

8. M. Arshadi, M. Ghiaci, A. Rahmadian, H. Ghaziaskar, A. Gil Oxidation of ethylbenzene to acetophenone by a Mn catalyst supported on a modified nanosized $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mixed-oxide in supercritical carbon dioxide. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 119–120 (2012), 81–90 9. Xiao Gang Li, Jing Wang, Ren He Selective oxidation of ethylbenzene catalyzed by fluorinated metalloporphyrins with molecular oxygen // *Chinese Chemical Letters*, 18, Issue 9 (2007), 1053–1056 10. Ahmadreza Esmaeilbeig, Hamidreza Samouei, Sedigheh Abedanzadeh, Zahra Amirghofran Synthesis, characterization and antitumor activity study of some cyclometalated organoplatinum(II) complexes containing aromatic N-donor ligands. // *Journal of Organometallic Chemistry*, 696, Issue 20 (2011), 3135–3142.

УДК 539.232

М. А. Созанський, П. Й. Шаповал, Р. Т. Чайківська,
В. Є. Стаднік, Й. Й. Ятчишин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії

ГІДРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛІВОК ЦИНКУ СЕЛЕНІДУ (ZnSe) В ПРИСУТНОСТІ НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ ТА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ

© Созанський М. А., Шаповал П. Й., Чайківська Р. Т., Стаднік В. Є., Ятчишин Й. Й., 2016

Тонкі плівки цинку селеніду (ZnSe) синтезовано з водного розчину натрію гідроксиду на скляних підкладках. Методом інверсійної вольтамперометрії встановлено вплив концентрації вихідної цинк-вмісної солі, комплексуючого реагенту натрію гідроксиду, іонів Селену та гідразину гідрату на масу Цинку в плівках ZnSe за різної тривалості і температури осадження. На основі отриманих даних оптимізовано умови синтезу тонких плівок цинку селеніду. Досліджено структуру, оптичні властивості, морфологію поверхні, атомний склад, товщину отриманих плівок ZnSe.

Ключові слова: цинку селенід, плівка, хімічне осадження, морфологія поверхні, інверсійна вольтамперометрія.

M. A. Sozanskyi, P. Y. Shapoval, R. T. Chaykivska, V. E. Stadnik, Y. Y. Yatchyshyn

HYDROCHEMICAL SYNTHESIS OF ZINC SELENIDE (ZnSe) THIN FILMS AT THE PRESENCE OF SODIUM HYDROXIDE AND THEIR PROPERTIES

© Sozanskyi M. A., Shapoval P. Y., Chaykivska R. T., Stadnik V. E., Yatchyshyn Y. Y., 2016

Zinc selenide (ZnSe) thin films were synthesized on glass substrates from an aqueous solution of sodium hydroxide. The concentration effect of zinc-containing salt, complexing agent of sodium hydroxide, selenium and hydrazine hydrate on the zinc mass in ZnSe films was set at various deposition time and temperature by the stripping voltammetry method. The synthesis conditions of zinc selenide thin films were optimised. The crystal structure, optical properties, surface morphology, atomic composition, thickness of obtained ZnSe films were studied.

Key words: zinc selenide, film, chemical deposition, surface morphology, stripping voltammetry.

Постановка проблеми. Цинку селенід (ZnSe) є важливим II–IV напівпровідником з шириною забороненої зони 2,68 eV. Він має перспективи застосування у виготовленні світловипромінюючих лазерних діодів, оптичних детекторів, недорогих сонячних батарей та інших оптоелектронних

пристроїв [1]. Через велику ширину забороненої зони його можна використати як заміну для матеріалів з кадмію сульфідом (CdS) у фотоелектричних елементах [1, 2].

