

П.Й. Шаповал, М. А Созанський, Й. Й. Ятчишин, Р. Р. Гумінілович
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії

СИНТЕЗ ПЛІВОК ЦИНК СУЛЬФІДУ (ZnS) МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ

© Шаповал П. Й., Созанський М. А., Ятчишин Й. Й., Гумінілович Р. Р., 2014

Синтезовано плівки ZnS методом хімічного поверхневого осадження (ХПО) з водного розчину солі цинк сульфату на скляні підкладки. Досліджено оптичні властивості, морфологію поверхні, ступінь кристалічності плівок ZnS залежно від умов осадження.

Ключові слова: плівки ZnS, хімічне поверхнєве осадження.

CdS thin films were obtained from aqueous solution of zinc sulphate salt on the glass substrates by chemical surface deposition (CSD) method. The optical absorption spectra, surface morphology and the degree of obtained ZnS films crystallinity depending on the deposition conditions were studied.

Key words: ZnS thin films, chemical surface deposition.

Вступ. Плівки цинк сульфїду широко використовують у фоточутливих елементах як напівпровідниковий шар. Для отримання плівок ZnS зазвичай вимагається застосування високих або низьких тисків, значної температури, дорогого обладнання і тривалого часу. Це зазвичай дорогі і енергозатратні методи. Тому вивчається один з найпростіших методів синтезу плівок – хімічне поверхнєве осадження (ХПО) з розчину відповідної солі. Він не має перелічених вище недоліків, дозволяє контролювати параметри процесу осадження. Наприклад, можна регулювати концентрації вихідних компонентів, температуру, час осадження, рН розчину з якого проводять синтез плівок. У літературних дослідженнях синтез плівок халькогенїдів цинку з розчину проводили лише методом хімічного осадження з ванн, що технологічно складніше, ніж хімічне поверхнєве осадження. Для плівок Cd(S, Se) є розроблена методика ХПО [1, 2]. Кадмїй і цинк знаходяться в одній групі періодичної системи, а, отже, є подібними за своїми властивостями. Тому можливим є синтез плівок ZnS методом ХПО.

Фоточутливі елементи, в яких використовуються буферні шари кадмїй сульфїду, через токсичність кадмїю, що є в їхньому складі, намагаються замінити безкадмїєвими буферними шарами. Серед пошуків таких аналогів сполука ZnS є однією з найперспективніших [3].

Отже, синтез плівок ZnS методом ХПО і вивчення впливу умов осадження на їхні оптичні, морфологічні та структурні властивості є актуальним науковим завданням.

Експериментальна частина. Для осадження плівок цинк сульфїду готували робочий розчин, до складу якого входили свіжоприготовлені водні розчини цинк сульфату (0,1 М), амїаку (25 %), тіосечовини (1 М), який наносили на попередньо очищені хромовою сумішшю та термостатовані скляні підкладки площею 3 см². Розчин цинк сульфату був джерелом йонів цинку, розчин тіосечовини – йонів сірки, амїак використовували як комплексоутворювач і регулятор рН середовища. Осадження проводили протягом 10 хв за температури 80 °С, після чого відпрацьований розчин змивали з поверхні підкладки дистильованою водою і сушили на повітрі. За іншим способом плівки отримували, використовуючи тринатрій цитрат (0,1 М) як комплексоутворювач з тривалістю осадження 5 хв при 80 °С. Невеликі кількості амїаку додавали для підтримання в розчині значення рН > 10,5 і розкладу тіосечовини з вивільненням аніонів S²⁻.

Дослідження оптичних властивостей плівок цинк сульфідів проводили на спектрофотометрі Lambda 25 (Perkin-Elmer). Дослідження морфології поверхні плівок ZnS проводили на скануючому електронному мікроскопі EVO-40XVP (Carl Zeiss). Сигнал для порівняння проходив через ідентичні з досліджуваними плівками скляні підкладки.

Для дослідження кристалічності та фазового складу синтезованих покриттів отримували порошок з плівок, які послідовно осаджували на підкладку 10 разів, механічним їх зніманням. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD. Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів та розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз проводили за допомогою програми PowderCell [4].

