

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Р. І. Гладь, Р. Р. Гумінілович, П. Й. Шаповал, В. Є. Стаднік, Й. Й. Ятчишин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ІНДІЮ (III) СУЛЬФІДУ, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ

© Гладь Р. І., Гумінілович Р. Р., Шаповал П. Й., Стаднік В. Є., Ятчишин Й. Й., 2018

Синтезовано тонкі плівки сульфідів індію (III) методом хімічного осадження у присутності ацетатної кислоти як регулятора рН і комплексоутворюючого реагента одночасно та тіоацетаміду (CH_3CSNH_2) як сульфідизатора. Встановлено оптимальні концентраційні співвідношення робочого розчину речовин, які реагують, значення температури та часу осадження для синтезу плівок індію (III) сульфідів з відтворюваними властивостями. Досліджено фазовий склад, оптичні властивості та морфологію поверхні плівок. Проаналізовано вплив часу осадження на можливість утворення плівок сполуки In_2S_3 стехіометричного складу із задовільними оптичними параметрами, морфологією поверхні та товщиною.

Ключові слова: тонкі плівки, хімічне осадження, сульфід індію, тіоацетамід, морфологія поверхні.

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

INVESTIGATION OF INDIUM (III) SULFIDE THIN FILMS PROPERTIES OBTAINED BY CHEMICAL BATH TECHNIQUE

© Hlad R. I., Guminilovych R. R., Shapoval P. Y., Stadnik V. Y., Yatchyshyn Y. Y., 2018

Indium (III) sulfide thin films were synthesized by chemical deposition in the presence of acetate acid, as a pH regulator and complexing agent simultaneously and thioacetamide (CH_3CSNH_2) as a sulfating agent. The optimal concentration ratios of the reagents in the working solution, the value of temperature and the deposition time for the indium (III) sulfide thin films synthesis with reproducible properties were established. The phase composition, optical properties and surface morphology of obtained films were studied. The influence of the deposition time on the formation of In_2S_3 thin films with stoichiometric composition with satisfactory optical parameters, surface morphology and thickness was analyzed.

Key words: thin films, chemical deposition, indium sulfide, thioacetamide, of the surface morphology.

Постановка проблеми. Постійне збільшення енергоспоживання та зростання цін на енергоносії стимулює пошук нових методів та матеріалів для прямого фотоперетворення сонячної енергії. Критичний аналіз науково-технічної літератури показує, що конкурувати з традиційними джерелами енергії можуть лише тонкоплівкові сонячні елементи (СЕ).

Негативні тенденції останніх років у традиційній енергетиці спонукали спрямувати значну частину наукових досліджень на створення сучасної технології виготовлення доступних і ефективних тонкоплівкових фоточутливих елементів, яка б не потребувала використання високих температур і тисків, великої кількості дефіцитних і дорогих матеріалів.

Масове виробництво тонкоплівкових пристроїв можливе лише за умови, коли методи їх одержання будуть технологічно простими, малозатратними, гнучкими у керуванні й забезпечать високу відтворюваність властивостей отримуваних матеріалів. Саме тому останнім часом в технології тонких плівок сульфідів та селенідів металів домінують методи, основані на хімічних процесах, про що свідчить постійне зростання кількості публікацій у науковій літературі.

Підвищений інтерес до плівкових напівпровідникових матеріалів групи A^3B^6 зумовлений можливістю їхнього застосування в оптоелектронній і фотоелектричній промисловості, особливо у фотоелектрохімічних сонячних елементах [1]. Проте, незважаючи на велику кількість експериментальних даних, для виготовлення таких плівкових матеріалів використовують рецептурно-експериментальний підхід, який не враховує впливу умов синтезу, природи підкладок і складу реакційної суміші на хімізм процесу, структуру і, відповідно, властивості плівок.