Плівки ZnSe було отримано багатьма різними методами. Всі ці методи, окрім своїх переваг, мають низку недоліків, серед основних – технологічна складність і, відповідно, висока вартість або наявність домішок, нестехіометричний склад плівок. Одним з найперспективніших способів одержання плівок є гідрохімічний синтез або хімічне осадження [3]. Ця технологія отримання напівпровідникових плівок полягає в зануренні підкладки у нагрітий розчин, який містить іони металу та халькогеніду в лужному середовищі. Цей метод ідеально підходить для виготовлення тонких плівок на великих площах, бо є технологічно простим і дешевим (не вимагає використання вакууму, матеріало- та енергозатратного обладнання, високих температур), що є однією із основних вимог для створення сонячних елементів масового використання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для керованого синтезу тонких плівок ZnSe необхідно виробити загальні умови, що мають пов'язати параметри осадження з властивостями плівок. Для успішного вирішення поставленої проблеми необхідне застосування найсучасніших експериментальних методів дослідження складу, структури, морфології поверхні, які визначатимуть експлуатаційні характеристики тонких плівок ZnSe.

У літературі є відомості про дослідження тонких плівок цинку сульфідом, кадмію сульфідом та кадмію селенідом з використанням методу інверсійної вольтамперометрії [4–6]. Було показано, що інверсійну вольтамперометрію можна використати для вимірювання маси металу в плівках ZnS, CdS і CdSe для встановлення оптимальних умов їх синтезу. Аналогічно на аналізаторах, що працюють за принципом інверсійної вольтамперометрії, можна вимірювати масу Цинку в плівках ZnSe, отриманих за різних умов. Порівняння отриманих даних із результатами інших досліджень повинно привести до виявлення оптимальних параметрів синтезу тонких плівок ZnSe та зменшення кількості вихідних матеріалів і відходів.

Мета роботи. Синтез тонких плівок цинку селеніду з водного розчину натрію гідроксиду. Встановлення оптимальних умов синтезу за вмістом Цинку в плівках ZnSe методом інверсійної вольтамперометрії. Дослідження структури, морфології поверхні, товщини та оптичних властивостей отриманих плівок.

Експериментальна частина. Для синтезу плівок ZnSe використано робочий розчин, який був приготовлений змішуванням розчину цинку хлориду ($ZnCl_2$); насиченого розчину натрію гідроксиду (NaOH) як комплекуючого реагента і регулятора pH; розчину гідразину гідрату ($N_2H_4 \cdot H_2O$); Селену (Se) і дистильованої води. Робочий розчин наливали у ванни, в які занурювали попередньо очищені хромовою сумішшю скляні підкладки площею $3,24 \text{ cm}^2$.

Для проведення дослідження з оптимізації вихідної концентрації цинк-вмісної солі для плівок ZnSe готували робочі розчини з 5,0 М натрію гідроксиду, 0,1 М Селену, 0,15 М гідразину гідрату. Концентрацію цинку хлориду змінювали від 0,02 до 0,10 М. Температура процесу становила $80 \text{ }^\circ\text{C}$, тривалість осадження – 40 хв.

Для проведення дослідження з оптимізації вихідної концентрації натрію гідроксиду для плівок ZnSe готували робочі розчини з 0,08 М цинку хлориду, 0,1 М Селену, 0,15 М гідразину гідрату. Концентрацію натрію гідроксиду змінювали від 2,0 до 7,0 М. Температура процесу становила $80 \text{ }^\circ\text{C}$, тривалість осадження – 40 хв.

Для проведення дослідження з оптимізації концентрації іонів Селену для плівок ZnSe готували робочі розчини з 0,08 М цинку хлориду, 5,0 М натрію гідроксиду, 0,15 М гідразину гідрату. Концентрацію іонів Селену змінювали від 0,02 до 0,12 М. Температура процесу становила $80 \text{ }^\circ\text{C}$, тривалість осадження – 40 хв.

Для проведення дослідження з оптимізації вихідної концентрації гідразину гідрату для плівок ZnSe готували робочі розчини з 0,08 М цинку хлориду, 5,0 М натрію гідроксиду, 0,1 М Селену. Концентрацію гідразину гідрату змінювали від 0,05 до 0,20 М. Температура процесу становила $80 \text{ }^\circ\text{C}$, тривалість осадження – 40 хв.

