

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

ВПЛИВ pH СЕРЕДОВИЩА НА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНИХ ПЛІВОК ГІДРАРГЕРУМ СУЛЬФІДУ (HgS)

© Созанський М. А., Чайківська Р. Т., Стаднік В. Є., Шаповал П. Й., Ятчишин Й. Й., 2017

Тонкі плівки гідраргерум сульфід (HgS) синтезовано на скляних підкладках з водного розчину, що містив сіль гідраргеруму, тіокарбамід та тринатрій цитрат. Встановлено, що отримані покриття є однофазними та містять гідраргерум сульфід у структурі кіновару. Визначено параметри її елементарної комірки ($a = 0,41523(4)$ нм, $c = 0,94813(12)$ нм). Досліджено вплив pH середовища на товщину, оптичні характеристики, ширину забороненої зони, морфологію поверхні та атомний склад отриманих плівок HgS. Встановлено, що оптимальним для синтезу покриттів гідраргерум сульфід є pH робочого розчину у межах 6,8 – 7,2.

Ключові слова: гідраргерум сульфід, плівка, хімічне осадження, морфологія поверхні, ширина забороненої зони.

М. А. Sozanskyi, R. T. Chaykivska, V. E. Stadnik, P. Y. Shapoval, , Y. Y. Yatchyshyn

EFFECT OF pH MEDIUM ON THE PROPERTIES OF MERCURY SULFIDE (HgS) FILMS SYNTHESIZED BY HYDROCHEMICAL METHOD

© Sozanskyi M. A., Chaykivska R. T., Stadnik V. E., Shapoval P. Y., Yatchyshyn Y. Y., 2017

Mercury sulfide (HgS) thin films were synthesized on glass substrates from an aqueous solution, composed of mercury salt, thiourea and tri-sodium citrate. It was established that films are single phase and contains the mercury sulphide in cinnabar structure. The parameters of its unit cell were defined ($a = 0.41523(4)$ nm, $c = 0.94813(12)$ nm). The effect of environment pH was studied on thickness, optical properties, band gap, surface morphology and atomic composition of obtained films HgS. It was found that the optimal pH value for synthesis of mercury sulfide films is 6.8 – 7.2.

Key words: mercury sulfide, film, chemical deposition, surface morphology, band gap

Постановка проблеми. Гідраргерум сульфід (HgS) належить до групи напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, які є перспективними матеріалами для виготовлення лазерних діодів, оптичних детекторів та інших оптоелектронних пристроїв [1, 2]. Одним з найперспективніших способів одержання тонких плівок є гіdroхімічний синтез [3]. Ця технологія отримання напівпровідникових плівок полягає у зануренні попередньо підготовленої підкладки у нагрітий розчин, який містить іони металу та халькогеніду, і осадженні на її поверхні малорозчинного гідраргерум сульфід. Одним із найважливіших факторів, що впливають на перебіг синтезу і визначають фізичні властивості плівок синтезованих плівок HgS, є pH робочого розчину. Тому дослідження впливу зміни pH середовища на властивості гіdroхімічно синтезованих плівок гідраргерум сульфід є важливим науковим завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для керованого синтезу тонких плівок HgS необхідно встановити закономірності, що пов'язують 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 HgS.

Літературних даних про хімічний синтез тонких плівок гідраргерум сульфідів є значно менше порівняно з іншими представниками групи $A^{II}B^{VI}$, а саме: цинк сульфід (ZnS) та кадмій сульфід (CdS) [4]. Це, окрім токсичності самого гідраргеруму, може бути пов'язано зі складністю досягнення невеликої швидкості реакції утворення HgS, необхідної для отримання однорідних суцільних покриттів. Осадження HgS у водному розчині відбувається значно швидше, ніж ZnS і CdS, що зумовлено, дуже малою розчинністю гідраргерум сульфідів ($DP(HgS) = 4,0 \cdot 10^{-53}$; $DP(ZnS) = 1,6 \cdot 10^{-24}$; $DP(CdS) = 1,6 \cdot 10^{-28}$ [5]). У [6, 7] зменшення швидкості реакції досягається синтезом за малих температур, у [8, 9] – підвищенням в'язкості робочого розчину з додаванням, наприклад, триетаноламіну. Ми вперше дослідили властивості плівок HgS, залежно від водневого показника робочого розчину, чим також можна забезпечити досягнення сповільнення швидкості утворення гідраргерум сульфідів.