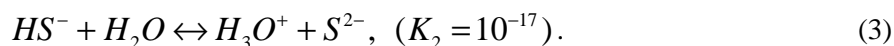
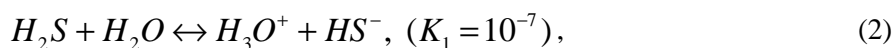
Одним з цікавих представників групи A^3B^6 є індію сульфід. Хімічно осаджені плівки індію сульфиду не спричиняють шкідливого біологічного впливу на організм людини. Крім того, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ є широкозонним напівпровідником, що робить його придатним для фотоелектричних приладів та, у разі використання разом з TiO_2 , у сонячних батареях. Пластины, покриті наночастинками $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, можна застосовувати для фотоелектрохімічного розщеплення води.

Хімічне осадження з ванн є найдешевшим та найперспективнішим методом для отримання плівок, про що свідчить велика кількість публікацій, наведених в огляді [2, 3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Індію (III) сульфід – бінарна сполука Індію та Сульфуру, широкозонний напівпровідник з шириною забороненої зони 2,0–2,8 eV, плавиться за температури 1098 °C [3,4].

На повітрі α -модифікація сульфиду індію In_2S_3 частково окиснюється, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ досить стійкий. Про існування двох форм In_2S_3 : низькомолекулярної ($\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$) та високомолекулярної ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) – повідомляють автори публікації [5]. Низькомолекулярна має структуру сфалериту з параметром комірки $a = 0,537$ нм. За температури 300 °C ця форма переходить у $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, яка має також кубічну структуру типу шпінелі, параметр решітки якої $a = 0,1074$ нм. За 750 °C спостерігається фазовий перехід з β - в γ -модифікацію In_2S_3 з шаровою структурою.

Робочий розчин для синтезу сульфиду індію містить сіль індію, комплексоутворюючий реагент, сульфідизатор і, за потреби, регулятор рН середовища. Механізм утворення плівок сульфиду індію методом хімічного осадження (ХО) можна записати відповідно до послідовності змішування реагентів. На першому етапі готують розчин сульфідизатора – тіоацетаміду (ТАА), який повільно гідролізує у водному середовищі [6, 7]:



Оскільки константа кислотності K_1 більша за K_2 на 10 порядків, у розчині переважатимуть іони HS^- , а концентрація S^{2-} буде доволі низькою. На другому етапі готують ще один розчин, до складу якого входить індійовмісна сіль та комплексоутворюючий реагент – ацетатна [8] або лимонна кислота [10], які одночасно виконують функцію регулятора рН середовища. Значення констант нестійкості відповідних комплексів малі ($\lg\beta = 3,5 - 6,2$) [9], тому вони будуть руйнуватися повільно, й іони In^{3+} вивільнятимуться теж повільно. Приготовані розчини змішують і занурюють у них підкладки. 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 сульфідів індію, саме вони почнуть відігравати роль підкладки, осадження на яку продовжуватиметься і збільшуватиметься товщина плівкового покриття.

Результати досліджень та їх обговорення. Робочий розчин для дослідження впливу тривалості синтезу на властивості плівок In_2S_3 готували змішуванням розчинів 0,01 М індію (III) сульфату, 0,1 М ацетатної кислоти і 0,2 М тіоацетаміду. рН розчину становив ~ 3 . Усі речовини для приготування розчинів відповідали кваліфікації “хч”. Як підкладки використовували пластини розміром 18×18 мм з оптично однорідного скла завтовшки 0,2 мм, які перед експериментом були очищені хромовою сумішшю і промиті струменем дистильованої води. Температура процесу становила 65°C . Тривалість осадження змінювали від 10 до 40 хв. Після осадження поверхня підкладок була вкрита плівками сульфідів індію. Для зразків, отриманих за більших значень тривалості синтезу, спостерігається зміна забарвлення від лимонного до оранжевого, що відповідає збільшенню маси плівки. Висушені протягом 2 год в сушильній шафі за температури 105°C зразки поміщали в ексикатор для охолодження. Потім плівки із підкладкою зважували на аналітичній вазі (Radwag AS220. R2). За різницею маси чистої підкладки й аналітичного зразка знаходили масу плівки. Результати досліджень впливу тривалості синтезу на масу отриманих плівкових покриттів наведено на рис. 1.