Для проведення дослідження з оптимізації тривалості осадження плівок ZnSe готували робочі розчини з 0,08 М цинку хлориду, 5,0 М натрію гідроксиду, 0,1 М Селену, 0,15 М гідразину гідрату. Температура процесу становила 80 °С, тривалість осадження змінювали від 10 до 60 хв.

Для проведення дослідження з оптимізації температури осадження плівок ZnSe готували робочі розчини з 0,08 М цинку хлориду, 5,0 М натрію гідроксиду, 0,1 М Селену, 0,15 М гідразину гідрату. Тривалість осадження – 40 хв. Температуру процесу змінювали від 50 до 90 °С.

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 [7].

Для дослідження вмісту Цинку в плівках використано метод інверсійної вольтамперометрії (аналізатор “АКВ-07 МК”, Росія). Для цього зразки плівок цинку селеніду розчинили в фіксованому об’ємі 0,2 М розчину хлоридної кислоти і методом добавок визначали концентрацію іонів Zn²⁺. Отримані результати обробляли за допомогою прикладної програми Polar 4.1.

Оптичні властивості плівок цинку селеніду досліджували на спектрофотометрі Lambda 25 (Perkin-Elmer). Сигнал для порівняння проходив через ідентичні з досліджуваними плівками скляні підкладки. Морфологію поверхні зразків плівок ZnSe досліджували за допомогою растрового мікроскопа РЕМ-106И із системою мікроаналізу. Тривимірні дослідження морфології поверхні зразків плівок ZnSe проводили за допомогою атомно-силового (АСМ) сканувального зондового мікроскопа Solver P47 PRO (NT-MDT). АСМ дослідження проводили напівконтактним і контактним методами з частотою сканування 1 Гц, з використанням кремнієвого зонду типу NSG 10 А з радіусом кривизни вістря 10 нм. Всі дослідження проводили на повітрі. Обробляли експериментальні дані і розраховували параметри морфології поверхні за допомогою програмного пакета Image Analysis 2 (NT-MDT). Товщину плівок вимірювали на профілометрі DEKTAK ІА (SLOAN).

Результати досліджень та їх обговорення. Процес осадження плівок ZnSe можна подати такими реакціями:

1) утворення комплексу тетрагідроксоцинкату в надлишку натрію гідроксиду [8]:

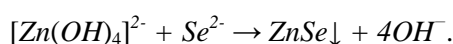


2) розчинення Селену в лужному середовищі з гідразин гідратом, з утворенням іонів Se²⁻ [9]:



У літературі для синтезу метал-селенідних плівок як селенізуючого реагента в робочому розчині рекомендують використовувати селеносечовину або натрій селеносульфат [10–12]. Ці реактиви є нестійкими, процес їх виготовлення енергозатратний. Перевагою нашого синтезу є те, що іони Se²⁻ генеруються з Селену в лужному розчині в присутності гідразину гідрату. Це є доброю альтернативою, коли відсутні інші способи селенізації;

3) руйнування комплексу тетрагідроксоцинкату іонами халькогеніду з утворенням нерозчинного цинку селеніду у вигляді плівки [3]:



Синтезовані плівки ZnSe на поверхні скляних підкладок мають жовто-оранжевий колір, характерний для сполуки ZnSe, а також добру адгезію до скляної підкладки.

