

П. Й. Шаповал, М. А. Созанський, Й. Й. Ятчишин
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра аналітичної хімії

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ЦИНК СУЛЬФІДУ (ZNS), ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЧА НАТРІЙ ГІДРОКСИДУ

© Шаповал П.Й., Созанський М. А., Ятчишин Й. Й., 2015

Методом хімічного осадження з ванн (ХОВ) синтезовано тонкі плівки ZnS на скляних підкладках. Як комплексоутворювач використано натрій гідроксид. Досліджено структуру, морфологію поверхні, оптичні, електричні властивості отриманих плівок. За допомогою методу інверсійної вольтамперометрії встановлено вплив концентрації натрій гідроксиду на масу цинку в плівках ZnS. Отримані результати мають добру сходимість з результатами профілометричних вимірювань. Показано характер упаковки і зміну розмірів зерен на поверхні плівок ZnS при різних кількостях комплексоутворювача.

Ключові слова - цинк сульфід, плівка, хімічне осадження, морфологія поверхні.

ZnS thin films on glass substrates were obtained by chemical bath deposition (CBD) method. Sodium hydroxide has been taken as a complexing agent. The crystal structure, surface morphology, optical, electrical properties of obtained ZnS films were studied. The effect of sodium hydroxide concentration on the mass of zinc in ZnS films was studied by the stripping voltamperometry. The obtained results are well converged with results of profilometric measurements. The character of packaging and changing the size of grains on the surface of ZnS films at various quantities of complexing agent was shown.

Keywords - zinc sulfide, film, chemical deposition, surface morphology.

Вступ. Осадження тонких плівок халькогенідів металів хімічними методами сьогодні привертає значну увагу, оскільки вони є відносно недорогими, простими і зручними для великої площі нанесення. Плівки цинк сульфід (ZnS) особливо важливі для заміни шкідливого кадмій сульфід (CdS), який використовують буферним шаром в оптичних електронних пристроях, сонячних елементах. Спосіб ХОВ є особливий тим, що не вимагає використання високих температур, складного обладнання, вакуумування системи та інших дорогих пристроїв. Вихідні реагенти зазвичай доступні і дешеві. Методом ХОВ, з відповідною конструкцією ванни, плівку можна наносити на велику кількість підкладок за одне осадження. Будь-яка нерозчинна поверхня, до якої розчин має вільний доступ, буде придатною для осадження підкладкою. Параметри синтезу легко контролювати, а тому можна отримати кращу орієнтацію і поліпшену структуру зерна.

Експериментальна частина. Для синтезу плівок ZnS використано робочий розчин, який був приготовлений змішуванням 1 М розчину цинк хлориду ($ZnCl_2$); насиченого розчину натрій гідроксиду (NaOH) як комплексоутворювача; 1 М розчину тіосечовини ($(NH_2)_2CS$) і дистильованої води. Робочий розчин наливали у ванни, в які занурювали попередньо очищені хромовою сумішшю скляні підкладки площею $3,24 \text{ cm}^2$. Осадження проводили протягом 40 хв при температурі $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Молярні співвідношення компонентів у розчині – солі цинку, натрій гідроксиду, тіосечовини – становили, відповідно, 1 : 40 - 240 : 4. Залежно від складу робочих розчинів значення рН змінювалося в межах 11,4 – 12,2. Після закінчення синтезу підкладки виймали з ванни, змивали залишки відпрацьованого робочого розчину з поверхні підкладок дистильованою водою і сушили на повітрі.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від досліджуваних зразків отримано на дифрактометрі ДРОН-3.0 (CuK α випромінювання). Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів та розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз проводили за допомогою програми PowderCell [1].

Дослідження оптичних властивостей плівок цинк сульфідів проводили на спектрофотометрі Lambda 25 (Perkin-Elmer). Дослідження морфології поверхні плівок ZnS проводили на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И з системою мікроаналізу. Сигнал для порівняння проходив через ідентичні з досліджуваними плівками скляні підкладки. Тривимірні дослідження морфології поверхні плівок ZnS проведено за допомогою атомно-силового скануючого зондового мікроскопа (ACM) Solver P47 PRO (NT-MDT, Росія) напівконтактним і контактним методами (частота сканування 1 Гц), з використанням кремнієвого зонду типу NSG 10 A (радіус кривизни вістря 10 нм). Всі дослідження проводилися на повітрі. Обробка експериментальних даних і розрахунок параметрів морфології поверхні проводили за допомогою програмного пакета Image Analysis 2 (NT-MDT).