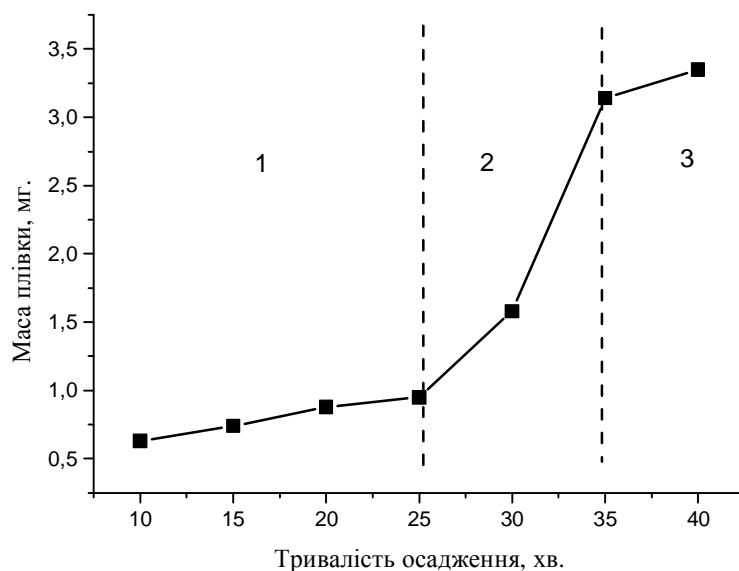


Рис. 1. Залежність зміни маси плівок In_2S_3 від тривалості осадження:

1 – ділянка індукції; 2 – ділянка росту плівок;

3 – ділянка виснаження робочого розчину

На отриманій залежності виділяються три ділянки. На ділянці 1 ($t = 0\text{--}25$ хв) спостерігається індукційний період, коли зміна маси індій (III) сульфідів є незначною. У цей часовий проміжок також відсутній і осад In_2S_3 в об'ємі робочого розчину. На ділянці 2 (25–35 хв) відбувається різке збільшення маси покриття – протягом 10 хв маса плівки зростає більше ніж у п'ять разів. Збільшення маси осадженої плівки близьке до лінійного, тому, контролюючи час осадження, можна отримувати плівки заданої товщини. На ділянці 3 (>35 хв) спостерігається зменшення швидкості реакції внаслідок виснаження робочого розчину й утворення значної кількості осаду.

За результатами рентгенофазового аналізу зразків плівок (ДРОН-3.0, $\text{CoK}\alpha$) встановлено наявність сполуки In_2S_3 , що складається із суміші двох фаз: тетрагональної In_2S_3 (фаза $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, структурний тип In_2S_3) символ Пірсона – $tI80$, просторова група $I41/amd$ та кубічної In_2S_3 (фаза $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$, структурний тип Fe_3O_4) символ Пірсона – $cF56$, просторова група $Fd\text{-}3m$. Оскільки кристалографічні параметри обох фаз близькі, з одержаної дифрактограми проблематично встановити, яка з двох фаз домінує.

Досліджено вплив тривалості синтезу на оптичні характеристики плівок за допомогою спектрометра Xіon 500 “Dr. Lange”. Світлопропускання $T(\lambda)$ плівок In_2S_3 в інтервалі довжин хвиль від 340 до 900 нм (рис. 3, а) зі збільшенням тривалості синтезу поступово зменшується внаслідок збільшення їхньої товщини. Екстраполяцією лінійних ділянок кривих $(\alpha \cdot h\nu)^2$ до перетину з віссю енергій $h\nu$ визначено край фундаментального поглинання (E_g), локалізований на ділянці 2,31–2,55 еВ (рис. 3, б), що добре узгоджується з літературними даними для плівок In_2S_3 , синтезованих хімічним осадженням [2–6].