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

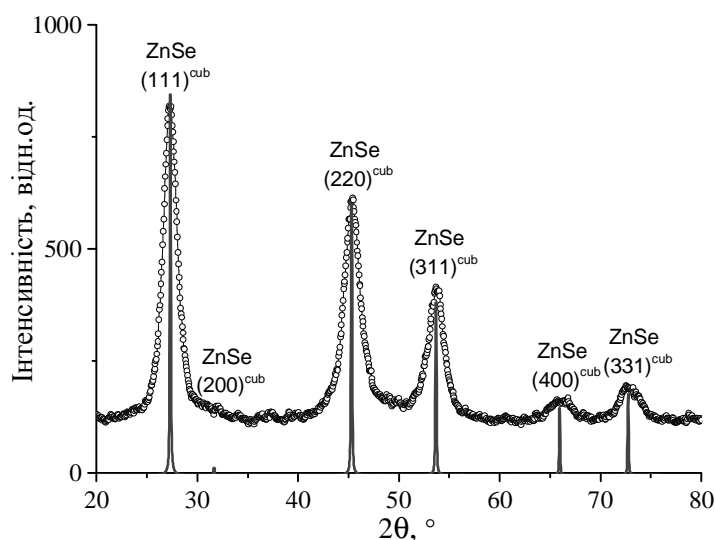


Рис. 1. Експериментальний профіль дифрактограми плівки ZnSe, отриманої методом хімічного осадження з водного розчину натрію гідроксиду та її порівняння з лініями теоретичної дифрактограми ZnSe

Проведеним інверсійно-вольтамперометричним аналізом визначено залежність маси Цинку від умов синтезу. Результати досліджень подано на рис. 2.

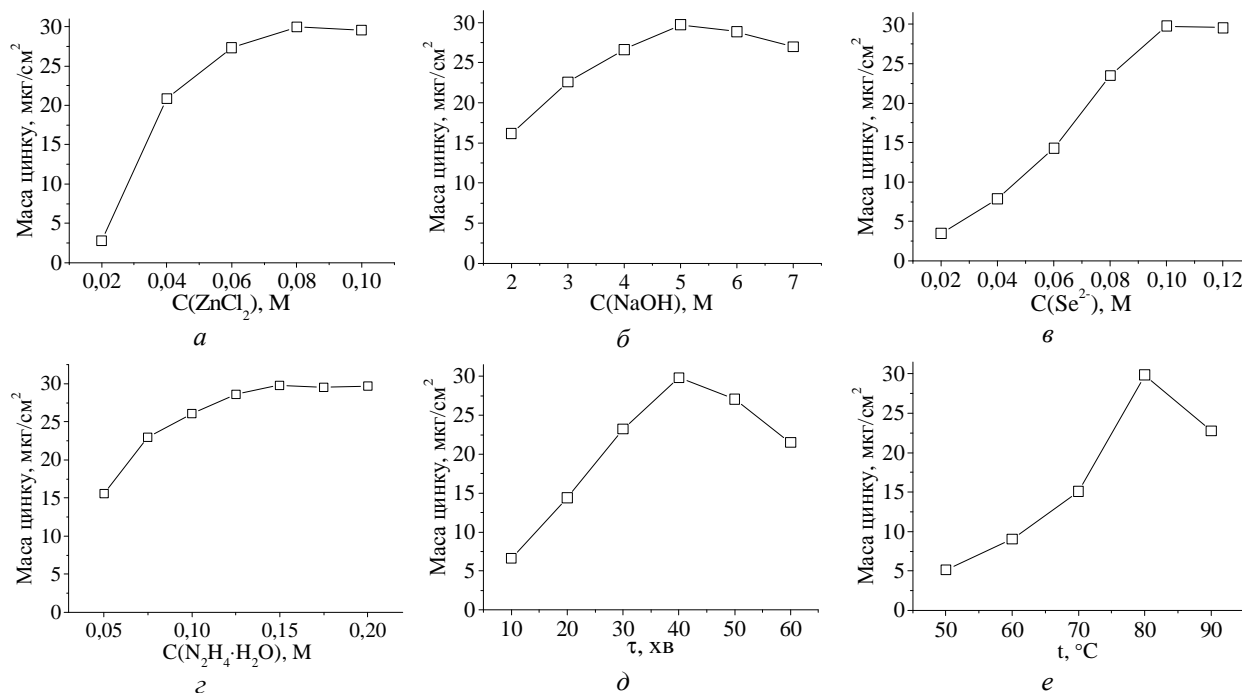


Рис. 2. Залежність зміни маси Цинку на одиницю площі в плівках ZnSe, від: а – концентрації вихідної цинк-вмісної солі, б – натрію гідроксиду, в – іонів Селену, г – гідразину гідрату, д – тривалості осадження, е – температури синтезу

З отриманих даних (рис. 2, а) видно, що зі збільшенням концентрації солі Цинку маса Цинку в плівках ZnSe зростає. За концентрації ZnCl₂ у робочому розчині понад 0,08 М маса Цинку практично не змінюється. Тому оптимальне значення концентрації солі Цинку становить 0,08 М.

