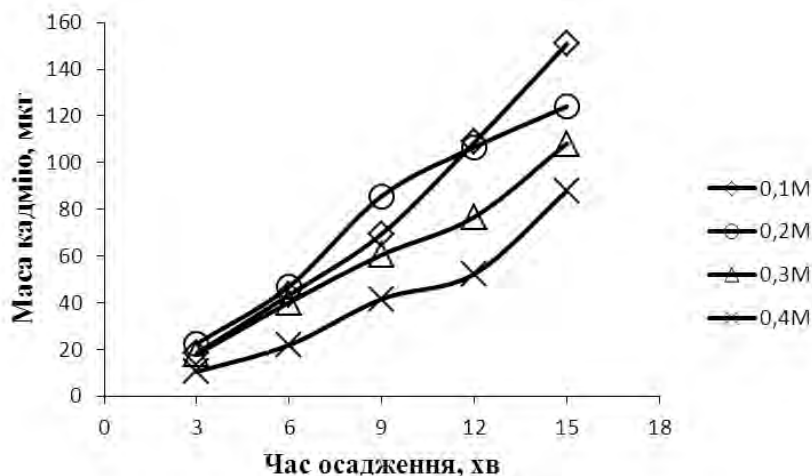


Рис. 1. Залежність маси кадмію від часу осадження для різних вихідних молярних концентрацій натрій селеносульфїту

Розраховані значення маси кадмію (рис. 1) показали, що із збільшенням концентрації натрій селеносульфїту від 0,1М до 0,4М не збільшується вміст кадмію в тонких плівках. При збільшенні тривалості процесу маса кадмію зростає значно в інтервалі від 6 до 12 хв. Максимального вмісту і приросту маси кадмію одержано з використанням 0,1М і 0,2М натрій селеносульфїту.

Для розрахунку товщин одержаних покриттів було виведено формулу

$$d = \frac{C(Cd^{2+}) \cdot V_{np} \cdot 10}{\rho(CdSe) \cdot S} \cdot f \quad [1],$$

де  $C(Cd^{2+})$  – концентрація  $Cd^{2+}$  у пробі,  $мг/дм^3$ ;  $V_{np}$  – об'єм досліджуваної проби,  $см^3$ ;  $\rho$  – густина  $CdSe$ ,  $\rho(CdSe)=5,81 г/см^3$ ;  $S$  – площа осадження,  $см^2$ ;  $f$  – фактор перерахунку, який чисельно дорівнює  $f = \frac{M(CdSe)}{M(Cd)} = 1,7024$ .

Проведено дослідження з оптимізації вихідної концентрації кадмій-вмісної солі. Робочі розчини готували з 0,1М розчину натрій селеносульфїту, концентрацію кадмій хлориду змінювали від 0,005М до 0,05М. Температура процесу становила 70 °С, а тривалість осадження 12 хв згідно з рис. 1. Використовуючи [1] розраховані товщини плівок без врахування шорсткуватості поверхні. Отримані дані наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Значення товщин плівок CdSe від концентрації кадмій хлориду**

C (CdCl <sub>2</sub> ), М	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
d, нм	16,84	36,53	59,30	63,48	84,03	96,16

Із збільшенням вихідної концентрації кадмій ацетату товщина плівок зростає. Щоправда, з використанням 0,005М розчину утворені покриття не є суцільними. Максимальний приріст товщини покриттів CdSe спостерігається з використанням 0,01–0,02М розчинів кадмій-вмісної солі. У разі застосування концентрованіших розчинів товщина плівки змінюється незначно.

Для оцінювання правильності вибору параметрів використовують показник – ступінь конверсії кадмію з вихідного розчину. В роботі розраховані значення конверсії від часу і

температури процесу осадження (рис. 2) показали, що максимальне перетворення кадмію в межах 6 % мас. спостерігається при часі осадження від 5 хв до 7 хв і температурі 70 °С. Із збільшенням тривалості процесу ступінь конверсії практично не змінюється.