Результати досліджень та їх аналіз. Синтезовані плівки на поверхні скляних підкладок мають білий колір, характерний для сполуки ZnS. За умовами, аналогічними до осадження тонких плівок CdS методом ХПО [4], де концентрація солі, з якої проводили осадження, становить 0,01 М, осадження плівок ZnS не відбувається. При її збільшенні в 10 раз плівки на підкладках утворюються. Це пояснюється різними значеннями констант добутку розчинності для CdS і ZnS. Цинк сульфід розчиняється краще на один порядок, ніж кадмій сульфід, тому потрібно на один порядок збільшити концентрацію солі цинку в робочому розчині для утворення плівки ZnS.

Однорідне та рівномірне осадження плівок цинк сульфідів відбувається при рН 10,8 – 12,0 для аміаку і 10,6 – 11,4 для цитрату. При нижчих водневих показниках за вказані, цинк сульфід утворюється в об'ємі робочого розчину, а не на поверхні підкладки у вигляді плівки. При вищих значеннях рН плівка осаджується повільно, неоднорідно і нерівномірно на поверхні скляної підкладки, що робить її неефективною для подальшого використання.

Оптичні спектри (рис. 1) підтверджують наявність в плівках сполуки ZnS. Плівки при довжинах хвиль, більших за 300 нм, мають помітне зростання світлопропускання. Використання аміаку як комплексоутворювача, дозволяє отримувати плівки зі значенням пропускання до 80 %, а тринатрій цитрату – до 90 %. Залежності поглинання плівок цинк сульфідів в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^2$, $h\nu$ (рис. 1) вказують на значення ширини забороненої зони 3,82 і 3,86 еВ, що узгоджуються з літературними даними для цинк сульфідів (гексагональної структури, вюрциту) [5, 6]. З отриманої залежності видно, що використання різних комплексоутворювачів по-різному впливає на властивості синтезованих плівок.

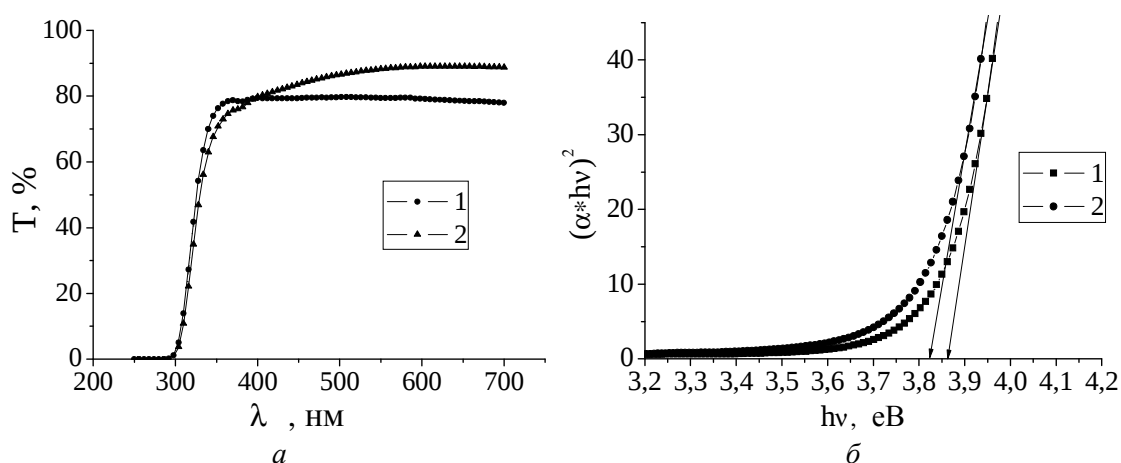


Рис. 1. Спектри світлопропускання (а), та залежності поглинання в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^2$, $h\nu$ (б) плівок ZnS, отриманих методом ХПО з використанням різних комплексоутворювачів (1 – аміак, 2 – тринатрій цитрат)

Осадження плівок ZnS відбувається шляхом гетерогенного зародження сполуки на поверхні скляної підкладки під час передачі тепла через неї до робочого розчину. З мікрофотографій поверхні плівок (рис. 2). видно, що суцільні плівки утворюються при використанні тринатрій цитрату, як комплексоутворювача. При використанні аміаку покриття несучільні. В обох випадках на поверхні видно домішки інших фаз.

