

Р. І. Гладь, Р. Р. Гумінілович, П. Й. Шаповал, Й. Й. Ятчишин
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра аналітичної хімії

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ІНДІЙ СУЛЬФІДУ, ОДЕРЖАНИХ ХІМІЧНИМ ОСАДЖЕННЯМ

© Гладь Р. І., Гумінілович Р. Р., Шаповал П. Й., Ятчишин Й. Й., 2017

Розглянуто та проаналізовано основні аспекти синтезу тонких плівок індій сульфідом методом хімічного осадження. Звернуто увагу на вибір методу хімічного осадження у зв'язку з його перевагами. Проаналізовано основні умови синтезу плівок (природа і концентрація реагуючих речовин робочого розчину, температура, час осадження, природа підкладки, умови відпау) та розглянуто їхній вплив на фазовий склад, оптичні та морфологічні властивості плівок. Підсумовано результати досліджень фізико-хімічних властивостей плівок. Виділено оптимальні умови хімічного осадження плівок індій сульфідом залежно від природи підкладки і способу її попередньої підготовки. Особлива увага приділена аналізу, порівняння фізико-хімічних властивостей плівок залежно від умов синтезу.

Ключові слова: індій сульфід, тонкі плівки, хімічне осадження, фотоелементи.

R. I. Hlad, R. R. Guminilovych, P. Y. Shapoval, Y. Y. Yatchyshyn

SYNTHESIS AND PROPERTIES INDIUM SULFIDE THIN FILMS OBTAINED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION

© Hlad R. I., Guminilovych R. R., Shapoval P. Y., Yatchyshyn Y. Y., 2017

The main aspects of synthesis of indium sulphide thin films by chemical deposition were considered and analyzed. The attention is focused on the choice of chemical bath deposition method due to its benefits. Analyzed basic conditions of synthesis films (nature and concentration of the reagents in working solution, temperature, precipitation time, the nature of the substrate, annealing conditions) and examined their impact on the phase composition, optical and morphological properties of the films. Summed up investigations results of physical and chemical properties of the films. Highlighted optimal conditions for chemical bath deposition films of indium sulfide depending on the nature of the substrate and the method of preparation. Particular attention is paid to the analysis, comparison physical and chemical properties of films according to the synthesis conditions.

Key words: indium sulfide, thin films, chemical deposition, solar cells.

Постановка проблеми. Зусилля науковців, які займаються розробкою функціональних матеріалів чи їхнім вдосконаленням, стануть ефективнішими, якщо будуть скеровані не тільки на синтез нових хімічних речовин, а й на створення матеріалів із заданим комплексом функціональних властивостей з використанням вже відомих сполук відомими технологічними методами. Насамперед це стосується напівпровідникових плівкових матеріалів. Масове виробництво тонкоплівкових пристроїв можливо лише за умови, коли методи їх одержання будуть технологічно простими, малозатратними, гнучкими у керуванні з високою відтворюваністю властивостей отримуваних матеріалів.

Дослідження тонкоплівкових халькогенідів металів, виконані протягом останніх десятиліть, показали, що перехід від макро- і мікророзмірів до розмірів в інтервалі 1...100 нм призводить до якісних змін фізико-хімічних властивостей, а саме: електропровідності, магнетизму, поглинання і випромінювання світла, оптичного заломлення, термостійкості, міцності. Такі властивості відсутні у макро- і мікроскопічних тіл тієї самої хімічної природи. Це є визначальним фактором для розвитку нанотехнологій у сучасній науці і техніці.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Аналіз наукових статей за базою ScienceDirect показує збільшення загальної кількості публікацій, що стосується тонких плівок. Підвищений інтерес спостерігається до напівпровідникових матеріалів групи A^3B^6 з подальшим їх застосуванням в оптоелектронній, фотоелектричній промисловості і фотоелектрохімічних сонячних елементах [1]. Наобхідно зауважити, що коли наприкінці 1990-х – на початку 2000-х років лише кожна 15 публікація розглядала можливість використання тонких плівок для сонячних фотоперетворювачів, то сьогодні це питання розглядає вже кожна п'ята публікація.

Напівпровідникові метал-сульфідні та метал-селенідні тонкі плівки завдяки своїм унікальним оптоелектричним властивостям можуть бути використані у фотоелектричних системах. Найбільшого використання набули плівки CdS. Але через токсичність кожен існує великий інтерес замінити CdS іншими напівпровідниковими плівками з подібними або навіть кращими властивостями, одержаними хімічним осадженням (ХО). Одним з перспективних кандидатів заміни кадмій сульфід є хімічно осаджені плівки індій сульфід. In_xS_y – напівпровідник p-типу з шириною забороненої зони (2,0–2,8 eV) [2], який є нетоксичним матеріалом та може бути використаний як буферний шар у CIS сонячних батареях. Під час використання індій сульфід як буферного шару спостерігали задовільні вольтамперні характеристики [2, 3].

Плівки індій сульфід, завдяки своїй стійкості і оптоелектронним властивостям, можуть використовуватись у таких галузях: виготовлення люмінофорів, фотоелементів сонячних батарей, у фотогальванічних електричних генераторах та ін. Є відомості про сонячні елементи, створені на основі гетероструктур $Cu(In,Ga)Se_2-In_2S_3$, ККД яких становить 15,7 % [4–6]. У той самий час плівки індій сульфід можуть бути базовим матеріалом (підкладкою) під час осадження складних напівпровідників, таких як $CuInS_2$, $CuInSe_2$, $AgInS_2$, $CuAgInS_2$ [2, 3].