Мета роботи – провести синтез тонких плівок гідраргерум сульфідів з водного розчину тринатрій цитрату. Провести рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз, дослідити вплив pH середовища на товщину, оптичні властивості, ширину забороненої зони, морфологію поверхні та атомний склад отриманих плівок HgS.

Експериментальна частина. Для синтезу плівок HgS використано робочий розчин, який одержали змішуванням розчинів гідраргерум (II) нітрату ($Hg(NO_3)_2$); тіокарбаміду ($(NH_2)_2CS$) як комплексоутворювального і халькогенізуючого реагента; тринатрій цитрату ($Na_3C_6H_5O_7$) як регулятора pH і дистильованої води. Робочий розчин наливали у ванни, у які занурювали попередньо очищені хромовою сумішшю скляні підкладки площею $3,24 \text{ см}^2$. Синтез зразків № 1–6 проводили за умов, наведених у табл. 1. Після закінчення синтезу зразки виймали з ванни, змивали залишки відпрацьованого робочого розчину з їхньої поверхні дистильованою водою і сушили на повітрі.

Таблиця 1

Умови синтезу плівок HgS

№ зразка	pH робочого розчину	$C(Hg(NO_3)_2)$, М	$C((NH_2)_2CS)$, М	$C(Na_3C_6H_5O_7)$, М	Температура, °С	Тривалість осадження, хв
1	6,0	0,01	0,02	0,0015	90	5
2	6,4			0,003		
3	6,8			0,006		
4	7,0			0,009		
5	7,1			0,012		
6	7,2			0,015		

Вимірювання pH проводили за допомогою pH-метра pH-150МИ з використанням скляного комбінованого електрода.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиттів досліджуваних зразків отримано на дифрактометрі ДРОН-3.0 (CuK_{α} -випромінювання). Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів та розрахунок теоретичної дифрактограми відомої сполуки з метою ідентифікації фази проводили за допомогою програми PowderCell [10]. Параметри елементарної комірки визначали за допомогою програми FullProf [11].

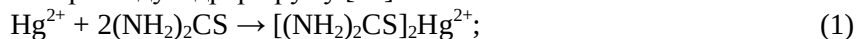
Дослідження оптичних властивостей плівок гідраргерум сульфідів здійснювали на спектрофотометрі XION 500 (Dr. Lange). Сигнал для порівняння проходив через ідентично взяті для осадження зразки плівок скляні підкладки.

Морфологію поверхні зразків плівок HgS досліджували за допомогою растрового мікроскопа РЕМ-106И з системою мікроаналізу. Тривимірні зображення морфології поверхні зразків плівок

HgS отримували за допомогою атомно-силового (АСМ) скануючого 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. Усі дослідження проводили на повітрі. Обробку експериментальних даних і розрахунок параметрів морфології поверхні здійснювали за допомогою програмного пакета Image Analysis 2 (NT-MDT). Товщину плівок вимірювали на профілометрі DEKTAK ІІА (SLOAN).