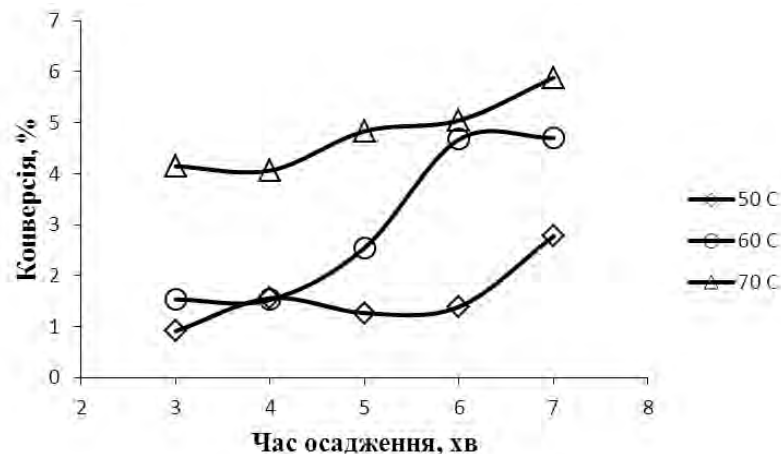


Рис. 2. Залежність ступеня конверсії від часу і температури осадження.

Низькі значення показника конверсії можна пояснити механізмом осадження тонких плівок CdSe. У разі змішування натрій селеносульфїту і кадмій хлориду утворюється Cd(OH)<sub>2</sub>, який перешкоджає осадженню кадмію на поверхню підкладки. За температур, вищих за 70 °С та тривалості процесу понад 8 хв малі кількості розчину, а при використанні нижчих температур тривалість процесу значно збільшується. При застосуванні пошарового осадження ступінь конверсії не змінюється.

### Висновки

У результаті проведених досліджень показано можливість використання методу інверсійної вольтамперометрії для контролю процесу ХПО тонких плівок CdSe з водних розчинів кадмій хлориду, встановлено залежності структури плівок від умов осадження, досліджено вплив параметрів на властивості напівпровідникових покриттів. На основі даних про вміст кадмію у плівках CdSe розраховано ступінь конверсії кадмію і товщину плівок без врахування шорсткуватості, що дало змогу визначити оптимальні умови ХПО тонких плівок CdSe та оптимізувати параметри одержання тонких суцільних плівок.

- Gopakumar N., Anjana P. S., Vidyadharan P. K. Pillai. *Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications* / *J Mater Sci* (2010) 45. Vidyadharan p. 6653–6656.
- B. V. Jadhav, P. P. Hankare, S. D. Delekar. *Investigation of structural, electrical and optical properties of nickel substituted CdSe thin films* / *J Mater Sci: Mater Electron* (2011) 22. – p. 1433–1442.
- Kangkan Sarmah, Ranjan Sarma. *Mobility activation in thermally deposited CdSe thin films*. / *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 32, No. 4, August 2009. – p. 369–373.
- A. H. Eid, S. Mahmoud. *Chemical deposition in CdSe thin films using cadmium triethanolamine complex* / *Journal Of Materials Science Letters* 11 (1992). – p. 937–940.
- Anubhav Khandelwal, Debdeep Jena, James W. Grebinski, Katherine Leigh Hull, Masaru K. Kuno. *Ultrathin CdSe Nanowire Field-Effect Transistors*. / *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 35, No. 1, 2006. – p. 170–172.
- R S Singh, S Bhushan. *Structural and optical properties of chemically deposited Cd(S–Se) : CdCl<sub>2</sub>, Sm films*. / *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 32, No. 2, April 2009. – p. 125–133.
- 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)*.
- ГОСТ 26929-86 *Сировина і харчові продукти. Підготовка проб. Мінералізація для визначення токсичних елементів*.
- ГОСТ 26933-86 *"Сировина і харчові продукти. Метод визначення кадмію"*.
- ГОСТ 4212-76 *"Реактиви. Методика приготування розчинів для колориметричного, нефелометричного і інших видів аналізів"*.
- Швец В.А., Спасивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н. *Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением* / *Российские нанотехнологии*, 2009. – Т.4, № 3–4. – С. 72–84.
- Гумінілович Р., Шаповал П., Ятчишин Й., Кусьнеж В. *Визначення товщини напівпровідникових тонких плівок CdS методом інверсійної вольтамперометрії* / *Chemistry & chemical technology 2011 (CCT-2011)*, 24–26 November 2011, Lviv, Ukraine. – p. 188–189.