Залежно від температури і тиску In_2S_3 існує у трьох кристалографічних фазах, таких як α , β , γ . Серед них $\beta-In_2S_3$ є найстабільнішою фазою за кімнатної температури. За низьких температур переважає кубічна ($a = 5,395 \text{ \AA}$) модифікація зі щільною упаковкою атомів S, де 70 % атомів In хаотично розташовані на октаедричній, а решта на тетраедричній площинах. $\beta-In_2S_3$ утворена з решіток шпінелі ($a = 10,734 \text{ \AA}$), де вісім тетраедричних площин є навколо In, хоча чотири площини є порожніми. γ -модифікація має гексагональну ($a = 3,85 \text{ \AA}$, $c = 9,15 \text{ \AA}$) структуру. Крім того, за високих тисків є ромбоєдрична ζ фаза, отримана за тиску 35 Кбар та температури 500 °C ($a = 6,561$, $c = 17,5 \text{ \AA}$) [6].

Одержання тонких плівок In_2S_3 здійснюється різними способами, такими як спрей-піроліз [7], вакуумне осадження [5], електроосадження, хімічне осадження [2, 4–6, 8–16], хімічне осадження з парової фази [17], іонно-молекулярне напилювання (ILGAR) [14], співвипаровування [18–20], радіочастотне напилення [21], осадження атомних шарів [22–23], епітаксія атомних шарів [24]. Серед перелічених методів ХО є найпростішим у технологічному плані, дає змогу використовувати різноманітні комбінації вихідних речовин, та отримувати широкий спектр багатокомпонентних напівпровідникових сполук за температур $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ширина забороненої зони плівок змінюється у широкому діапазоні регулюванням температури реакції, часу осадження та підкладки, на якій проводиться осадження плівки. Ширина забороненої зони в $\beta-In_2S_3$ є вузькою, навіть за вищих температур, ніж у $\alpha-In_2S_3$. Відома також можливість формування сполук $In(OH)_xS_y$ та $In(OH)_3$ під час синтезу [12].

Донором іонів In^{3+} виступають солі індій хлорид ($\text{InCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$) чи індій сульфат ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$), а донором S^{2-} є тіоацетамід (ТАА, CH_3CSNH_2). В усіх випадках досліди проводили у кислому середовищі: $\text{pH} = 1-2,5$. За значення $\text{pH} = 3,1$ вже спостерігали утворення сполуки $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$, а за вищих – $\text{In}(\text{OH})_3$ [12]. Кисле середовище створювали за допомогою розчину сульфатної кислоти. Ацетатну або лимонну кислоти додають як комплексоутворювальні агенти. Попередньо готували підкладки. Переважно підкладкою є скло. Як варіант, використовують боросилікатне скло [14], полімери (напр., поліетиленнафталат) [10], фтороване оксидом олова скло [6], або ж підкладкою є системи скло/ SnO_2 [11-12], скло/ Cu_3BiS_3 [15], ІТО/скло [2, 8, 16] тощо. Скло промивають хромовою сумішшю і сушать на повітрі протягом 10–15 хв. Температура досліду коливалась у межах 50–90 °С. Товщина плівок прямопропорційна до часу осадження і дуже залежить від природи підкладки та попередньої її обробки перед осадженням. Фактично, в усіх випадках синтезу плівок спостерігається одна фаза: $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$. Умови отримання та властивості плівок індій сульфідів наведені у табл. 1.

Результати досліджень та їх обговорення

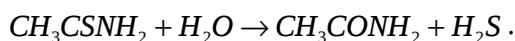
Механізм зародження і ріст тонких плівок In_2S_3

Повну енергію між взаємодіючими поверхнями можна розділити на три складові: електростатичну взаємодію, вандерваальсівську, гідратаційну взаємодію. Переважно електростатична взаємодія – це домінуючий фактор під час хімічного осадження. Хімія розчину дуже впливає на формування плівок. Нуклеація може відбуватись у розчині (гомогенна) або на підкладці (гетерогенна). Фізичні властивості плівок через ступінь перенасичення, міжфазну енергію і силу координаційних зв'язків у хелатуючих реагентах.

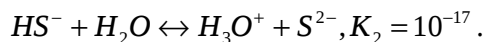
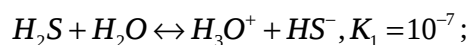
Самоорганізовані шари (СОШ) на поверхні підкладки створюють середовище для досліджень властивостей поверхні на зародження острівців твердих речовин з рідких фаз. Для зменшення міжфазового натягу, який сприяє гетерогенному зародженню на поверхні, наносять додаткові речовини, які мають хімічну подібність з In_2S_3 [16].

Метод ХО побудований на утворенні твердої фази з розчину, який складається з двох стадій: утворення острівців і росту частинок. Гомогенна нуклеація з утворенням тонких плівок In_2S_3 розпочинається з утворення ядра In_2S_3 на поверхні підкладки з подальшим ростом частинок до певної товщини.