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

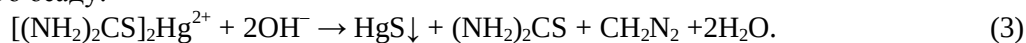
1) утворення комплексу дитіокарбаміду гідраргеруму [12]:



2) гідроліз тринатрійцитрату, як солі слабкої кислоти:



3) руйнування комплексу дитіокарбаміду гідраргеруму внаслідок гідролізу з відщепленням іонів S^{2-} [13, 14] і утворенням нерозчинного гідраргерум сульфід у вигляді плівки, а також утворенням відповідного осаду:



Необхідної швидкості реакції (3) для утворення дзеркальних плівок гідраргерум сульфід у вдалося досягти за $\text{pH} \sim 7$. Тринатрій цитрат ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) обрали як регулятор pH середовища, оскільки водневий показник його насиченого розчину $\sim 8,5$ pH робочих розчинів, за відсутності $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, становив 3,8, а під час додавання невеликої кількості тринатрій цитрату (0,0015–0,015 М) значення водневого показника було у межах 6,0 – 7,2. За таких значень pH відбувалося утворення плівок HgS на поверхнях скляних підкладок. За $\text{C}(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) < 0,0015$ М pH було менше 6,0 і плівки на підкладках фактично не утворювались. Це означає, що за значень pH , менших за 6,0, рівновага реакції (3) зміщується вліво, а за pH більше як 6,0 – вправо. За $\text{C}(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) > 0,015$ М, а також під час використання інших регуляторів pH (натрій гідроксиду, амоній гідроксиду, натрій карбонату) pH робочого розчину становило $> 7,2$ і швидкість утворення осаду в об'ємі робочого розчину значно перевищувала швидкість утворення плівки на поверхні підкладки.

Зі збільшенням товщини плівок їх колір змінювався від світло-коричневого (зразок №1) до темно-коричневого (зразок №6) з дзеркальним відблиском. Адгезія плівок до поверхні скляної підкладки є слабкою, оскільки їх можна легко пошкодити під час накладання незначних механічних навантажень.

Проведеним рентгенофазовим аналізом встановлено, що плівки є однофазними та містять HgS у тригональній модифікації кіновару (рис. 1). Рентгеноструктурним аналізом визначено її кристалографічні характеристики, які наведено у табл. 2.

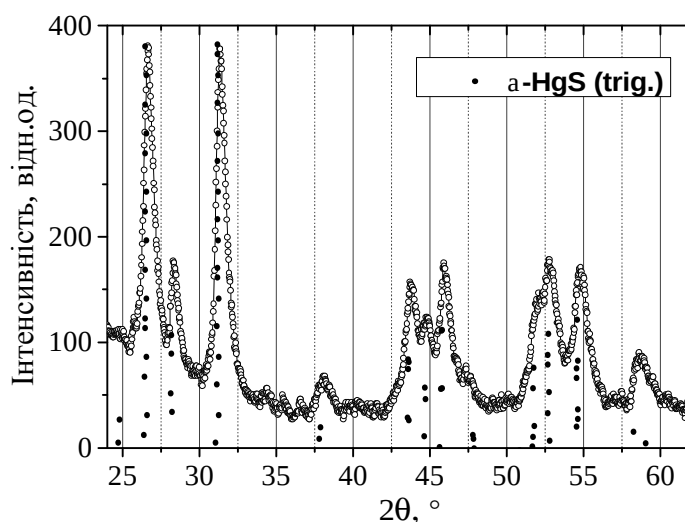


Рис. 1. Експериментальний профіль дифрактограми плівки HgS, отриманої методом хімічного осадження з використанням $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ як регулятора pH , і її порівняння з лініями теоретичної дифрактограми HgS

Кристаллографічні характеристики фази у плівці HgS

Плівка	Фаза у плівці	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки	
					a , нм	c , нм
HgS	α -HgS	HgS	$hp6$	$R\bar{3}_121$	0,41523(4)	0,94813(12)

Проведеним профілометричним аналізом визначено товщини для зразків №1–6 та побудовано залежність товщини плівок HgS від pH робочого розчину. Результати досліджень показані на рис. 2. За збільшення водневого показника робочого розчину від 6,0 до 7,2 товщина отриманих плівок зростала від ~10 до ~80 нм. В інтервалі pH 6,8 – 7,2 збільшення товщини має фактично лінійний характер. Такий результат відповідає збільшенню кількості утворення гідраргерум сульфідів, внаслідок швидкого руйнування комплексу дитіокарбаміду гідраргеруму.