Зміна маси цинку в плівках ZnSe, осаджених з NaOH (рис. 2б) вказує на практично лінійне зростання цих значень у разі збільшення концентрації натрію гідроксиду від 2,0 до 5,0 М. Із подальшим збільшенням концентрації NaOH зменшується вміст Цинку. Таке зменшення, аналогічно випадку плівок ZnS, синтезованих з NaOH [13], пояснюється збільшенням неоднорідності та нещільності упаковки поверхні плівок зернами великих розмірів та значною густиною робочого розчину. Тому оптимальне значення концентрації NaOH – 5,0 М.

Збільшення концентрації іонів Селену (рис. 2, в) у межах 0,02–0,10 М призводить до практично лінійного зростання маси цинку в плівках ZnSe. Подальше зростання концентрації іонів Se^{2-} в робочому розчині від 0,10 М не спричиняє збільшення маси цинку, а приводить до зайвої витрати реагенту. Тому оптимальне значення концентрації іонів Селену – 0,10 М.

Зі збільшенням концентрації гідрозину гідрату (рис. 2, г) в межах 0,05 – 0,15 М маса Цинку в плівках ZnSe лінійно зростає. Подальше зростання концентрації $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ в робочому розчині від 0,15 М призводить не до збільшення маси Цинку, а до зайвої витрати реагенту. Тому оптимальне значення концентрації гідрозину гідрату становить 0,15 М.

Зі збільшенням часу осадження (рис. 2, д) маса Цинку в плівках ZnSe в інтервалі часу 10–40 хв зростає лінійно, а впродовж 50–60 хв відбувається зменшення маси Цинку, внаслідок часткового руйнування верхньої частини (шару) плівок через велику їх товщину і вимивання частинок ZnSe в об'єм робочого розчину. Тому як оптимальне значення тривалості осадження взято 40 хв.

Із зміною температури синтезу (рис. 2, е) від 50 до 80 °С маса Цинку в плівках ZnSe зростає лінійно. Після 80 °С товщина плівок стає меншою, що пояснюється швидшою виснаженістю робочого розчину та значним утворенням у вигляді осаду сполуки ZnSe. Тому оптимальне значення температури становить 80 °С.

Отже, оптимізованими умовами синтезу для плівок ZnSe є молярні співвідношення солі Цинку, натрію гідроксиду, іонів Селену, гідрозину гідрату в робочому розчині – 0,08 : 5,0 : 0,10 : 0,15, відповідно, час осадження – 40 хв, температура – 80 °С.

Досліджено оптичний спектр світлопропускання $T(\lambda)$ плівки ZnSe, отриманої в оптимізованих умовах, для довжин хвиль від 200 до 1100 нм (рис. 3). За довжин хвиль, більших за 400 нм, видно стрімке зростання світлопропускання. За залежністю поглинання плівок ZnS в координатах $(\alpha \cdot hv)^2$, hv встановлено наявність краю фундаментального поглинання, локалізованого в області 2,58 eV для плівок ZnSe, що відповідає літературним даним для плівок цинку селеніду, осаджених хімічними методами [14, 15].

З мікрофотографії поверхні плівки ZnSe (рис. 4) видно, що в оптимізованих умовах утворюються однорідні покриття. На поверхні видно сферичні частинки. Схожу морфологію поверхні ми спостерігали раніше для плівок цинку сульфідів, осаджених з таким самим комплексуючим реагентом (NaOH) [13]. Мікроаналіз плівки ZnSe показав, що атомне співвідношення Цинку до Селену становить 1,00 : 1,06, що означає близький до стехіометричного атомний склад з незначним надлишком атомів Селену.