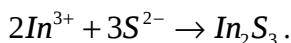
Механізм утворення плівок індій сульфідів методом ХО виглядає так [6]: тіоацетамід (ТАА) як донор сульфід іонів гідролізує у нейтральному середовищі, а особливо у кислому розчині, у якому відбувається осадження під час нагрівання:



Після чого:



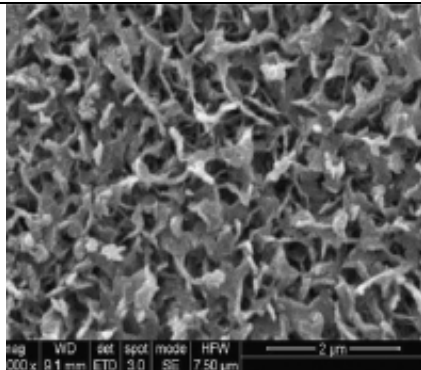
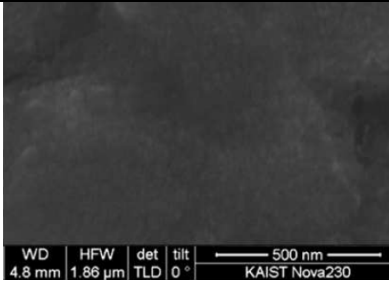
Оскільки константа кислотності K_1 більша, ніж K_2 на 10 порядків, у розчині переважатимуть іони HS^- , а концентрація S^{2-} буде низькою. Індій в розчині буде у вигляді комплексу. Хелатуючі агенти – ацетатна [2, 4-6, 8, 10-12, 14-15] або лимонна кислоти [6], триетаноламід [16]. Константи нестійкості комплексів мають малі значення ($\lg \beta = 3,5 - 6,2$) [25], тому комплекси руйнуватимуться повільно і іони In^{3+} будуть вивільнятися з малою швидкістю. Внаслідок іон-іонної нуклеації між іонами In^{3+} та S^{2-} утворюються ядра In_2S_3 на поверхні підкладки:

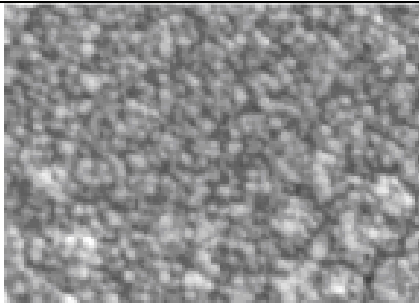
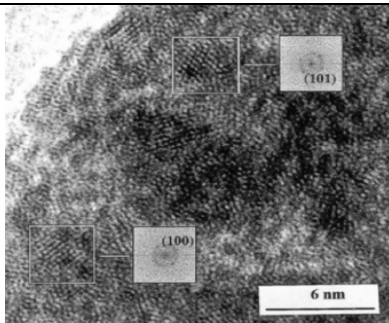
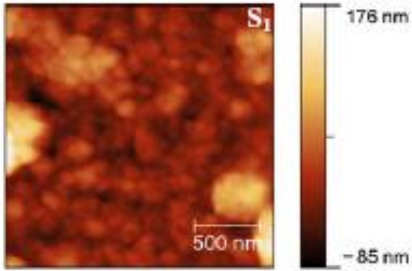


Після певного проміжку часу, коли поверхня підкладки вкриється частинками індій сульфідів, саме вони почнуть відігравати роль підкладки, на яку продовжуватиметься осадження і збільшуватиметься товщина плівкового покриття. Механізми росту на границі “плівка-плівка” для цих систем досліджені мало і потребують детального вивчення (табл. 1).

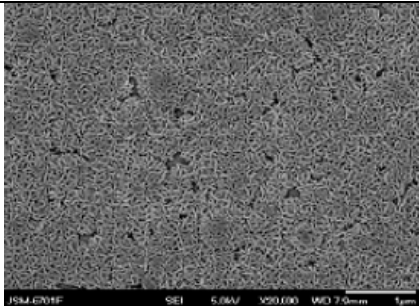
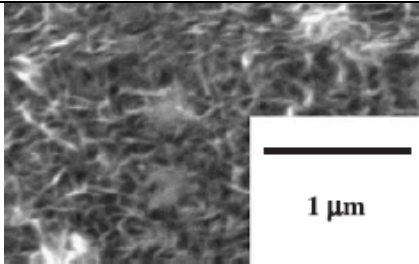
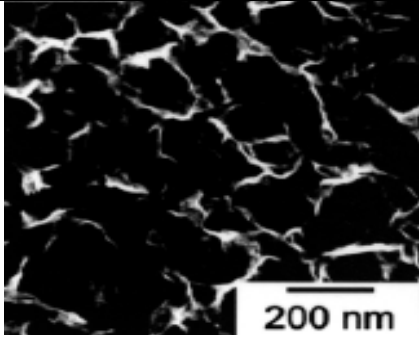
Таблиця 1

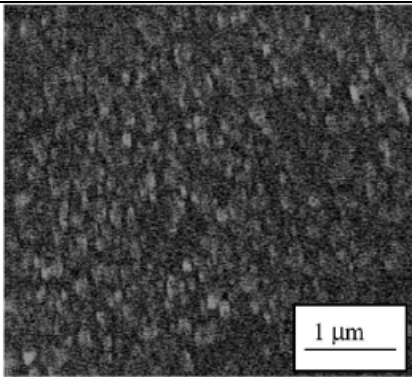
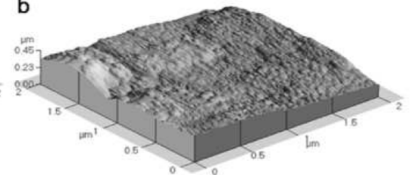
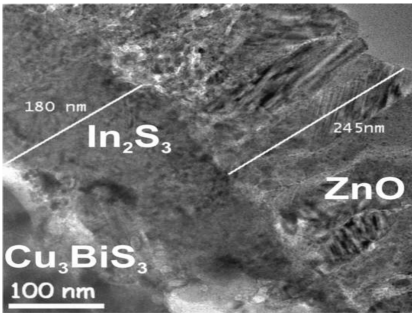
Умови синтезу та властивості плівок індій сульфіді