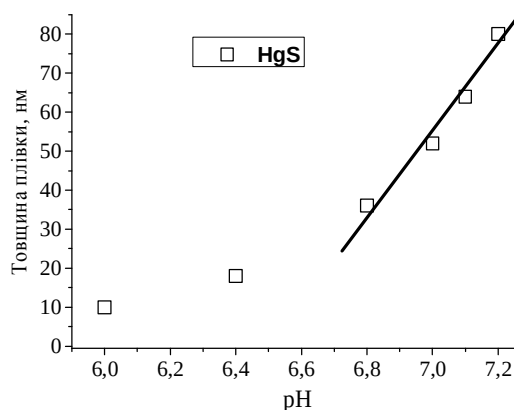
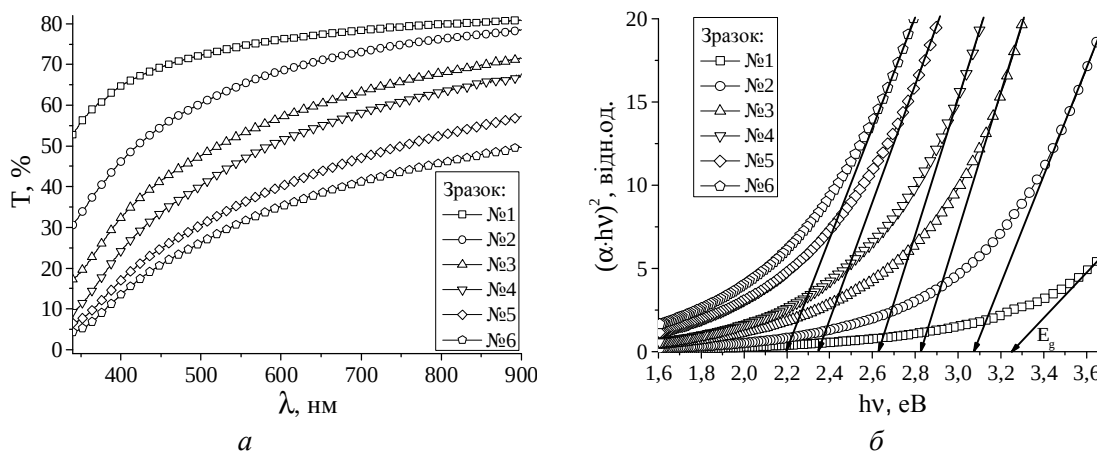


Рис. 2. Залежність товщини плівок HgS від pH робочого розчину

Досліджено оптичні спектри світлопропускання $T(\lambda)$ зразків плівок HgS (1–6) у діапазоні довжин хвиль від 340 до 900 нм (рис. 3, а). З отриманих даних бачимо, що в районі довжин хвиль 340 нм локалізований стрибок світлопропускання. Пропускання плівок помітно зменшується для зразків від 1 до 6, що відповідає збільшенню їхніх товщин. Із залежності поглинання у координатах $(\alpha \cdot hv) - hv$ (рис. 3, б) встановлена наявність країв фундаментального поглинання (оптична ширина заборонених зон, E_g), локалізованих в областях 2,20–3,25 еВ для плівок HgS, що відповідає літературним даним для плівок гідраргерум сульфідів, осаджених хімічними методами [4, 6, 15]. Отриманий діапазон E_g дасть змогу вибрати з нього найдоцільнішу оптичну ширину забороненої зони плівки HgS для її використання у різних комбінаціях шарів у фоточутливих елементах.