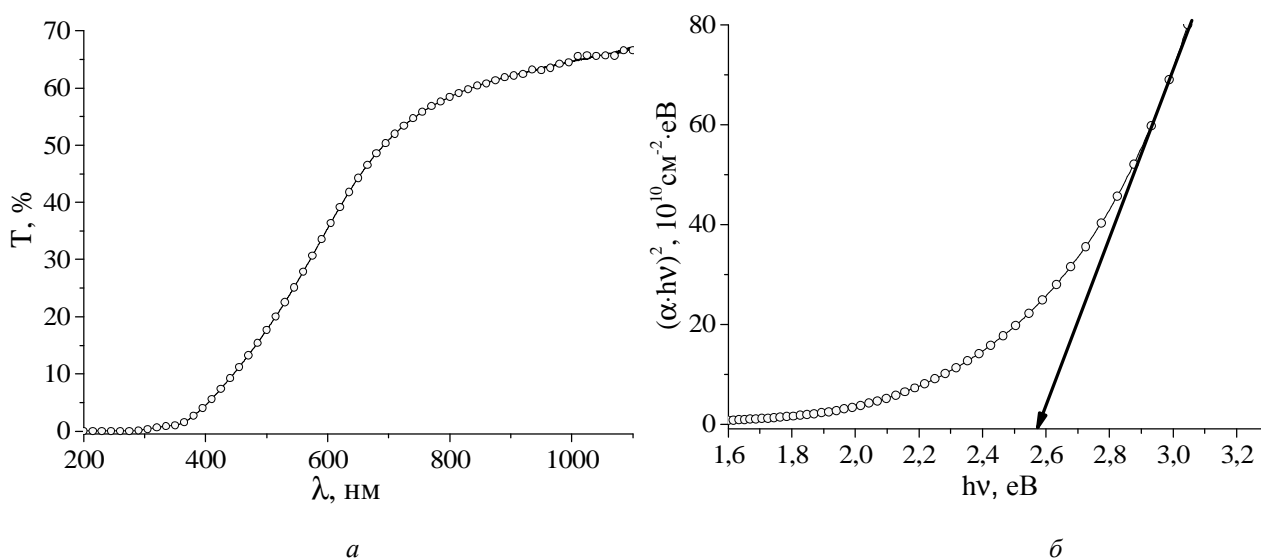


Рис. 3. Спектр світлопропускання $T(\lambda)$ (а), та залежність поглинання в координатах $(\alpha \cdot hv)^2$, hv (б) плівок ZnSe, отриманих методом хімічного осадження з використанням натрію гідроксиду