№ з/п	Склад суміші у ванній	Товщина	Підкладка	Морфологія поверхні	Примітки	Посилання
1	2	3	4	5	6	7
1	10 мл $C(\text{InCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \text{ M}$ + 20 мл $C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,4 \text{ M}$ + 20 мл а) $C(\text{лим. к-ти}) = 0,4 \text{ M}$; б) $C(\text{ацетатної к-ти}) = 0,4 \text{ M}$ pH = 1-2 T = 80 °C t_D = 1–16 год	а) 20 мкм б) 11 мкм	Скло	 SEM знімки плівок In_2S_3 з лимонною кислотою, як комплексуючим агентом, час осадження 8 год., T = 80 °C, pH = 2	Ріст плівок дуже залежить від pH середовища. За pH = 1 утворюються довгі нанопластили завтовшки 20–30 нм і завдовжки 100–300 нм, коли за pH=2 утворюються “закручені” плівки завтовшки 10–20 нм. Коефіцієнт пропускання під час використання лимонної кислоти як комплексоутворювального реагента, вищий, ніж під час використання ацетатної кислоти. Плівки складаються з нанопластівців, які кристалізувались у кубічній структурі $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ з шириною забороненої зони $E_v = 2,2\text{--}2,4 \text{ eV}$	[4]
2	$C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,1 \text{ M}$ $C(\text{InCl}_3) = 0,025 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ M}$ pH = 2 t_D = 5 - 27 хв Оптимальний t_D = 17 хв	30–200 нм	ІТО/скло	 SEM знімки плівки In_2S_3 осадженої протягом 17 хв на підкладці CIGS	За попередньої обробки підкладки $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ пероксидом водню синтезують плівки In_2S_3 завтовшки 30 нм. Відпал In_2S_3 плівки за 200 °C протягом 45 хв у повітрі або вищої температури дає змогу зменшити значення ширини забороненої зони плівок In_2S_3 від 3 до 2 eV та зменшити вміст кисню у плівках In_2S_3. Відпал покращує покриття In_2S_3 на поверхні CIGS та усуває поверхневий дефект донора за 1,18 eV	[2]
3	$V(\text{InCl}_3) = 10 \text{ мл}$ $C(\text{InCl}_3) = 0,1 \text{ M}$ $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 20 \text{ мл}$ $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \text{ M}$ $V(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 20 \text{ мл}$ $C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 1,0 \text{ M}$ T = 27°C t_D = 7, 28, 50, 72 год	180–425 нм	Поліетилен нафталат (ПЕН)	-	$E_v = 2,36\text{--}2,68 \text{ eV}$. Спостерігали суміш тетрагональної та кубічних форм In_2S_3. Двофазова суміш не залежить від типу субстрату	[10]

1	2	3	4	5	6	7
4	$C(\text{InCl}_3) = 0,025 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,1 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ M}$, $T = 50\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_D = 1 \text{ год.}$	85–120 нм	Скло	 СЕМ знімок плівки In_2S_3 осадженої протягом 1 год. за $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$	Хімічна стехіометрія, морфологія і кристалічність поверхні дуже залежить від температури ванни	[5]
5	$C(\text{In}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,1 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,5 \text{ M}$ $C(\text{NH}_4\text{Cl}_3) = 1,4 \text{ M}$ $C(\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}) = 80 \text{ \%}$ $T = 50\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_D = 40\text{--}240 \text{ хв.}$	25–226 нм	а) скло б) FTO (фтороване оксидом олова скло)	 ТЕМ знімок плівок In_2S_3 на скляній поверхні	$E_v = 2,75 \text{ eV.}$ $T = 70 \text{ \%}$ у видимій ділянці. Зворотним резерфордовим розсіюванням встановлено співвідношення атомів у плівках: $\text{In:S:O} = 1,0:1,76:1,07.$ Плівки є аморфними або полікристалічними залежно від природи підкладки. ТЕМ аналіз плівок осаджених на FTO показав присутність однієї $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ фази	[6]
6	$C(\text{InCl}_3) = 0,025 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,1 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ M}$ У зразки вносили домішки Sn^{2+} (вихідний агент $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), а саме 0; 0,5; 1; 2 мг. Відповідно, що досліджуються, зразки називали S_0 , $S_{0,5}$, S_1 , S_2 . $\text{pH} = 2$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_D = 45 \text{ хв}$	198–353 нм	Борсилікатне скло	 Поверхня плівки під час додаванні 1 мг домішок Sn^{2+} у ванну	$E_v = 2,76\text{--}2,93 \text{ eV.}$ Збільшення концентрації домішок станує понад 0,7 % ат. частки зменшує розмір частинок, що збільшує відстань між ними у структурі та збільшує ширину забороненої зони, зменшує провідність плівок	[14]