Рис. 3. Спектри світлопропускання $T(\lambda)$ (а) та залежності поглинання у координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$ (б) для зразків №1–6 плівок HgS

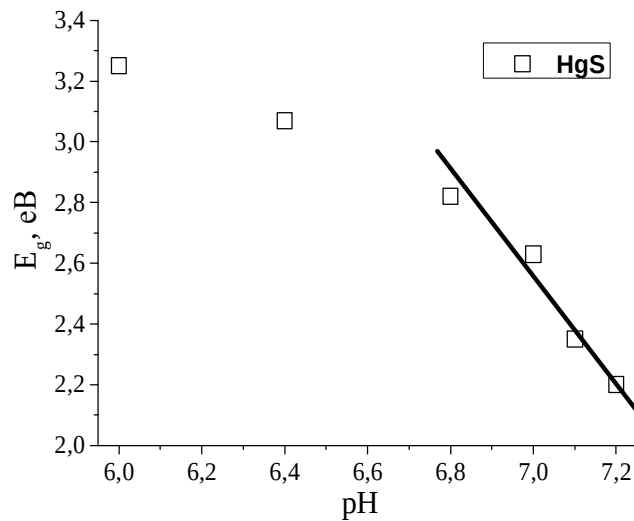


Рис. 4. Залежність зміни краю пропускання плівок HgS від pH робочого розчину

Зменшення числових значень ширини забороненої зони від pH (рис. 4) є наслідком збільшення товщини плівок гідраргерум сульфідів під час переходу значень pH робочого розчину у лужну область. В інтервалі pH 6,8 – 7,2 зменшення E_g як і відповідне збільшення товщини (рис. 2) має чітко виражений лінійний характер. Це дає підстави говорити, що вищевказаний інтервал pH є оптимальний для синтезу тонких плівок гідраргерум сульфідів, оскільки він дасть можливість спрогнозувати E_g та товщину плівок HgS залежно від водневого показника середовища.

З мікрофотографій поверхонь плівок HgS (рис. 5) бачимо, що у ряду зразків № 1–6 за зміни значень pH від 6,0 до 7,2 утворюються однорідні, суцільні покриття з незначною кількістю поверхневих дефектів, кількість яких зростає за більших значень pH. Мікроаналіз плівок HgS показав, що у досліджуваному інтервалі зміни водневого показника утворюються плівки зі складом, близьким до стехіометричного із незначним надлишком атомів Сульфуру (рис. 6).

