

Г.А. Ільчук<sup>1</sup>, В.В. Кусьнеж<sup>1</sup>, В.О. Українець<sup>1</sup>, Є.В. Охремчук<sup>2</sup>, О.І. Кунтий<sup>2</sup>, Н.А. Українець<sup>1</sup>  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
<sup>1</sup>кафедра фізики,  
<sup>2</sup>кафедра хімії

## ГЕТЕРОКОНТАКТ CDS – БЛОК НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНИХ ПЛІВОК СУЛЬФІДУ КАДМІЮ

© Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В., Українець В.О., Охремчук Є.В., Кунтий О.І., Українець Н.А., 2005

G.A.Ilchuk, V.V.Kusnezsh, V.O.Ukrainets, E.V.Ohremchuk, O.I.Kuntyj, N.A.Ukrainets

## HETEROCONTACT CDS –PROTEIN ON A BASIS OF ELECTROCHEMICAL SYNTHESIZED CADMIUM SULFIDE FILMS

© Ilchuk G.A., Kusnezsh V.V., Ukrainets V.O., Ohremchuk E.V., Kuntyj O.I., Ukrainets N.A., 2005

Створено гетероконтакт (ГК) CdS/білок електрохімічно осадженої плівки CdS з природним білком та досліджено його електрофізичні (вольт-амперні та вольт-фарадні характеристики) властивості. Як анод-підкладка для осадження CdS використані металургійний Cd, кадмійована фольга металів Cu, Ni. В порівняльному плані створені і досліджені ГК Cd-CdS/білок, Ni-Cd-CdS/H<sub>2</sub>O та Cd/білок. Показано, що гетероконтакт електрохімічно синтезованих плівок CdS з природним білком може бути використано як експрес-метод контролю параметрів цих плівок.

Heterocontact (HC) CdS/protein of electrochemically deposition CdS film with natural protein was fabricated and its electrophysical (current-voltage and capacitance-voltage characteristics) properties are investigated. Metallurgical cadmium and covered cadmium foil of metals Cu, Ni, as the anode – substrate for deposition CdS, were used. In the comparative plan HC Cd-CdS/ protein, Ni-Cd-CdS/H<sub>2</sub>O and Cd/protein were fabricated and investigated. It is shown, that HC electrochemically deposition CdS film with natural protein as the express – control method of parameters these films is possible to use.

### Вступ

Створення високоякісних плівок різних напівпровідникових матеріалів, зокрема CdS, CdTe, гетеропереходів на їх основі є однією з актуальних задач сучасної напівпровідникової електроніки загалом і сонячної енергетики зокрема [1, 2]. Тому науковий пошук сьогодні супроводжується використанням різних технологічних підходів до одержання плівок (парофазного, хімічного, електрохімічного осадження, електроосадження на нанопористих підкладках, пульверизації, сіткотрафаретного друку та інше) [2–5]. Електрохімічний метод отримання плівок з напівпровідниковими властивостями, зокрема плівок CdS, привертає увагу можливістю реалізації фотоперетворювачів великих площ, зниження ступеня нестехіометрії напівпровідникової сполуки за рахунок використання невисоких температур синтезу (до 100 °С), невисокою енергоємністю та вартістю виробів.

З іншого боку, актуальним об'єктом дослідження сьогодні залишаються різні класи гетероконтактів (ГК), які можуть бути реалізовані на нових матеріалах і демонструють часто несподівані властивості [6]. Раніше [7] нами електрохімічно синтезовані плівки CdS з напівпровідниковими властивостями, створено на них структури з бар'єром Шотткі, продемонстровано можливість фотоперетворення в них та ідентифіковано склад утвореної плівки як хімічної сполуки CdS. Однак поряд з твердотілими структурами типу напівпровідник/напівпровідник і напівпровідник/метал сьогодні зберігається і одержав новий імпульс інтерес до досліджень контакту напівпровідника з електролітами і речовинами біологічного походження [8, 9], зокрема, білком [10].

У цій праці повідомляється про створення ГК, електрохімічно синтезованої на підкладці-аноді плівки CdS з природним (яєчним) білком (ГК Cd-CdS/білок), а також ГК Cd/білок та ГК Ni-Cd-CdS/H<sub>2</sub>O (на кадмійованій фользі нікелю) і досліджуються їх властивості. Ми розглядали ГК як спосіб створення “м’якого” контакту з тонкою плівкою CdS, яка характеризується невеликою міцністю, та одержання інформації про електрофізичні властивості плівки і білка.