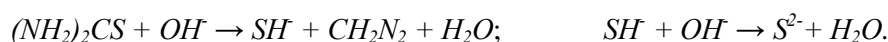
Для дослідження вмісту цинку в плівках використано метод інверсійної вольтамперометрії (аналізатор “Томьаналит”, Росія). Для цього плівки ZnS розчиняли в точному об’ємі 0,1 М розчину хлоридної кислоти і методом добавок визначали концентрацію іонів Zn²⁺ за допомогою прикладної програми TAlab 3.6. Товщину плівок вимірювали на профілометрі DEKТАК ІІА (SLOAN).

Результати досліджень та їх аналіз. Процес осадження цинку сульфідів з розчину у лужному середовищі можна подати такими реакціями:

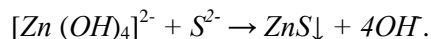
1) утворення комплексу тетрагідроксоцинкату в надлишку натрій гідроксиду [2]:



2) гідроліз тіосечовини в лужному середовищі з утворенням йонів S²⁻ [3, 4]:



3) руйнування тетрагідроксоцинкату йонами S²⁻ [5] з утворенням нерозчинного цинк сульфідів у вигляді плівки:



Синтезовані плівки ZnS на поверхні скляних підкладок мають білий колір, характерний для сполуки ZnS, а також добру адгезію до скляної підкладки.

Проведеним рентгенофазовим аналізом зразка визначено фазу сполуки ZnS у плівці в кубічній модифікації (сфалерит) без будь-яких значних видимих домішок інших фаз. (рис. 1).

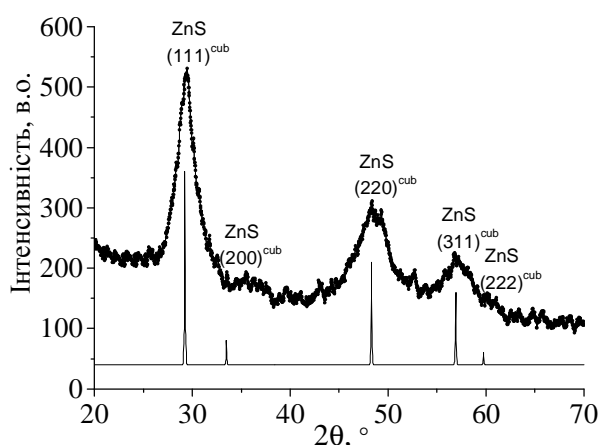


Рис. 1. Експериментальний профіль дифрактограми плівки ZnS, отриманої з використанням комплексоутворювача натрій гідроксиду і її порівняння з лініями теоретичної дифрактограми ZnS.

Досліджено оптичний спектр світлопропускання $T(\lambda)$ плівок ZnS для довжин хвиль від 250 до 700 нм (рис. 2). При довжинах хвиль, більших за 300 нм, видно стрімке зростання

світлопропускання. Із залежності поглинання плівок ZnS в координатах $(\alpha \cdot hv)^2, hv$, встановлено наявність краю фундаментального поглинання, локалізованого в області 3,62 eV для плівок ZnS, що відповідає літературним даним для цинк сульфїду [6, 7].

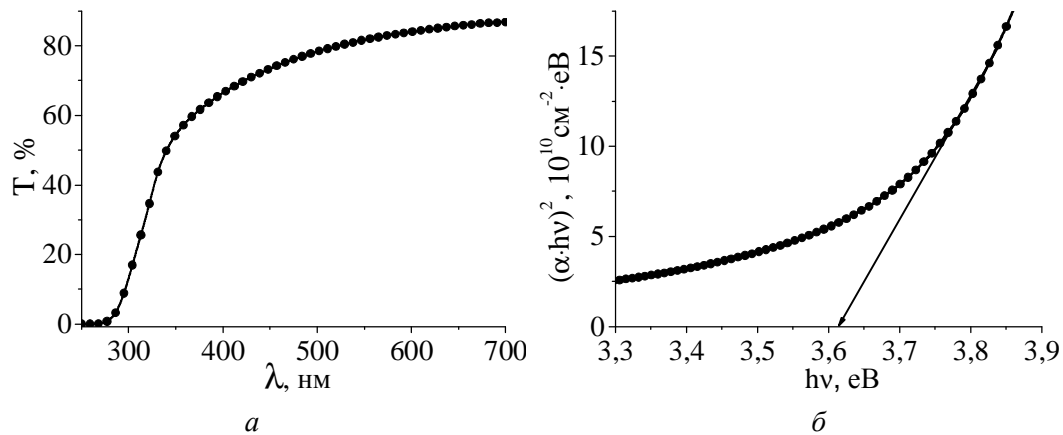


Рис. 2. Спектр світлопропускання $T(\lambda)$ (а), та залежність поглинання в координатах $(\alpha \cdot hv)^2, hv$ (б) плівок ZnS отриманих методом ХОВ з використанням натрій гідроксиду