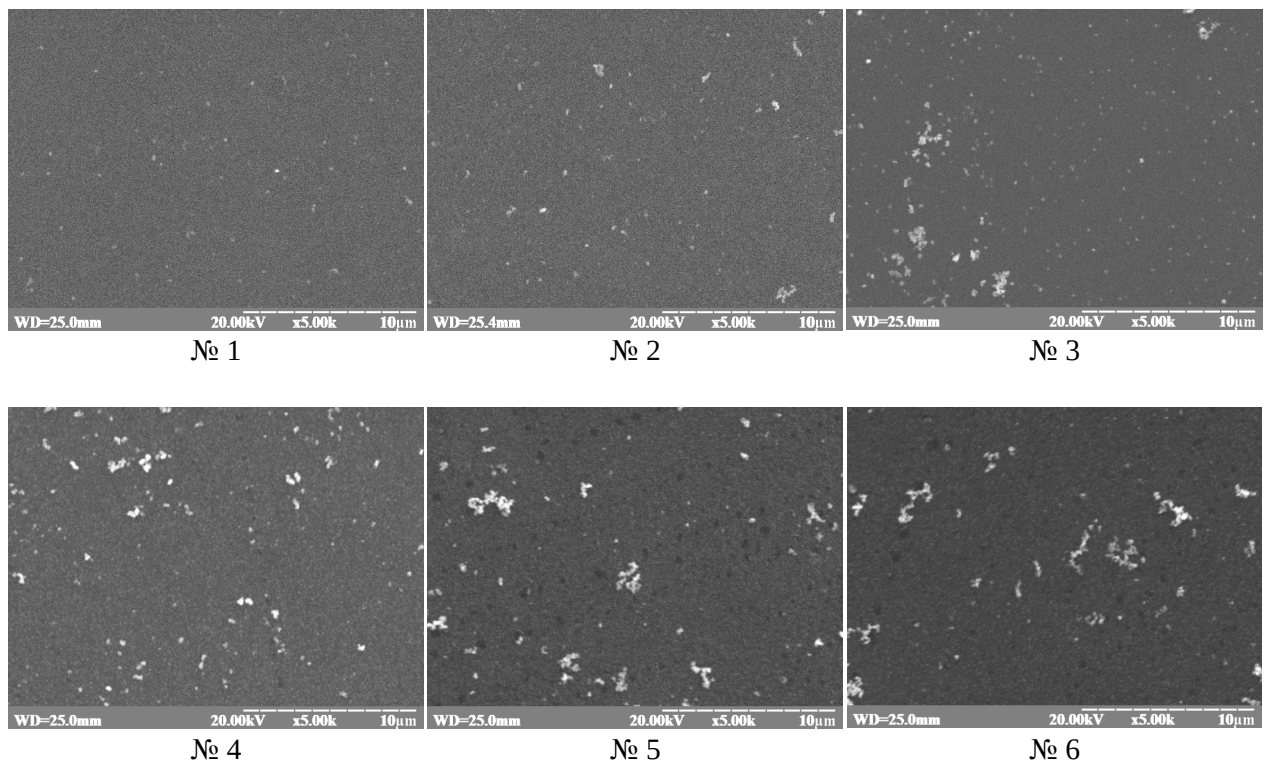


Рис. 5. Морфологія поверхні для зразків № 1–6 плівок HgS

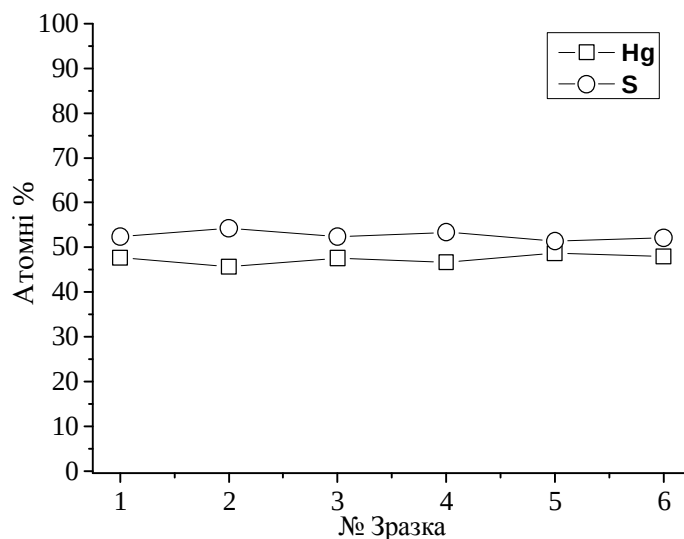


Рис. 6. Залежність атомного вмісту Hg:S для зразків № 1–6 плівок HgS

За допомогою атомно-силової мікроскопії додатково проведено аналіз морфології плівки HgS, отриманої за найбільшого значення рН (максимальної товщини покриття), із роздільною здатністю 10×10 та 5×5 мкм (рис. 7, а, б) та розраховано гістограми висот кристалічних зерен над поверхнею плівки (рис. 7, в, г). Результати досліджень показали, що покриття HgS складаються, переважно, з кристалічних частинок розміром 75–85 нм. Для зразків плівок HgS, отриманих за менших рН, які є з меншою товщиною, оптичним пропусканням та шириною забороненої зони, можна припустити, що вони складаються з кристалітів менших розмірів.