### Методика експерименту

Гетероконтакти створювались затисканням шару білка і його фіксацією між електрохімічно синтезованою плівкою CdS на підкладці-аноді або ж пластиною кадмію і скляною пластиною, покритою напівпрозорим електропровідним шаром SnO<sub>2</sub>+In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Товщина білка в ГК становила  $\cong 0,1$  мм ( $S=1,5 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>). Під час повторних вимірювань ГК CdS/білок його рідка компонента кожний раз замінювалась. Перед електролізом пластина кадмієвого анода-підкладки (з металургійного кадмію) полірувалась механічно на алмазному порошку АСМ-0,7, а потім – хімічно. Формування плівки CdS електрохімічним способом здійснювалось в 1,0М водному розчині натрію сульфиду (Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O). Для порівняльного аналізу створювались також ГК CdS/білок з використанням як анода-підкладки кадмійованої фольги нікелю, міді та металізованої Ag кераміки, Ni-Cd-CdS/H<sub>2</sub>O та ГК Cd/білок. Максимальна товщина плівок CdS в ГК обмежувалась можливостями використаної технології електрохімічного синтезу і за порядком величини становила  $\sim 400$  нм.

### Експериментальні результати

Виявлено, що, при прикладенні до гетероконтактів Cd-CdS/білок, Cd/білок та Ni-Cd-CdS/H<sub>2</sub>O (на кадмійованій фользі нікелю) напруги з інтервалу  $U \cong 3 \div -3$  В, ГК мають чітко виражені випрямні властивості. Пропускний напрямок завжди відповідає додатній полярності зовнішньої напруги на плівці CdS (з боку Cd), а для ГК Cd/білок – на пластині кадмію. Типова стаціонарна вольт-амперна характеристика (ВАХ) ГК CdS/білок та її еволюція під час повторних вимірювань наведені на рис. 1. Під час повторних вимірювань білкова компонента комірки замінювалась.

Способом екстраполяції лінійної ділянки ВАХ в області прямих зміщень до значень  $I=0$  визначено струмові відтинки  $I_1$ , які в першому наближенні є мірою висоти бар’єра ГК, та опір бази  $r$ . Коефіцієнт випрямлення ГК при  $U=0,4$  В коливався в межах  $10^2-10^3$  разів. ГК Cd-CdS/білок спостерігається загальна тенденція збільшення  $I_1$  під час повторних вимірювань.

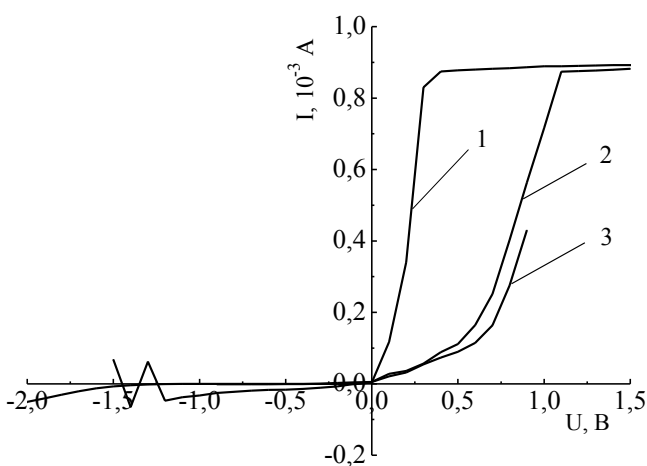


Рис. 1. Стаціонарна ВАХ ГК CdS/білок (1) та її еволюція (2), (3) під час повторних вимірювань. Параметри ВАХ:  $U_b = 0,12$  В (1);  $0,5$  В (2);  $0,6$  В (3);  $r = 200$  Ом (1);  $660$  Ом (2);  $500$  Ом (3). Умови електрохімічного синтезу:  $t = 20$  °С,  $\tau = 25$  хв,  $\varphi = 1,4$  В

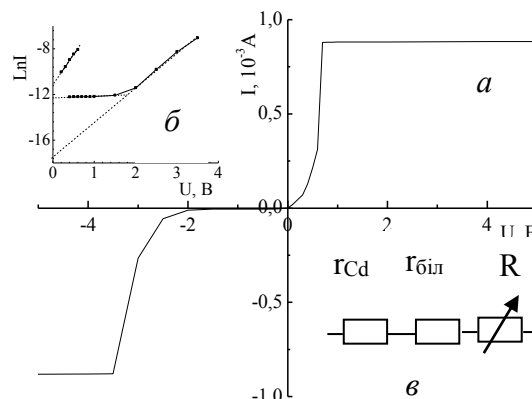


Рис. 2. Стаціонарна ВАХ ГК Cd/білок у звичайному (а) та напівлогарифмічному (б) масштабах та еквівалентна схема ГК на постійному струмі (в), діаметр контакту 14 мм. Коефіцієнт випрямлення (якщо  $U=0,4$  В)  $k=104$

В області прямих зміщень струм ГК CdS/білок при густинах  $\cong 6 \text{ А/м}^2$  зазнає обмеження (“стабілізується”). Аналогічна поведінка струму, однак при більших значеннях напруги, спостерігається і в області зворотних зміщень.