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
7	$C(\text{In}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,01 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,03 \text{ M}$ $C((\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}) = 0,03 \text{ M}$, як комплексуючий агент $\text{pH} = 2,2 - 2,3$ $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_D = 28-90 \text{ хв}$	50–500 нм	ІТО/скло + шари 3-амінопро- пілтрието- ксилану	 Поверхня плівки In_2S_3 за часу осадження 60 хв	Скло попередньо занурювали у розчин складу (H_2O_2 : $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3:7$) за $90 \text{ }^\circ\text{C}$ на 1 год і потім промивали дистильованою водою. Знайдено одну кубічну структуру кристаліту In_2S_3 з розміром приблизно 10,6 нм. Найбільші значення фотоструму в УФ-ділянці. Тонкі плівки мають високий коефіцієнт поглинання в ультрафіолетовому діапазоні і характеризуються високим коефіцієнтом пропускання у видимій ділянці спектра. Зі збільшенням часу осадження значення фотоструму збільшується	[16]
8	$C(\text{InCl}_3) = 0,025 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,1 - 0,65 \text{ M}$ CH_3COOH , як комплексоутворювач $\text{pH} = 2,35 - 2,45$ $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_D = 30 - 90 \text{ хв}$	0,3–0,68 мкм	Скло, Скло/ SnO_2	 СЕМ знімок плівки In_2S_3 за осадження протягом 45 хв	Спостерігали $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (400) фазу під час осаджень в усіх випадках, а також за часу осадження 60 і 90 хв спостерігали суміш In_6S_7 (214) та $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (400). Усі зразки, які осаджували на склі/ SnO_2 , включають небажаний In_6S_7 навіть після відпалу	[11]
9	$C(\text{InCl}_3) = 0,05 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,1 \text{ M}$ $\text{pH} = 3.1$ $T = 30, 70 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_D = 1 - 2,5 \text{ год}; 24, 40, 63 \text{ год}$	50–1300 нм	Скло/ SnO_2	 СЕМ знімок плівки, 1 год $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$	Є суміш In_2S_3 та $\text{In}(\text{OH})_3$, сполука подана як $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$. Морфологія поверхні синтезованих плівок за $70 \text{ }^\circ\text{C}$ є однорідніша, ніж за температури $30 \text{ }^\circ\text{C}$	[12]

1	2	3	4	5	6	7
10	$C(\text{InCl}_3) = 0,01 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,01 \text{ M}$ $C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ M}$ $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,3 \text{ M}$ $T = 70^\circ\text{C}$ $t_D = 25\text{--}35 \text{ хв}$	55–85 нм	Скло/ITO	 СЕМ знімок плівки In_2S_3, $t_D = 25 \text{ хв}$	$T = 70\text{--}80 \%$ $E_v = 2,48\text{--}2,61 \text{ eV}$	[8]
11	$\text{InCl}_3 + \text{CH}_3\text{CSNH}_2$ $T = 60^\circ\text{C}$ $t_D = 1 \text{ год}$	80–170 нм	Скло/ Cu_3BiS_3	b  АФМ знімок плівки In_2S_3 завтовшки 140 нм  Знімок високороздільною пропускнуною електронною мікроскопією поверхні $\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$	$T = 70 \%, E_v = 3.5 \text{ eV}$. Плівки Cu_3BiS_3 , нестійкі у кислому середовищі, тому осадження In_2S_3 потрібно проводити двостадійно. За товщини, меншої за 100 нм, утворюється аморфна структура. Спостерігали утворення однієї структури $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	[15]

Структура плівок

Морфологія плівок, отриманих методом ХО, залежить від багатьох чинників: умов синтезу (температури, часу осадження, складу суміші у ванній, рН-середовища), відпалу та підкладки і її попередньої обробки. Дослідження структури плівок у процесі їх росту з парової фази дало змогу визначити основні джерела дефектів у плівках. До них належать: дефекти підкладки, бо плівка може наслідувати дислокації підкладки; дислокації невідповідності; малокутові межі, які утворюються під час зростання стабільних великих зародків, що мають різну орієнтацію; дефекти упаковки, які виникають під час коалесценції зародків. Причина їх виникнення – невідповідність ґраток зародків, пов'язана із порушенням порядку чергування атомних площин за злиття стабільних зародків порівняно з непорушеним монокристалом. Дефекти упаковки можуть виникати і в місці контакту зародка і підкладки; дислокації, що виникають через ефекти пластичної деформації вирощуваної плівки. Аналіз електронних мікрофотографій свідчить про те, що структура дислокації плівок тісно пов'язана з існуванням пружних механічних напруг. Оскільки перехід пружної деформації у пластичну має стрибкоподібний характер, то і густина дислокацій зростає стрибкоподібно. Після виникнення дислокацій напружений стан змінюється, і відбуваються процеси заліковування дефектів. За низької температури конденсації дислокації очевидні, також вони виникають і в процесі переходу пружної деформації у пластичну, однак критична товщина у цьому випадку розташована завжди в області суцільних плівок [9, 26]. Це пов'язано із тим, що за низької температури конденсації на підкладці утворюються набагато більше зародків, і вони зростаються у суцільну плівку за меншої товщини, ніж за високої температури. Інакше кажучи, чим вища температура, тим більша товщина, за якої відбувається утворення суцільної плівки (за постійної швидкості конденсації). Перераховані дефекти спостерігаються для багатьох гетерогенних систем “підкладка-плівка” [26].