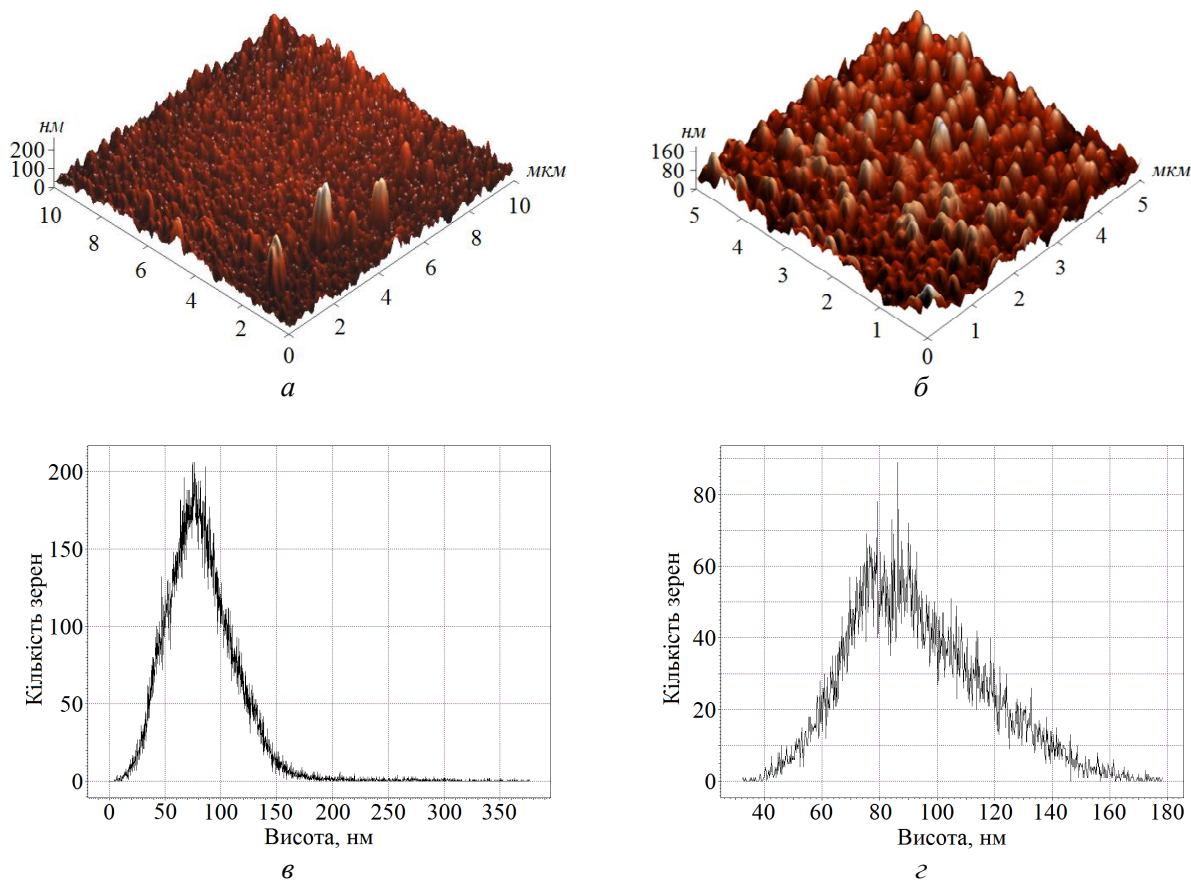


Рис. 7. Тривимірні АСМ зображення поверхні плівки HgS: а – роздільна здатність 10×10 мкм; б – 5×5 мкм та відповідні їм гістограми розподілу висоти кристалічних зерен над поверхнею плівки HgS (в, г)

Висновки. Методом гідрохімічного синтезу з водного розчину синтезовано плівки HgS, використовуючи тіокарбамід як комплексоутворювальний і халькогенізуючий реагент та тринатрій цитрат, як регулятор рН середовища. Проведеним рентгенофазовим аналізом показано, що отримані плівки HgS мають кристалічну структуру кіновару. Для осадження плівок HgS взято такі концентрації тринатрій цитрату, що забезпечили рН робочого розчину в інтервалі 6,0 – 7,2. За цих значень водневого показника досягалася необхідна швидкість реакції і кількість утвореного гідраргерум сульфідру для формування з нього покриття на підкладці. У результаті досліджень впливу рН вихідного робочого розчину встановлений характер зміни товщини, оптичних спектрів пропускання та поглинання, ширини забороненої зони, морфології поверхні та елементного складу плівок гідраргерум сульфідру. За зростання рН у досліджуваному інтервалі товщина плівок HgS зростає від ~10 до ~80 нм, а числове значення оптичної ширини забороненої зони зменшується від 3,25 до 2,20 еВ. Поверхня плівок досліджуваних зразків HgS є однорідною, суцільною з незначною кількістю поверхневих дефектів, кількість яких є незначно більшою за вищих значень рН. При цьому елементний склад плівок гідраргерум сульфідру не змінюється. Встановлено, що оптимальне значення водневого показника робочого розчину є в межах 6,8 – 7,2, на що вказує характер лінійного зменшення оптичної ширини забороненої зони і відповідне лінійне збільшення товщини. Синтезовані напівпровідникові тонкі плівки HgS є однорідними, у своєму складі не містять домішок інших фаз і, завдяки таким властивостям, можуть стати основою для виробництва фоточутливих елементів.