На рис. 2 наведена ВАХ ГК Cd/білок. Із нахилу графіка ВАХ в області прямих зміщень визначено опір бази. Усереднена оцінка питомого опору бази дає значення  $\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , що на декілька порядків перевищує питомий опір металу. З цього можна зробити висновок, що основний внесок в опір бази робить шар білка, а опір кадмію неістотний ( $r_{\text{біл}} \gg r_{\text{Cd}}$ ). Тому еквівалентна схема ГК на постійному струмі має вид рис. 2, в). Оцінка питомого опору білка дає значення  $\rho_{\text{біл}} = 2,7 \cdot 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

Будуючи залежність між струмом і напругою в напівлогарифмічному масштабі ( $\ln I = f(U)$ ), область вираженого експоненціального росту прямої і зворотної частин графіка трансформують в пряму лінію (рис. 2, б). Густина струму насичення за порядком величини становила  $J_s = 6 \cdot 10^{-2} \text{ А/м}^2$ . Основні параметри ГК Cd/білок наведені в таблиці.

### Основні параметри ВАХ ГК Cd/білок

$U_I, \text{ В}$	$j_s(+), \text{ А/м}^2$	$j_s(-), \text{ А/м}^2$	$r, \text{ Ом}$	$\rho_{\text{біл}}, \text{ } 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$J_{\text{стаб}}, \text{ А/м}^2$	$C_0/S, \text{ } 10^3 \text{ пФ/мм}^2$	$f, \text{ кГц}$	$\omega, \text{ мкм}$
0,54	0,1	0,03	180	2,7	6	1,8	1	0,03

На рис. 3 наведена стаціонарна ВАХ ГК Ni-Cd-CdS/H<sub>2</sub>O, утвореного електрохімічно осадженою плівкою CdS на підкладці-аноді з кадмійованої нікелевої фольги з дистиллятом води. Як і для попередніх типів ГК, спостерігається явище стабілізації струму. Порогова напруга, при якій відбувається стрибкоподібне зростання струму і подальша стабілізація його величини на рівні  $\sim 0,9 \text{ мА}$ , на відміну від ВАХ ГК CdS/білок (рис. 1) і ВАХ ГК Cd/білок, тут має симетричний характер і становить  $\sim 2,5 \text{ В}$ .

На рис. 4 наведені залежності диференціальних ( $f=10^3, 10^5 \text{ Гц}$ ) параметрів (ємності і опору) від напруги ГК Ni-Cd-CdS/білок на основі плівок CdS, синтезованих на кадмійованій фользі нікелю. Відмінною властивістю ГК на кадмійованій фользі металів (Cu, Ni) є наявність електрорушійної сили. Специфіка залежності  $C=f(U)$  полягає в тому, що на ділянці зворотних зміщень вона має пік ємності (якщо  $U \cong -0,45 \div -0,65 \text{ В}$ ) і монотонно зменшується при подальшому збільшенні зворотного зміщення. Різке зменшення ємності спостерігається праворуч від піку. На залежностях  $C=f(U)$  і  $R=f(U)$  в області напруги прямого зміщення  $U \cong 0,38 \text{ В}$  спостерігається стрибкоподібна зміна (зменшення)  $C$  і (збільшення)  $R$ . Питома диференціальна ємність ( $C_{\text{max}}/S$ ) в піку графіка  $C=f(U)$  на частоті  $f=10^3 \text{ Гц}$  становить  $3 \cdot 10^2 \text{ пФ/мм}^2$  і за порядком величини збігається з питомою диференціальною ємністю при нульовому зміщенні ( $C_0/S$ ) твердотілої структури (наприклад, бар'єра Шоттки In-p-CdTe на монокристалічному дірковому телуриді кадмію).

Локалізація піку диференціальної ємності ( $U \cong -0,45 \div -0,65 \text{ В}$ ) збігається з мінімумом диференціального опору і може означати початок переважаючого зосередження контактного електричного поля в плівці CdS. Стандартна обробка цієї ділянки графіка в координатах  $C^2, U$  (рис. 5) дає змогу виявити лінійну ділянку, характерну для зміни концентрації носіїв в області просторового заряду (ОПЗ) напівпровідника.