Чим більший час синтезу, тим більша товщина плівки і відповідно менший коефіцієнт пропускання. Автори [15] спостерігали, що для плівок завтовшки менше 100 нм. характерна аморфна структура, а за більших товщин – на дифрактограмі виявили два піки $14,2^\circ$ та $22,7^\circ$, які відповідають дифракційним площинам (103) та (107) тетрагональної кристалічної структури $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.

Вплив природи комплексоутворювача

Структура і властивості плівок індій сульфідів, отриманих з використанням різних комплексоутворювачів, відрізняються. Так, під час використання ацетатної кислоти [4] кристалічність, коефіцієнт пропускання плівок є кращі, ніж під час використання цитратної кислоти. Поверхні плівок однорідні, коли під час використання ацетатної кислоти на поверхні залежно від часу осадження утворюються дефекти у вигляді хаотично розташованих частинок. При рН 2 координаційні можливості цитратної кислоти (цитрат іонів) є сильнішими, ніж в ацетатної кислоти (ацетат іонів).

Вибір комплексоутворювача дає змогу контролювати товщину отриманої плівки. Під час використання ацетатної кислоти, за час синтезу 8 год її товщина становить 20 мкм, під час застосування лимонної кислоти за тих самих умов удвічі менша – 11 мкм [4].

Вплив природи підкладки

Модельною підкладкою у більшості досліджень є скло, яке має аморфну структуру. Незважаючи на це, спостерігається утворення плівок індій сульфідів кубічної, тетрагональної та структур змішаного типу [2, 4–6, 8–9, 11–16, 23]. У багатьох роботах автори використовували для синтезу підкладки типу скло/ SnO_2 [11–12], скло/ІТО [2, 8, 16].

У результаті синтезу на підкладках скло/ІТО [2, 16] утворюються однорідні по усій поверхні плівки з високим значенням коефіцієнта пропускання – 70–85 % і шириною забороненої зони $E_v = 2,05\text{--}2,61$ еВ. Для отриманих плівок спостерігали провідність р-типу. Морфологія поверхні стає одноріднішою через усунення гідроксильних радикалів; плівки обробляють H_2O_2 та відпалюють за температури 200°C протягом 1 год.

За синтезу на підкладці скло/ SnO_2 [11–12] коефіцієнт пропускання становить 70–80 %, плівки однорідні, трапляються дефекти [20]. Наявна суміш фаз $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ та In_6S_7 . Відпал покращує морфологію поверхні та фізико-хімічні властивості плівок, але не усуває небажану фазу In_6S_7 .

В усіх випадках для синтезу були використані солі індію як джерело іонів In^{3+} . Донори S^{2-} - тіоацетамід або натрій сульфід. Комплекуючі агенти – ацетатна, оксалатна або лимонна кислоти, триетаноламід, тринатрій цитрат. Реакцію проводили у кислому середовищі ($\text{pH} < 3,5$). Змінювали лише комплексоутворювачі та підкладки. Залежно від двох останніх чинників, змінювались фізичні властивості та морфологія поверхні плівок. Тому можна виділити певні особливості під час використання підкладок різної природи.

Оптимальні умови синтезу плівок In_2S_3 на скляних підкладках:

1. $\text{pH} = 2,35$; контроль pH здійснюється додаванням сульфатної кислоти та натрій гідроксиду
2. Температура робочого розчину – $50\text{--}70^\circ\text{C}$.
3. Час осадження – $30\text{--}60$ хв.

Оптимальні умови синтезу плівок In_2S_3 на підкладках скло/ SnO_2 (шар SnO_2 переважно є омічним контактом у сонячному елементі $\text{CuInS}_2/\beta\text{-In}_2\text{S}_3$):

1. $\text{pH} = 1\text{--}3$.
2. Температура робочого розчину – $30\text{--}70^\circ\text{C}$.
3. Час осадження – $30\text{--}150$ хв.

Оптимальні умови синтезу плівок In_2S_3 на підкладках скло/ІТО:

1. $\text{pH} = 1\text{--}3$.
2. Температура робочого розчину – $70\text{--}80^\circ\text{C}$.
3. Час осадження – $5\text{--}90$ хв.

Вплив часу осадження

У табл. 1 вказано великий часовий діапазон проведення синтезу плівок індій сульфідів: від 5 хв до 63 год за високих температур. З погляду промислового виробництва довготривалий синтез є енергетично затратним. Тому підбір оптимального часу осадження є одним з важливих параметрів для створення економічно доцільного методу промислового виробництва сонячних елементів на основі індій сульфідів. У [4, 8] досліджено вплив тривалості осадження на структурні особливості плівок індій сульфідів. В усіх випадках після осадження спостерігається фаза $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (440). До 45 хв лише одна фаза, а за 60 і 90 хв ще утворюється додатково відповідно фазі In_6S_7 (214) та $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (400). Відпал викликає багато інших фаз: $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (311), в усіх часових рамках, In_6S_7 (504) за 90 хв. Найкраща кристалічність спостерігається за 60 хв осадження, наявна значна частина $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (610). Варто зазначити, що pH розчину зменшується протягом 60 хв часу синтезу. Також звернули увагу на існування додаткової фази In_6S_7 у плівках, осаджених протягом більше як 60 хв без відпалу та протягом 90 хв – з подальшим відпалом.