1. Sobhani A. Synthesis, characterization and optical properties of mercury sulfides and zinc sulfides using single-source precursor / A. Sobhani, M. Salavati-Niasari, M. Sobhani // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – Vol. 16(2). – P. 410–417.
2. Wang H. A microwave assisted heating method for the rapid synthesis of sphalerite-type mercury sulfide nanocrystals with different sizes / Wang H., J. Zhang, J. Zhu // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – Vol. 233(4). – P. 829–836.
3. Najdoski M. Z. Chemical bath deposition of mercury (II) sulfide thin layers / M. Z. Najdoski, I. S. Grozdanov, S. K. Dey, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – Vol. 8(10). – P. 2213–2215.
4. 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.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
6. Patil R. S. Photoelectrochemical studies of chemically deposited nanocrystalline p-type HgS thin films / R. S. Patil, T. P. Gujar, C. D. Lokhande, et al. // *Solar Energy*. – 2007. – Vol. 81(5). – P. 648–652.
7. Bhuse V. M. Structural, Optical and Electrical Properties of Nanocrystalline Hg(SSe) Semiconductor Alloy Thin Films / V. M. Bhuse // *Archives of Applied Science Research*. – 2011. – Vol. 3(5). – P. 339–349.
8. Wang H. A sonochemical method for the selective synthesis of α -HgS and β -HgS nanoparticles / H. Wang, J. Zhu // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2004. – Vol. 11(5). – P. 293–300.
9. Chattarki A.N. Synthesis, structure and spectro-microscopic studies of polycrystalline $Hg_xPb_{1-x}S$ thin films grown by a chemical route / A. N. Chattarki, N. N. Maldar, L. P. Deshmukh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 597. – P. 223–229.
10. Kraus W. Powder Cell for Windows [Електронний ресурс] / W. Kraus, G. Nolze // Berlin. – 1999. – Режим доступу – http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html.
11. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis / J. Rodriguez-Carvajal // *Satellite Meeting on powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*. – Toulouse, France, 1990. – P. 127.
12. Olsen T. A. Mercury-Thiourea Complex Ion Chromatography: Advances in System Chemistry and Applications to Environmental Mercury Speciation Analysis / T. A. Olsen, T. H. Huang, R. Kanissery, R. J. M. Hudson // *ACS Symposium Series*. – 2015. – Vol. 1210. – P. 115–151.
13. Chang Y. Investigate the Reacting Flux of Chemical Bath Deposition by a Continuous Flow Microreactor / Y. Chang, Y. Su, D. Lee, et al. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2009. – Vol. 12(7). – P. h244–h247.
14. Cetinkaya S. Nucleation and Growth of Zinc Sulfide Nanoparticles in Ultrathin Polymer Films by Layer-by-Layer Polyionic Assemblies / S. Cetinkaya, Q. Zhou, S. Zhang, et al. // *Soft Nanoscience Letters*. – 2011. – Vol. 1. – P. 33–40.
15. Najdoski M.Z. Chemical bath deposition of mercury(II) sulfide thin layers / M. Z. Najdoski, I.S. Grozdanov, S K. Dey, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – Vol. 8(10). – P. 2213–2215.