За нахилом лінійної ділянки графіка  $C^2=f(U)$  (рис. 3.) з використанням формули

$$P_{C-v} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q S} \cdot \frac{1}{d(C^2)/dU}, \quad (1)$$

де  $\epsilon$  – відносна діелектрична проникність CdS ( $\epsilon=5,8$ )[4],  $\epsilon_0$  – діелектрична стала вакууму,  $q$  – елементарний заряд, визначена концентрація носіїв  $\rho_{C-U}$ , яка виявилась такою, що дорівнює  $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ . З використанням формули ємності плоского конденсатора визначена ширина  $w$  ОПЗ:

$$w = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C}, \quad (2)$$

яка для  $C_{\text{max}} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ф}$  виявилась такою, що дорівнює  $0,3 \text{ мкм}$ .

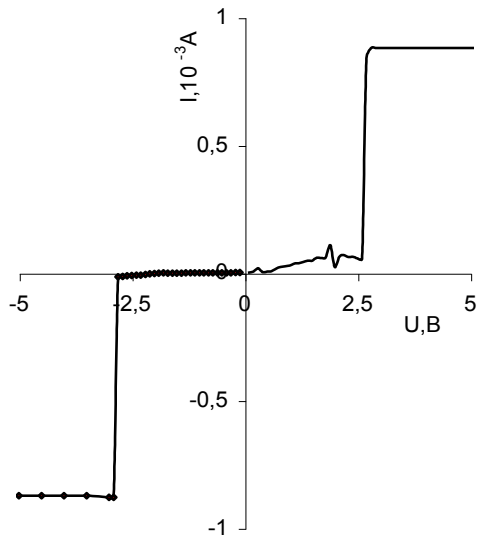


Рис.3. Стаціонарна ВАХ  
ГК Ni-Cd-CdS/H<sub>2</sub>O

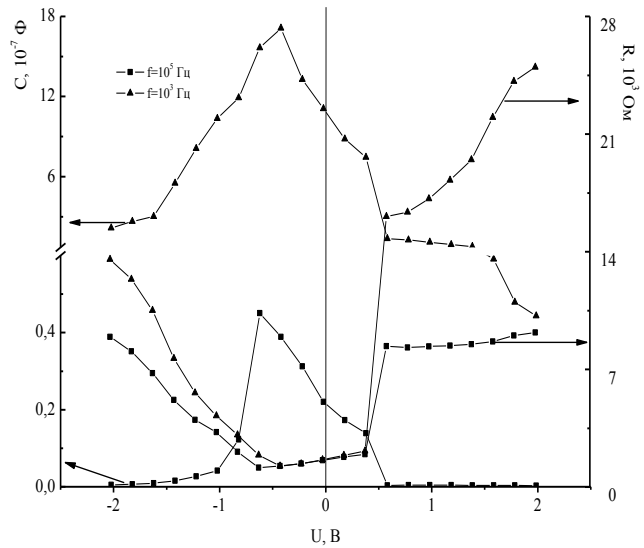


Рис.4. Залежності диференціальних ємності і опору ГК Ni-Cd-CdS/білок від напруги зміщення на частотах  $10^3$  і  $10^5$  Гц вимірного сигналу ( $S=1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ )

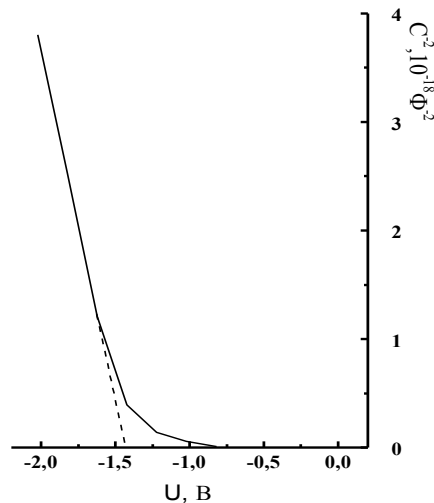


Рис. 5. ВФХ в координатах  $C^2, U$  ГК CdS/білок в області зворотних зміщень ( $f=10^3$  Гц)