З мікрофотографій поверхні плівок ZnS (рис. 3, 4). видно, що при використанні натрій гідроксиду як комплексоутворювача утворюються суцільні плівки. При використанні вихідних розчинів з меншою концентрацією NaOH (0,4–0,8 М) осаджуються однорідні, суцільні, гладкі плівки з малою кількістю менших за розміром частинок на поверхні (рис. 3, а). При збільшенні концентрації комплексоутворювача від 1,6 М до 2,4 М утворюються плівки ZnS, розміри частинок на поверхні яких зростають разом із збільшенням концентрації NaOH (рис. 3 б-в, 4).

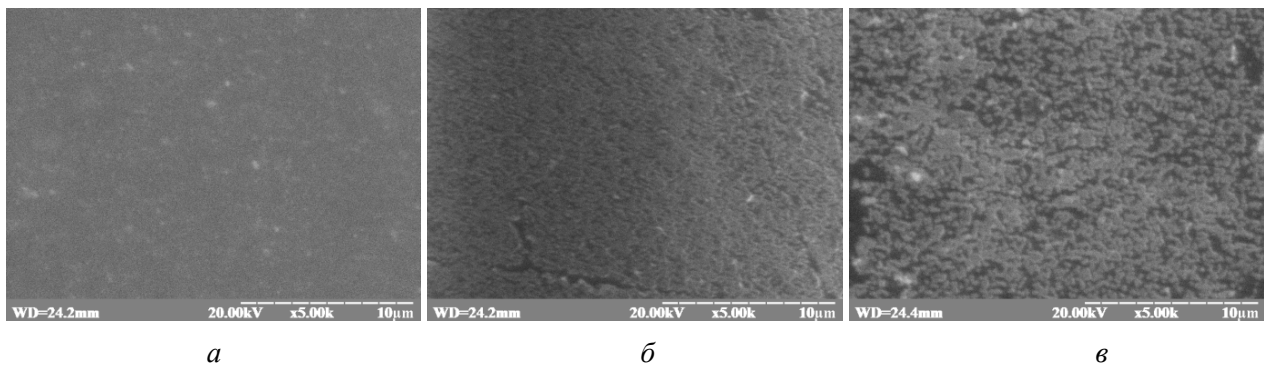


Рис. 3. Морфологія поверхні плівок ZnS, осадженими з різними молярними концентраціями NaOH. (а – 0,4 М, б – 1,6 М, в – 2,4 М)

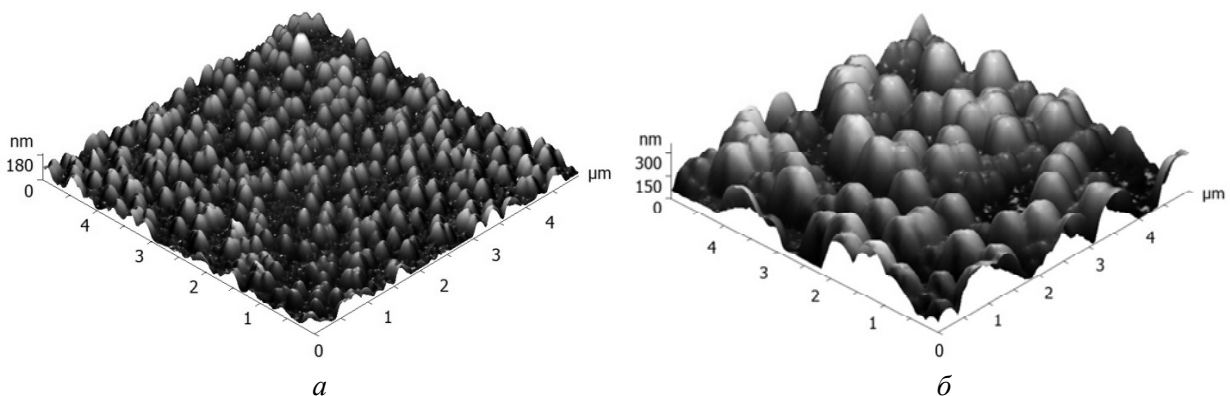


Рис. 4. Тривимірні АСМ зображення поверхні плівок ZnS, осадженими з різними молярними концентраціями NaOH. (а – 1,6 М, б – 2,4 М)

З наведених гістограм плівок ZnS (рис. 5) видно, що вони упаковані зернами різних розмірів. При концентрації NaOH 1,6 М у плівках міститься найбільша кількість зерен, що мають розмір 20–50 нм із включенням зерен, розмір яких може досягати 130 нм.