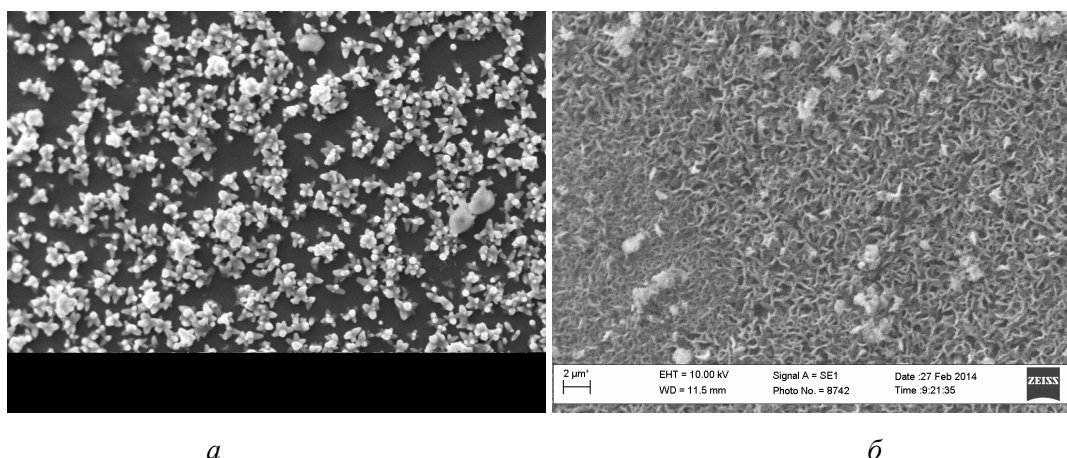


Рис.2. Морфологія поверхні плівок ZnS, отриманих методом ХПО з використанням різних комплексоутворювачів (а – аміаку, б – тринатрій цитрату)

Рентгенофазовим аналізом синтезованих зразків встановлено їх полікристалічність (рис. 3). У плівках, синтезованих з використанням тринатрійцитрату наявні фази гексагональних модифікацій цинк сульфід ZnS (вюрцит) та домішки кубічної модифікації ZnO (сфалериту) та цинк гідроксиду $Zn(OH)_2$. Для плівок, осаджених з використанням NH_4OH – цинк оксосульфід ZnS_xO_{1-x} (вюрцит) [7] і домішки фази ZnO (сфалериту).

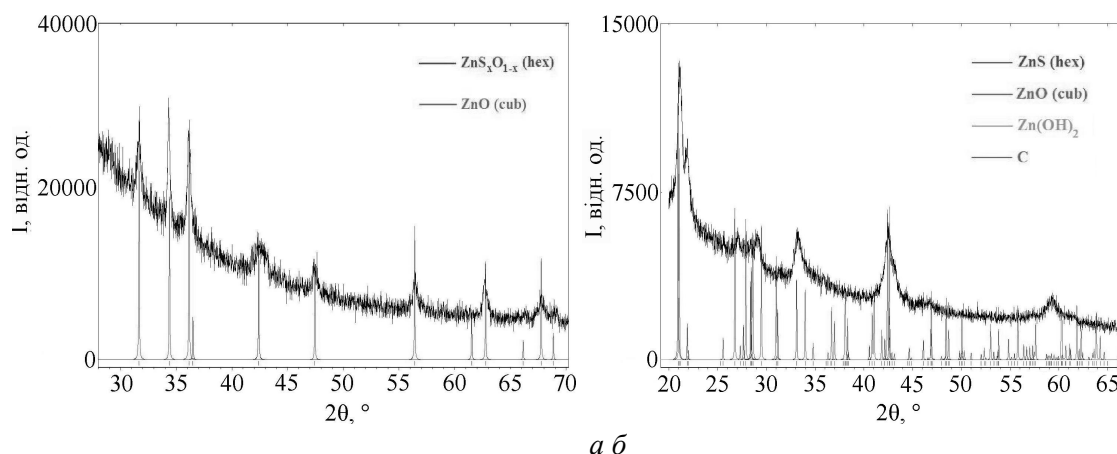
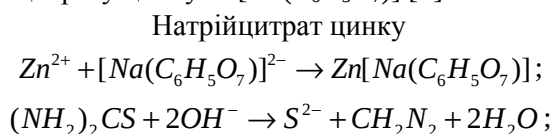
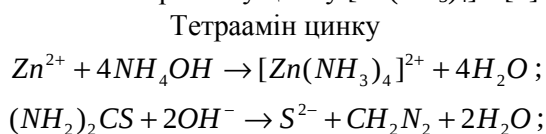
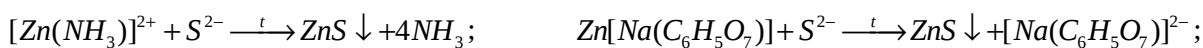