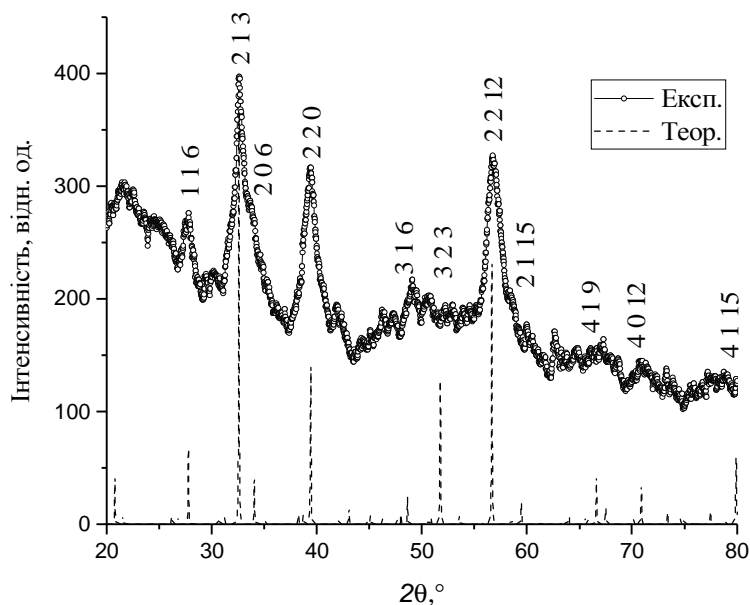


Рис. 2. Дифрактограма плівки сульфиду індію (III) та її порівняння з теоретичним профілем дифрактограми

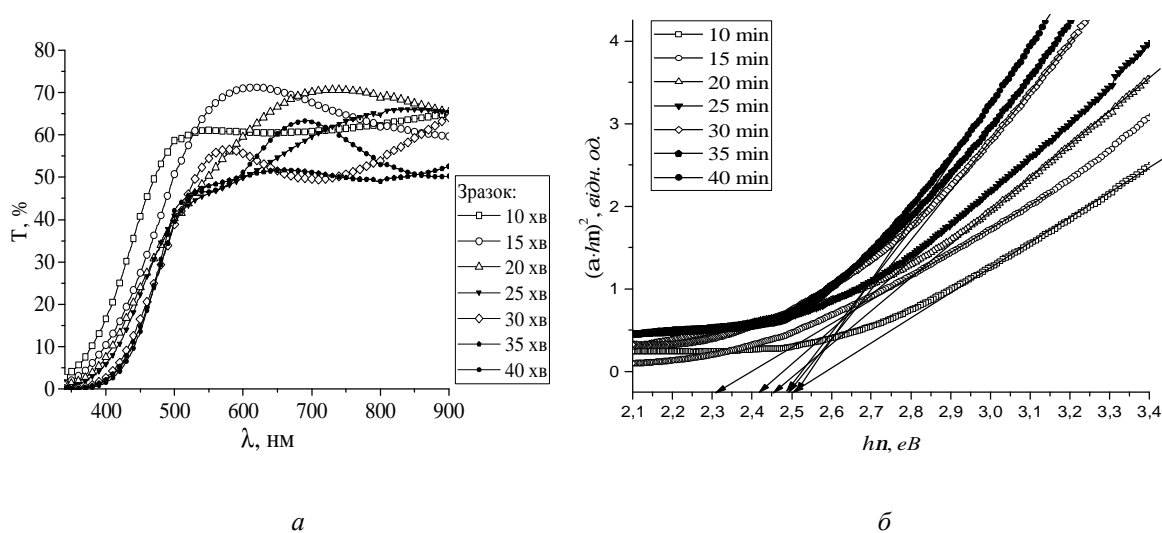


Рис. 3. Спектральні залежності оптичного пропускання плівок In_2S_3 (а) та поглинання у координатах $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ (б)

Знімки морфології поверхні плівок (рис. 4, а–є) виконано на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И з системою мікроаналізу. З мікрофотографій поверхні плівок видно утворення суцільного покриття, яке повністю вкриває підкладку, з незначною кількістю частинок довільної форми на поверхні. У разі зростання тривалості осадження кількість частинок та їх розміри збільшуються, збільшується також товщина та неоднорідність поверхні одержаних плівок.