### Обговорення результатів і висновки

Отже, всі типи досліджених ГК мають випрямні властивості. Стабілізація струму в області прямих зміщень усіх типів ГК спостерігається за однакових густин струмів  $\cong 6 \text{ А/м}^2$ . Явище стабілізації струму зумовлене утворенням плазмових шнурів у точках високої локальної напруженості електричного поля. Візуально вони проявляються в утворенні мікробульбашок у білку. Локальні області високих напружень електричного поля ініціюються каналами високої провідності електрично неоднорідної підкладки-анода металургійного кадмію. В результаті, причиною стабілізації є зменшення ефективної площі поперечного перерізу струму за рахунок щораз більшої концентрації мікробульбашок і інтегрального збільшення їх площі. Нестабільності (“рельєф”) на графіках ВАХ (рис.1 і рис. 3) є відображенням прояву плазмових шнурів і передпробійних явищ. Використання як підкладки-анода кадмійованої фольги нікелю забезпечує рівномірніший розподіл напруженості електричного поля за площею ГК, що проявляється у збільшенні порогової напруги пробую. Збіг значення густини струму стабілізації в ГК Cd-

CdS/білок, Cd/білок і Ni-Cd-CdS/H<sub>2</sub>O дає змогу зробити висновок, що з погляду електричних властивостей білок поводить себе як водний електроліт. Це узгоджується з довідковою інформацією про склад яєчного білка, в якому вміст води становить 86%. Утворення плазмових шнурів супроводжується локальним згортанням білка і його осіданням на плівці. Еволюція струмового відтинку  $U_1$  ВАХ ГК Cd-CdS/білок має тенденцію збільшення (0,22→0,5→0,52 В) і закінчується значенням  $U_1=0,54$  В, яке є характерним для ГК Cd/білок. Це дає змогу думати, що, при проходженні струму в умовах утворення плазмових шнурів ( $j \cong 6$  А/м<sup>2</sup>), відбувається порушення тонкої плівки CdS і виникнення локальних, шунтуючих плівок CdS, ГК білок/Cd. При збільшенні кількості вимірних циклів ступінь її порушення збільшується. Початкове значення струмового відтинку  $U_1=0,22$  В очевидно позначає висоту бар'єра на межі CdS/білок, а значення  $U_1=0,52$  В після третього циклу вимірювання відповідає висоті бар'єра Cd/білок.

Утворення ЕРС в ГК, створених на основі кадмійованої фольги, зумовлене проявом контактної різниці потенціалів між підкладковими шарами Cu і Cd, а її величина корелює з різницею їх робіт виходу Cu і Cd ( $\cong 0,36$  еВ). Тому контактна різниця потенціалів є перешкодою для використання кадмійованої фольги-анода для створення структур на основі електрохімічно синтезованих плівок CdS.

Отже, показано, що гетероконтакт електрохімічно синтезованих плівок CdS з природним білком може бути використано як експрес-метод контролю параметрів одержаних плівок та встановлення їх взаємозв'язку з умовами синтезу.

1. *ISES Solar World Congress 2003. Solar Energy for a Sustainable Future. June 14-19, 2003, Goteborg Sweden. Abstract Book.*

2. *Takahashi M., Hasegawa S., Watanabe M., Miyuki T., Ikeda S., Iida K. // J. Appl. Electrochem., 2002, 32. – P. 359–367.*

3. *Klad'ko V.P., Lytvyn O.S., Lytvyn P.M., Osipenok N.M., Pekar G.S., Prokopenko I.V., Singaevsky A.F., Korchevoy A.A. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2002, V.5, №2. – P. 170–175.*

4. *Гуделева Н.Н., Бекмухаметова Ф.С, Салаева З.П., Дергачёва М.Б. // Журнал общей химии, 1999, Т. 69, вып. 10. – С. 1615-1619.*

5. *Vigil O., Zelaja-Angel O., Rodriguez Y. // Semicond. Sci. and Technol. 2000. 15. №3. P.259-262*

6. *Алферов Ж.И. // ФТП, 1998, Т.32. – Вып.1. – С.3–18.*

7. *Ильчук Г.А., Украинец В.О., Рудь Ю.В., Кунтый О.И., Украинец Н.А., Лукиянец Б.А., Петрусь Р.Ю. // Письма в ЖТФ, 2004, Т. 30. – Вып. 15. – С.19–24*

8. *Гуревич Ю.А., Песков Ю.В. Фотозлектрохимия полупроводников. М., Наука, 1983*

9. *Симон Ж., Андре Ж-Ж. Молекулярные полупроводники. Фотозлектрические свойства и солнечные элементы. Пер. с англ. – М., 1988*

10. *Рудь Ю.В., Рудь В.Ю., Бондарь И.В., Шаповалова В.В., Ильчук Г.А.// ФТП, 1999, том.33. – Вып10. – С.1201–1204.*