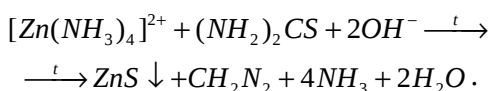
Рис. 3. Експериментальні профілі дифрактограм плівок ZnS, отриманих методом ХПО з використанням різних комплексоутворювачів (а – аміаку, б – тринатрій цитрату) і їх порівняння з лініями теоретичних дифрактограм

Згідно з літературними даними утворення плівок ZnS відбувається через утворення комплексів тетрааміну цинку $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ [5] та натрійцитрату цинку $Zn[Na(C_6H_5O_7)]$ [6]:

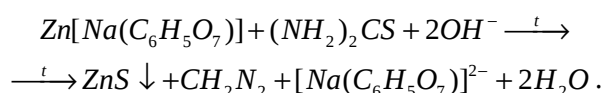




Загальний вигляд:

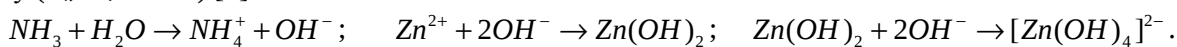


Загальний вигляд:

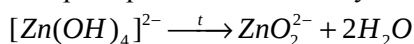


З наведених механізмів реакцій видно, що осадження плівок цинк сульфїду проходять через стадію утворення комплексних сполук, які мають різну природу та значення стійкості комплексу. Цим пояснюється різниця між властивостями синтезованих плівок ZnS з використанням різних комплексоутворювачів.

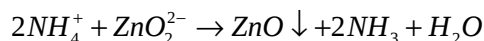
Розглянемо різницю у процесі осадження за однакових умов плівок ZnS і CdS. Відмінність між кадмієм і цинком полягає в тому, що Cd проявляє більш основні властивості, а Zn – амфотерні [8], аналогічно до Al. Тому при одержанні плівок утворюється комплекс тетрагідроксицинкат аніон $[\text{Zn}(\text{OH}_4)]^{2-}$. Аналогічний гідроксокомплекс з кадмієм можна отримати лише у разі тривалого кип'ятіння в лужному середовищі його гідроксиду [8]. Тетрагідроксицинкат за константою нестійкості ($K_n = 1,58 \cdot 10^{-15}$) [9] утворюється легше ніж тетраамін цинку ($K_n = 8,32 \cdot 10^{-10}$) [9] і цитрат цинку ($K_n = 1,26 \cdot 10^{-6}$) [9].



Під час нагрівання комплекс тетрагідроксицинкат цинку дегідратується [10]:



Разом з катіонами амонію цинк з амоній цинкату утворює оксид, який осаджується у вигляді плівки на поверхні підкладки [11]:



Твердий розчин оксосульфїду цинку $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$, утворюється шляхом входження в структуру ZnO (з дифрактограми – гексагональну, вюрциту) йонів сірки, що спостерігалось раніше [7].

Висновки. Методом хімічного поверхневого осадження з водного розчину солі цинку синтезовано плівки ZnS, використовуючи два різні комплексоутворювачі (аміак, тринатрій цитрат). Досліджено оптичні спектри світлопропускання, морфологію поверхні, кристалічність осаджених покриттів. Підтверджено наявність у плівках сполуки цинк сульфїду з домішками інших сполук цинку. Метод ХПО дозволяє синтезувати плівки ZnS, але потребує подальшого вдосконалення. Імовірно є можливим руйнування комплексу $[\text{Zn}(\text{OH}_4)]^{2-}$ при використанні аміаку високої концентрації [12], збільшивши, отже, чистоту синтезованих плівок ZnS, а їхню несущість компенсувати пошаровим осадженням.