Вплив pH розчину

Проаналізувавши літературу, можна стверджувати, що осадження плівок проводиться у дуже кислому середовищі, $\text{pH} = 1\text{--}2,5$. Іон In^{3+} у водних розчинах гідролізує, тому і обирається дуже кисле середовище, щоб не утворювались гідроксокомплекси. За значення $\text{pH} = 2,35$ під час осадження спостерігали лише одну фазу $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, коли вже за значення 2,45 – суміш різних фаз. Як згадувалось раніше, відпал покращує кристалічність. За $\text{pH} = 2,35$ кристалографія плівки має переважальну орієнтацію (440) напрямку, а для 2,45 – утворенням In_6S_7 , орієнтація (106). Тому найкраще pH для синтезу плівок – 2,35. У табл. 2 наведені переважальні орієнтації шарів, отриманих методом ХО на скляній підкладці за різних значень концентрацій ТАА: час осадження – 60 хв, $\text{pH} = 2,35$ [11, 13].

Таблиця 2

Орієнтація шарів залежно від концентрації ТАА

[ТАА], М	0,10	0,15	0,20	0,25	0,35	0,45
$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (a)	(440)	(440)	(440)	(440)	(311)	(440)
$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (b)	(610)	(440)	(440)	(440)	(400)	(440)
In_6S_7 (a)	(214)	-	-	-	-	-
In_6S_7 (b)	-	-	-	-	(410)	(304)

а) до відпалу; б) після відпалу.

Вплив температури робочого розчину

Температура – важливий параметр у методі ХО. Інформацію про механізми росту плівок можна отримати, досліджуючи зміну оптичних характеристик плівок від часу осадження за різних температур. Температура впливає на швидкість вивільнення сульфід-іонів і на дисоціацію іонів індію з комплексу. Можна зауважити, що вимірний коефіцієнт пропускання плівок, вирощених за температури ванни 50 °С, становить 60 % та збільшується зі збільшенням температури ванни [5]. Середній коефіцієнт пропускання плівок за вищих температур становив більше як 80 % [5, 14]. Нижчі значення коефіцієнта пропускання, що спостерігаються у плівках, які синтезовані за нижчої температури ванни, зумовлені стехіометричним відхиленням складу в плівках. Усі плівки, осаджені за температури ванни, вищої за 60 °С, показали високе зростання коефіцієнта пропускання поблизу краю поглинання [2, 5, 10].

Значення ширини забороненої зони зростає зі збільшенням температури і коливається в діапазоні 2,2 – 2,75 еВ [2, 4–5, 9, 15]. За температур, вищих за 70 °С, значення ширини забороненої зони зменшується. Повідомляється [6], що вміст кисню переважно збільшує ширину забороненої зони у плівках, отриманих методом ХО. Збільшення значення ширини забороненої зони зумовлено також нанокристалічною структурою плівок.

Систематизувавши літературні дані, можна стверджувати, що основними чинниками, які впливають на кристалічні, структурні та морфологічні властивості плівок індій сульфідів, синтезованих методом ХО, є природа і концентрація комплексуютьовальних реагентів та природа і спосіб підготовки підкладки.

Висновки. Проведений літературний огляд оптимальних умов синтезу плівок індій сульфідів методом хімічного осадження. Проаналізовано фізичні, оптичні властивості плівок, їхню морфологію поверхні, фазовий склад. Встановлено залежності фізичних властивостей плівок від різних чинників: природи і концентрації реагуючих речовин робочого розчину, температури, часу осадження, природи підкладки. Визначено оптимальні умови ХО плівок індій сульфідів залежно від природи і способу попередньої підготовки підкладки.

1. Revathi N. Synthesis and physical behaviour of In_2S_3 films / N. Revathi, P. Prathap, K. Ramakrishna Reddy // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254. – P. 5291–5298.
2. Omelianovych A. Effect of post annealing on the characteristics of In_2S_3 buffer layer grown by chemical bath deposition on a CIGS substrate / A. Omelianovych, J. Hye Kim, L. Larina, B. Tae Ahn // *Current Applied Physics*. – 2015 – doi: 10.1016/j.cap.2015.08.019.
3. C. Laurencic Investigation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ diffuse interface by Raman scattering / C. Laurencic, L. Arzel, F. Couzinié-Devy, N. Barreau // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 7553–7555.
4. Gao Z. Investigation on growth of In_2S_3 thin films by chemical bath deposition / Z. Gao, J. Liu, H. Wang // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2012 – Vol. 15. – P. 187–193.
5. Gopinath G.R. Influence of bath temperature on the properties of In_2S_3 films grown by chemical bath deposition / G.R. Gopinath, R.W. Miles, K.T. Ramakrishna Reddy // *Energy procedia*. – 2013. – Vol. 34 – P. 399–406.
6. Lokhande C.D. Chemical bath deposition of indium sulphide thin films: preparation and characterization / C.D. Lokhande, A. Ennaoui, P.S. Patil, M. Giersig, K. Diesner, M. Muller, H. Tributsch // *Thin Solid Films*. – 1999. – 340. – P. 18–23.
7. Ernits K. Characterisation of ultrasonically sprayed InxSy buffer layers for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells / K. Ernits, D. Brémaud, S. Buecheler, C.J. Hibberd, M. Kaelin, G. Khrypunov, et al. // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515. – P. 6051–6054. doi:10.1016/j.tsf.2006.12.168.
8. Asenjo B. Properties of In_2S_3 thin films deposited onto ITO/glass substrates by chemical bath deposition / B. Asenjo, C. Guille, A. M. Chaparro, E. Saucedo, V. Bermudez, D. Lincot, J. Herreroa, M. T. Gutierrez // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2010. – 71. – P. 1629–1633.
9. Yahmadi B. Structural analysis of indium sulphide thin films elaborated by chemical bath deposition. // B. Yahmadi, N. Kamoun, R. Bennaceur, M. Mnari, M. Dachraoui, K. Abdelkrim // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 473. – P. 201–207.
10. Castelo-Gonzalez O. A. Synthesis and characterization of In_2S_3 thin films deposited by chemical bath deposition on polyethylene naphthalate substrates / O. A. Castelo-Gonzalez, H. C. Santacruz-Ortega, M. A. Quevedo-Lopez, M. Sotelo-Lerma //