Коли синтез триває більше ніж 35 хв (рис. 4, е, є), крім значної кількості частинок великого розміру, спостерігаємо розтріскування поверхні.

За результатами мікроаналізу плівок, наведених у таблиці, видно, що зі збільшенням часу синтезу змінюються стехіометричні співвідношення між атомами Індію та Сульфуру в отриманих зразках.

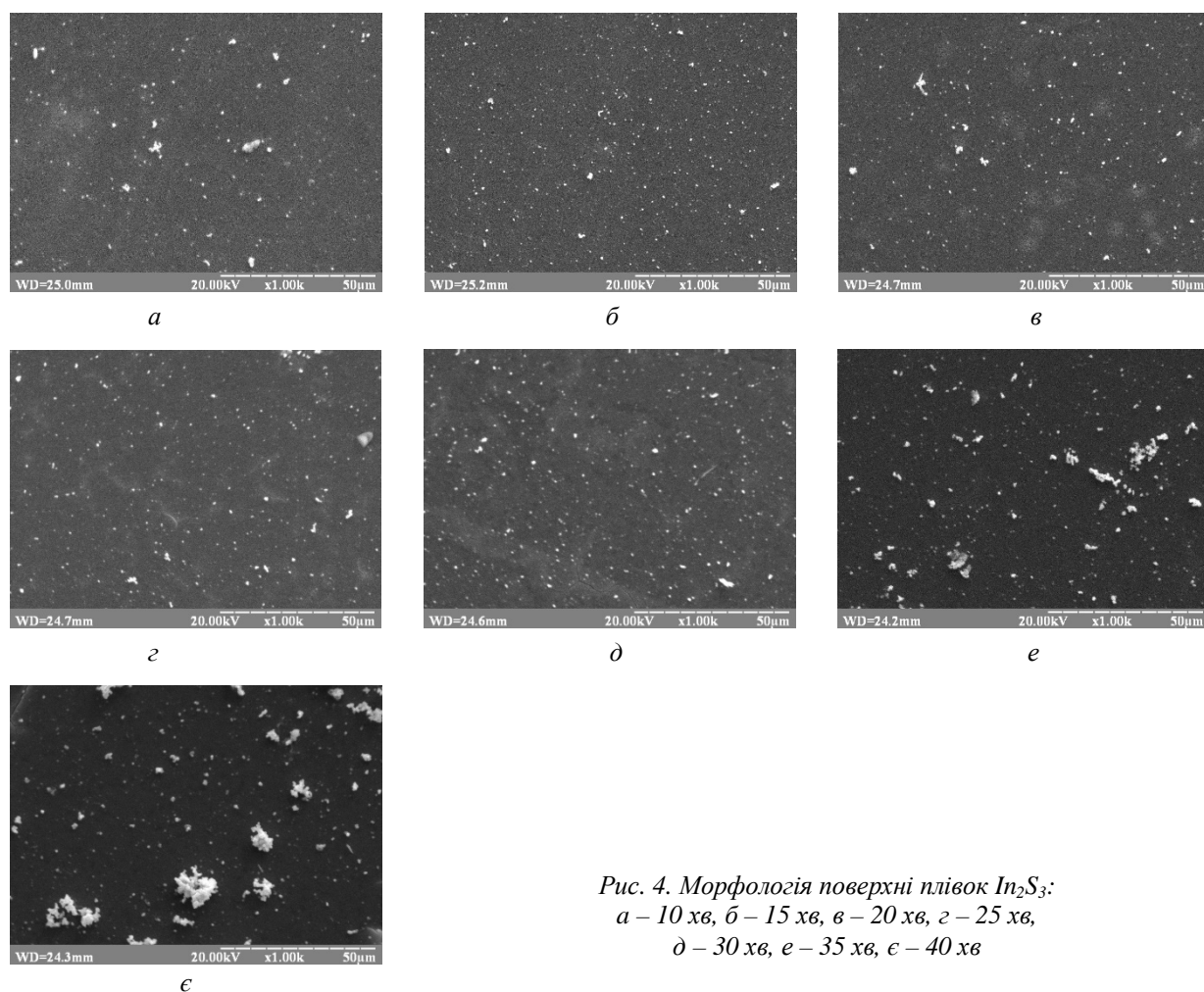


Рис. 4. Морфологія поверхні плівок In_2S_3 :
а – 10 хв, б – 15 хв, в – 20 хв, г – 25 хв,
д – 30 хв, е – 35 хв, є – 40 хв