1. Il'chuk H. *Chemical surface deposition of CdS ultra thin films from aqueous solutions* / H. Il'chuk, P. Shapoval, V. Kusnezsh // *Solar Cells – Thin-Film Technologies*. – 2011. – P. 381–404.
2. Guminilovych R. *Investigation the structures CdSe/CdS, CdS/CdSe for production of solar cells* / R. Guminilovych, P. Shapoval, Y. Yatchyshyn, V. Kusnezsh. *Martyn Sozanskiy, Hryhoriy Il'chuk // Chemistry & chemical technology 2013 (CCT-2013)*, 21-23 November 2013, Lviv, Ukraine. – 2013. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House. – P. 156–157.
3. Hariskos D. *Buffer layers in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells and modules* / D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol 480–481. – P. 99–109.
4. Kraus W. *PowderCell for Windows (version 2.4)* / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000.
5. Göde F. *Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method* / F. Göde, C. Gümüş, M. Zor // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – Vol 299. – P. 136–141.
6. Liu Wei-Long *Effect of deposition variables on properties of CBD ZnS thin films prepared in chemical bath of ZnSO₄/SC(NH₂)₂/Na₃C₃H₅O₇/NH₄OH* / Wei-Long Liu, Chang-Siao Yang, Shu-Huei Hsieh // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol 264. – P.213–218.
7. Кнотько А. В. *Рентгенодифракционные методы исследования материалов на приборе Rigaku D/MAX – 2500* / А. В. Кнотько, О. А. Ляпина. – М., 2011. – 34 с.
8. Ахметов Н.С *Общая и неорганическая химия*. / Н.С Ахметов. – М.: Высш. шк., 2001. –

- 743 с. 9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
10. Гарибян И. И. Общая и неорганическая химия / И. И. Габирян. – Ташкент, 2009. – 310 с.
11. Mitra P. Structural and Morphological Characterization of ZnO thin Films Synthesized by SILAR / P. Mitra, S. Mondal // Progress in Theoretical and Applied Physics. – 2013. – Vol. 1. – P. 17–31.
12. Huang S. M. One-step growth of structured ZnO thin films by chemical bath deposition in aqueous ammonia solution / S. M. Huang, Z. Q. Bian, J. B. Chu // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol 42. – P. 1–6.

УДК 544.022.822

І. Ю. Євчук

Відділення фізико-хімії горючих копалин
ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ В'ЯЗКОСТІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ

© Євчук І. Ю., 2014

Методом віскозиметрії досліджено динаміку в'язкості золь-гель систем тетраетоксисилан (ТЕОС) – розчинник – вода під час гелеутворення. Встановлено вплив різних чинників (температури, концентрації вихідних речовин і каталізатора золь-гель процесу) на швидкість гелеутворення. Вимірювання градієнтної залежності в'язкості дозволило методом оптимізації в програмі ORIGIN 5.0 визначити пружну і фрикційну компоненти в'язкості. Оцінено інтегральну енергію активації процесу гелеутворення в золь-гель системах.

Ключові слова: золь-гель процес, тетраетоксисилан, в'язкість, градієнтна залежність в'язкості, енергія активації.

The sol-gel systems of tetraethoxysilane (TEOS) – solvent – water systems at gelation viscosity dynamics has been investigated by means of viscosimetry. The influence of different factors (temperature, concentration of initial substances and the sol-gel process initiator) on the gelation rate has been established. The measurement of viscosity gradient dependence allowed to determine an elastic and friction components of viscosity using optimization method in the ORIGIN 5.0. program. An integral activation energy of gelation process in the investigated sol-gel systems has been evaluated.

Key words: sol-gel process, tetraethoxysilane, viscosity, viscosity gradient dependence, activation energy.

Вступ. Віскозиметричний метод дослідження широко застосовується для дослідження реологічних властивостей систем, що структуруються, зокрема, гелів. Тому доцільним є застосування цього методу при вивченні золь-гель перетворень, які останнім часом стали основою технологічних процесів одержання наноматеріалів різноманітного призначення.

Зміна в'язкості золь-гель систем у часі зумовлена процесами гелеутворення. Гелеутворення в золь-гель системах на основі алкоксисиланів відбувається під час паралельних хімічних і фізичних процесів. Виділяють дві стадії процесів: гідроліз алкоксисиланів і поліконденсація продуктів гідролізу та вихідних речовин. Сумарно золь-гель перетворення описується рівняннями (1) – (3):