При збільшенні концентрації NaOH до 2,4 М зростає полідисперсність плівок за розмірами зерен на їх поверхні. Найбільшою є кількість частинок, розміри яких знаходяться в межах 20–40 нм, проте їх є значно менше, ніж при використанні NaOH меншої концентрації. З іншого боку, зростає кількість зерен, розміри яких змінюються в межах від 70 до 300 нм. Це означає, що плівки ZnS, синтезовані, $C(\text{NaOH}) \leq 1,6 \text{ М}$ мають щільнішу упаковку, а отже, гладкішу поверхню, а при $C(\text{NaOH}) > 1,6 \text{ М}$ – велику кількість пустот, що зумовлює рихлість поверхні, меншу адгезію до поверхні підкладки.

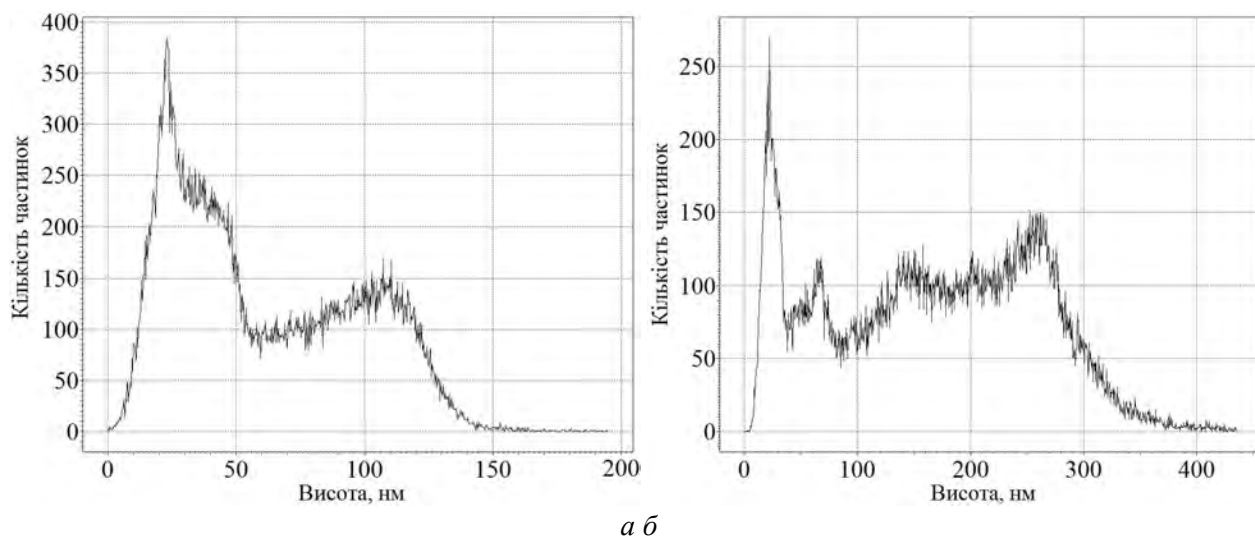


Рис. 5. Гістограми розподілу висоти кристалічних зерен над поверхнею плівок ZnS, осадженими з різними молярними концентраціями NaOH. (а – 1,6 М, б – 2,4 М).

Результати мікроаналізу плівок ZnS (рис. 6) підтверджують дані рентгенофазового аналізу. Атомне співвідношення Zn:S у плівках ZnS при концентраціях NaOH 0,8 - 2,0 М є близьким до стехіометричного. При мінімальній та максимальній концентрації NaOH (0,4 та 2,4 М) спостерігається помітний надлишок атомів сульфору в плівках ZnS.