Результати мікроаналізу морфології поверхонь плівок сульфіді індію (III)

Тривалість осадження, хв	Вміст In, ат.%	Вміст S, ат.%	In:S	Склад сполуки
10	43,812	56,188	1,283	In_3S_4
15	40,125	59,875	1,492	In_2S_3
20	41,891	58,109	1,390	$\text{In}_2\text{S}_{2,8}$
25	41,844	58,156	1,390	
30	41,734	58,266	1,396	
35	42,013	57,987	1,380	
40	43,052	56,948	1,323	In_3S_4

За часу осадження до 10 хв утворюється сполука стехіометричного складу In_3S_4 (співвідношення $\text{In:S} = 3:4$), що можна пояснити недостатнім ступенем дисоціації тіоацетаміду. В разі збільшення тривалості до 15 хв, оскільки частина тіоацетаміду вже продисоціювала і вступила в реакцію, стехіометричне співвідношення зменшується $\text{In:S} = 2:3$ і утворюється сполука In_2S_3 . В інтервалі від 15 до 35 хв відношення $\text{In:S} = 2:2,8$. Це пояснюється тим, що в кислому середовищі

іон S^{2-} вивільняється внаслідок утворення леткої сполуки H_2S . За часу осадження 40 хв відношення $In:S = 3:4$. Це можна пояснити тим, що через недостатню кількість сульфід-іонів іони індію можуть захоплюватись поверхнею підкладки внаслідок наявності поверхневих дефектів упаковки частинок (співосадження тощо).

У часовому інтервалі 20–35 хв простежується утворення плівок сульфідів індію (III) зі сталим складом $In_2S_{2,8}$, з чого випливає можливість синтезу плівок сталого складу в цьому часовому діапазоні за вказаних умов синтезу.

Висновки. У роботі виконано синтез плівок сульфідів індію (III) методом хімічного осадження, досліджено властивості тонких плівок сульфідів індію і підтверджено можливість його здійснення з ацетатної кислоти, індію сульфату та тіоацетаміду в кислому середовищі. Досліджено вплив часу осадження на морфологічні та оптичні властивості плівок сульфідів індію (III); експериментально визначено межі ширини забороненої зони. Визначено фазовий склад плівок та стехіометричне співвідношення між атомами Індію та Сульфур. За зміною маси плівок та результатами мікроаналізу отриманих зразків встановлено оптимальний час осадження, локалізований в межах 25–35 хв, в якому спостерігається можливість отримання плівок відтворюваного складу. Встановлено, що якість плівок істотно залежить від перемішування і постійного контролю температури. За низької швидкості перемішування утворюється велика кількість осаду на поверхні підкладки.

Цю роботу виконано в межах проекту “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих елементів сонячних батарей” (реєстраційний номер 0117U004455).

1. Revathi N. Synthesis and physical behaviour of In_2S_3 films / N. Revathi, P. Prathap, K. T. Ramakrishna Reddy // *Applied Surface Science* – 2008 – Vol. 254. – P. 5291–5298.
2. Pawar S. M. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films / S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim et. All // *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11(2), pp. 117–161, 2011.
3. 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.
4. Likfroman, A. Mise en evidence d'une solution solide de type spinele dans le diagramme de phase du systeme $In-S$ / A. Likfroman // *J. Solid State Chemistry*. – 1980. – Vol. 34. – P. 353–359.
5. 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.
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. 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.
8. Shang G. H., Kunze K., HampdenSmith M. J., Duesler E. N. *Chem. Vapor Depos.* 2(1996) 242.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971.
10. 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.