Journal of electronic materials. – 2012. – Vol. 41. – No. 4. DOI:10.1007/s11664-011-1865-9. 11. Yahmadi B. Structural analysis of indium sulphide thin films elaborated by chemical bath deposition / B. Yahmadi, N. Kamoun, R. Bennaceur, M. Mnari, M. Dachraoui, K. Abdelkrim // *Thin Solid Films.* – 2005. – 473. – P. 201–207. 12. Yamaguchi K. Structural and compositional analyses on indium sulfide thin films deposited in aqueous chemical bath containing indium chloride and thioacetamide / K. Yamaguchi, T. Yoshida, H. Minoura // *Thin Solid Films.* – 2003. – 431. – 432. – P. 354–358. doi:10.1016/S0040-6090(03)00152-4. 13. Bayon R. Reaction mechanism and kinetics for the chemical bath deposition of $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ thin films // R. Bayon, J. Herrero // *Thin Solid Films.* – 2001. – 387. – P. 111–114. 14. Kilani M. Structural, optical and electrical properties of $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Sn}$ thin films grown by chemical bath deposition on Pyrex / M. Kilani, C. Guasch, M. Castagne, N. Kamoun-Turki // *J. Mater Sci.* – 2012. – Vol. 47 – P. 3198–3203, doi: 10.1007/s10853-011-6155-7. 15. Mesa F. Optical and structural study of In_2S_3 thin films growth by co-evaporation and chemical bath deposition (CBD) on Cu_3BiS_3 / F. Mesa, W. Chamorro, M. Hurtado // *Applied Surface Science.* – 2015. doi:10.1016/j.apsusc.2015.04.032. 16. Meng X. Fabrication and characterization of indium sulfide thin films deposited on SAMs modified substrates surfaces by chemical bath deposition / X. Meng, Y. Lu, X. Zhang, B. Yang, G. Yi, J. Ji // *Applied Surface Science* 2011. – 258. – P. 649–656, doi:10.1016/j.apsusc.2011.07.036. 17. G.H. Shang, K. Kunze, M. J. HampdenSmith, E. N. Duesler, *Chem. Vapor Depos.* – 2(1996). – 242. 18. Barreau N. Bandgap properties of the indium sulfide thin-films grown by co-evaporation / Barreau, A. Mokrani, F. Couzinié-Devy, J. Kessler, *Thin Solid Films.* – 2009. – Vol. 517. – P. 2316–2319. doi:10.1016/j.tsf.2008.11.001. 19. Guillén C. Tailoring growth conditions for modulated flux deposition of In_2S_3 thin films / C. Guillén, T. Garcia, J. Herrero, M.T. Gutiérrez, F. Briones // *Thin Solid Films.* – 2004. – Vol. 451–452. – P. 112–115. doi:10.1016/j.tsf.2003.10.144. 20. Yoosuf R. Optical and photoelectrical properties of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films prepared by two-stage process / R. Yoosuf, M. K. Jayara, / *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2005. – Vol. 89. – P. 85–94. doi:10.1016/j.solmat.2005.01.004. 21. Wang S. S. An evaluation of the deposition parameters for indium sulfide (In_2S_3) thin films using the grey-based Taguchi method / S. S. Wang, F. J. Shiou, C. C. Tsao, S. W. Huang, C. Y. Hsu // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2013. – Vol. 16. – P. 1879–1887. doi:10.1016/j.mssp.2013.06.012. 22. Naghavi N. Growth studies and characterisation of In_2S_3 thin films deposited by atomic layer deposition (ALD) / N. Naghavi, R. Henriquez, V. Laptev, D. Lincot // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 222. – P. 65–73. doi:10.1016/j.apsusc.2003.08.011. 23. Spiering S. Stability behaviour of Cd-free $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar modules with In_2S_3 buffer layer prepared by atomic layer deposition / S. Spiering, D. Hariskos, S. Schröder, M. Powalla / *Thin Solid Films.* – 2005. – Vol. 480–481. – P. 195–198. doi:10.1016/j.tsf.2004.11.056. 24. Asikainen T. Growth of In_2S_3 thin films by atomic layer epitaxy / T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskelä // *Applied Surface Science.* – 1994. – Vol. 82–83. – P. 122–125. 25. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии; изд. 4 / Ю. Ю. Лурье // *Химия.* – 1971. 26. Фрейк Д. М. Нанівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) / Д. М. Фрейк, В. М. Чобанюк, Л. І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2006. – Т. 7, № 3. – С. 405–417.