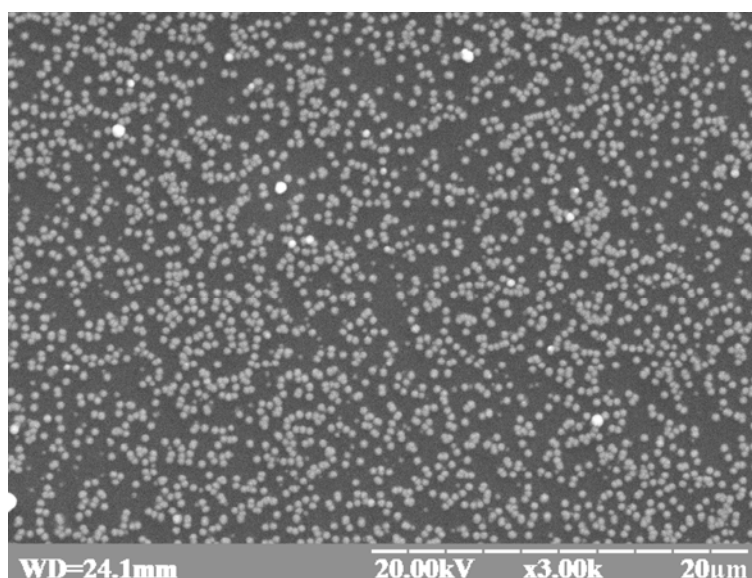


Рис. 4. Морфологія поверхні плівки ZnSe

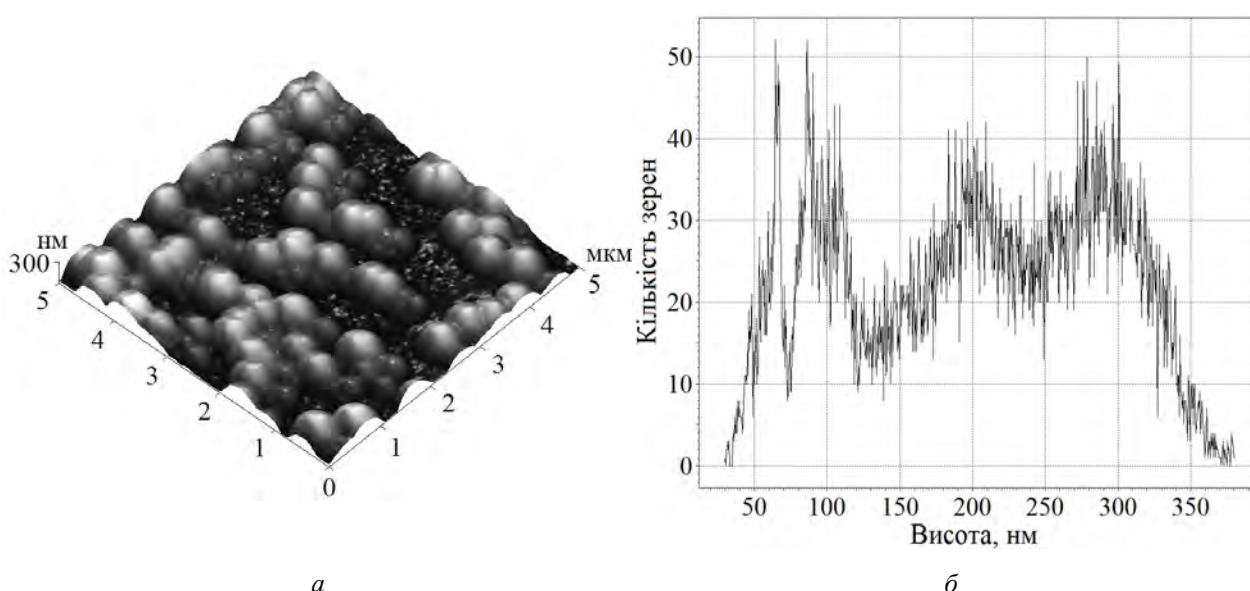


Рис. 5. Тривимірне АСМ зображення поверхні плівки ZnSe (а) та гістограми розподілу висоти кристалічних зерен над поверхнею плівки ZnSe (б)

Аналіз морфології поверхні плівки ZnSe, отриманої на АСМ, і розрахункова гістограма висоти кристалічних зерен над поверхнею плівок (рис. 5) показали, що вона упакована кристалічними зернами, розмір яких може сягати від 50 до 350 нм, а самі зерна мають форму, близьку до сферичної. Середня товщина плівок ZnSe, синтезованих в оптимізованих умовах, була в межах 300–400 нм.

Висновки. Методом гідрохімічного синтезу з водного розчину синтезовано плівки ZnSe, використовуючи натрію гідроксид як комплексуючий реагент. Дослідженнями доведено, що отримані плівки складаються зі сполуки ZnSe, є кристалічними із структурою сфалериту. В результаті комплексних досліджень впливу кількісного складу вихідного робочого розчину, температури і часу оптимізовано умови синтезу тонких плівок ZnSe: молярні співвідношення солі Цинку, натрію гідроксиду, іонів Селену, гідрозин гідрату в робочому розчині – 0,08 : 5,0 : 0,10 : 0,15, відповідно, час осадження – 40 хв, температура – 80 °С. Для синтезованих в оптимізованих умовах тонких плівок ZnSe досліджено оптичні спектри пропускання та поглинання, морфологію поверхні, елементний склад та товщину. Синтезовані покриття ZnSe особливі тим, що

складаються з однієї фази та не містять домішок, є однорідними напівпровідниками, відповідають вимогам до застосування у фоточутливих елементах і можуть стати основою для масового виробництва безкадмієвих сонячних батарей.