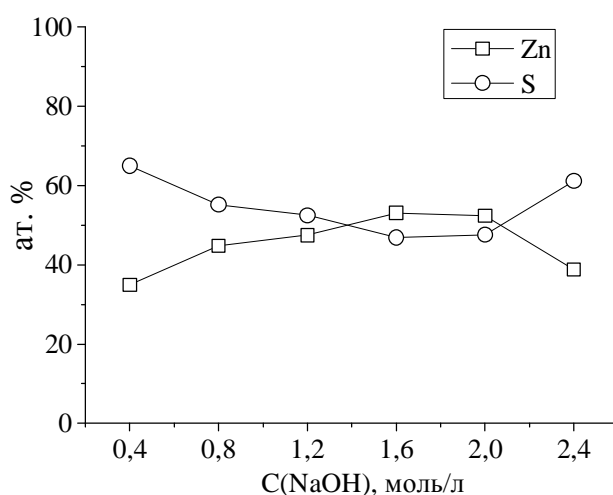


Рис. 6. Залежність атомного складу цинку і сульфору в плівках від концентрації комплексоутворювача NaOH

Дослідження маси цинку в плівках та їх середньої товщини (рис. 7) вказують на практично лінійне зростання цих значень із збільшенням концентрації натрій гідроксиду від 0,4 до 2,0 М.

Подальше збільшення концентрації NaOH приводить до зменшення вмісту цинку і середньої товщини плівок. Таке зменшення пояснюється значною неоднорідністю плівок через нещільну упаковку поверхні зернами великих розмірів, утворення яких зумовлене збільшенням густини робочого розчину.

Зіставлення результатів вмісту йонів цинку та середньої товщини показує їх однаковий характер при різних концентраціях комплексоутворювача, що підтверджує однорідність та суцільність плівок.

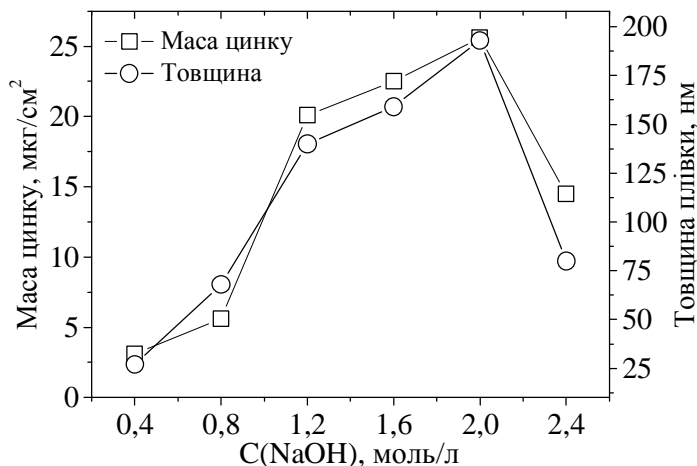


Рис. 7. Залежність зміни маси цинку на одиницю площі в плівках і зміни товщини плівок від концентрації комплексоутворювача NaOH

Висновки

Методом ХОВ з водного розчину цинк хлориду синтезовано плівки ZnS, використовуючи натрій гідроксид як комплексоутворювач. Досліджено вплив концентрації NaOH на фазовий склад, морфологію поверхні, оптичні властивості і товщину плівок ZnS. Проведеними дослідженнями показано, що отримані плівки складаються зі сполуки ZnS, є кристалічними з структурою сфалериту. Встановлено однаковий характер зміни товщини синтезованих плівок і маси цинку на одиницю площі підкладки, що дає змогу контролювати процес осадження плівок ZnS за результатами вимірювань маси цинку методом інверсійної вольтамперометрії. Синтезовані в роботі плівки ZnS за своїми фізичними параметрами відповідають вимогам для застосування у тонкоплівкових фотоперетворювачах сонячної енергії і оптичних елементах електронних пристроїв.

1. Kraus W. PowderCell for Windows (version 2.4) / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000.
2. Лудин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лудин, В. А. Молочко, Л.Л. Андреева: Учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
3. Ben Nasr T. Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition / T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, R. Bennaceur // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 500. – P. 4–8.
4. Hodes G. Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films / G. Hodes. – Marcel Dekker, Inc., New York, 2005. – 381 p.
5. Pawar S. M. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metaloxide thin films / S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim, Oh-Shim Joo, C. D. Lokhande // Current Applied Physics. – 2011. – Vol. 11. – P. 117–161.
6. Sofronov D. S. Effect of Precipitation Conditions on the Particle Size and Optical Properties of ZnS / D. S. Sofronova, N. N. Kamneva, K. A. Katrunov, A.V. Bulgakova, V. N. Baumer, O. M. Vovk, V. A. Chebanov // Inorganic Materials. – 2014. – Vol. 50, № 7. – P. 651–655.
7. Sadekar H. K. Growth, structural, optical and electrical study of ZnS thin films deposited by solution growth technique (SGT) / H. K. Sadekar, N. G. Deshpande, Y. G. Gudage, A. Ghosh, S. Chavhan, S. Gosavi, R. Sharma // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 453. – P. 519–524.