1. Kumar S. R. Development of nanocrystalline ZnSe thin film through electrodeposition from a non-aqueous solution / S. R. Kumar, M. Nuthalapati, J. Maity // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 67. – P. 396–399.
2. Murali K. R. Pulse electrodeposited zinc selenide films and their characteristics / K.R. Murali, S. Dhanapandiyana, C. Manoharana, // *Chalcogenide Letters*. – 2009. – Vol. 6, No. 1. – P. 51–56.
3. 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.
4. Sozanskyi M. A. Synthesis of ZnS thin films from aqueous caustic of trisodium citrate and their properties / M. A. Sozanskyi, P. I. Shapoval, I. I. Yatchyshyn, V. E. Stadnik, R.E. Gladyshevskii // *Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi*. – 2015. – Issue 3(47). – P. 119–125.
5. Шаповал П. Й. Контроль процесу осадження тонких плівок CdS з водного розчину кадмій ацетату методом інверсійної вольтамперометрії / П. Й. Шаповал, Р. Р. Гумінілович, Й. Й. Ятчишин, В. В. Кусьнеж, Г. А. Ільчук // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2012. – № 726: *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – С.45–48.
6. Гумінілович Р. Р. Оптимальні умови синтезу тонких плівок CdSe з водного розчину кадмій хлориду методом хімічного поверхневого осадження / П. Й. Шаповал, Р. Р. Гумінілович, Й. Й. Ятчишин, В. В. Кусьнеж, Г. А. Ільчук // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. – 2012. – № 726: *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – С. 52–55.
7. Kraus W. PowderCell for Windows (version 2.4) / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000.
8. House J. E. Inorganic chemistry / J. E. House. – Elsevier Inc., 2008. – 850 p.
9. Jong-Yeob K. Hydrothermal growth control of ZnSe-N₂H₄ nanobelts / K. Jong-Yeob, K. Mee Rahn, P. Sun-Young, et al. // *Cryst. Eng. Comm.* – 2010. – Vol. 12. – P. 1803 – 1808.
10. Agawane G. L. Novel reduced toxic route synthesis and characterization of chemical bath deposited ZnSe thin films / G.L. Agawane, S. W. Shin, M. P. Suryawanshi, et al. // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40(1A). – P. 367–374.
11. Shapoval P. The conditions effect of obtaining CdS and CdSe films on their structural and optical properties / P. Shapoval, R. Guminilovych, I. Yatchyshyn. // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 7(3). – P. 345–350.
12. Guminilovych R. Chemical surface deposition of Cd(S,Se) films: influence of the starting cadmium-containing salt on microstructure and optical properties / R. Guminilovych, P. Shapoval, I. Yatchyshyn, et al. // *Chem. Met. Alloys*. – 2013. – Vol. 8(1/2). – P. 48–54.
13. Шаповал П. Й. Синтез і властивості плівок цинк сульфід (ZnS), отриманих з використанням комплексоутворювача натрій гідроксиду / П. Й. Шаповал, М. А. Созанський, Й. Й. Ятчишин // *Вісник Національного університету Львівська політехніка, Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2015. – № 812. – С.43–47.
14. Sofronov D. S. Synthesis of ZnSe Films by Hydrochemical Sedimentation Method / D. S. Sofronov, O. M. Sofronova, E. I. Kostenyukova, et. al // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2014. – Vol. 6(1), P. 01016-1–01016-4.
15. Deshmukh L. P. Role of reducing environment in the chemical growth of zinc selenide thin films / L. P. Deshmukh, P. C. Pingale, S. S. Kamble, et al. // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 92. – P. 308–312.