ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 414-417

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 1 (2007) P. 414-417

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

О.Є. Турецький, Г.Г. Чемересюк, О.О. Чернова

Технологічні аспекти виготовлення плівок сульфіду кадмію методом електропульверизаційного піролізу

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65026, Україна, тел. 715-82-93, E-mail: tchernov@te.net.ua

Розглянуто деякі технологічні аспекти одержання напівпровідникових фоточутливих плівок сульфіду кадмію шляхом електроаерозольного нанесення на нагріту підкладку розчину, що містить у певній концентрації іони сірки та кадмію. Показано, що суттєва різниця в характері диспергування водного та спиртового розчинів солей обумовлена відмінністю їх фізико-хімічних параметрів, таких як електропровідність та коефіцієнт поверхневого натягу. Використання спиртового розчину солей в електроаерозольній технології виготовлення плівок є оптимальним, як з точки зору поліпшення динамічних характеристик утворення аерозолю, так і з погляду формування структурно-чутливих параметрів зразків. Досліджено вплив різних температур підкладки на утворення мікрорельєфу поверхні плівок. Виявлено взаємозв'язок між температурою росту плівок CdS та їх електричними і фоточутливими характеристиками. Результати досліджень дозволяють виробити рекомендації по оптимізації умов виготовлення плівок не лише сульфіду кадмію, а й деяких інших напівпровідникових сполук.

Ключові слова: аерозоль, електропульверизація, піроліз, плівка, сульфід кадмію.

Стаття поступила до редакції 27.12.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Різноманітність властивостей напівпровідникових плівок сульфіду кадмію обумовлена багатьма факторами, серед яких визначальним слід вважати технологічний. Нині відома велика кількість як фізичних, так і хімічних методів виготовлення шарів CdS. До них належать також і різні аерозольні способи одержання зразків, зокрема метод пульверизаційного піролізу [1]. Традиційно одержують аерозоль шляхом розпилювання водних розчинів, що містять іони сірки та кадмію. Для цього переважно використовують пневматичні способи нанесення розчину на підкладку. Методи привабливі відносною простотою обладнання і технологічних операцій, проте мають і суттєві недоліки. Це, зокрема, великі масові витрати рідини та нестабільність процесу пульверизації, обумовлена збурюючим впливом потоку газу-носія аерозольних крапель. Зазначені недоліки можна практично усунути, якщо в методі піролізу диспергування розчину здійснювати не пневматичним способом, а за допомогою електричного поля [2]. Характерною особливістю процесу електродиспергування є те, що малі масові витрати рідини та відносно невисокі електричні потенціали розпилювання забезпечують за певних умов утворення зарядженого аерозолю в широкому діапазоні розмірів крапель (від одиниць до сотень мікрометрів).

I. Експериментальна частина

Суть методу електропульверизаційного піролізу (ЕПП) полягає в тому, що на нагріту підкладку наносять за допомогою електроаерозольного розпилювача розчин, який містить в потрібній концентрації іони кадмію та сірки. Установка для нанесення плівок (рис. 1) має сопло 1, через яке відбувається розпилювання рідини, ємність з робочим розчином 2, джерело високої напруги 3 і нагрівач 4.. Слід відзначити те, що нагрівач з укріпленою на ньому підкладкою 5 знаходиться над соплом. Таке розташування елементів практично унеможливлює вплив конвекційних потоків повітря на режим осадження аерозолю. Шляхом переміщення ємності 2 за висотою досить просто варіюється величина гідростатичного тиску на вістрі сопла, що дозволяє ефективно регулювати дисперсність крапель. Компонентами розчину, що містять іони, необхідні для утворення CdS, були вибрані хлорид кадмію ($CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$) та тіосечовина ($(NH_2)_2CS$), розчинені в концентрації від 0,01 до 0,06 моль/л. Проте, замість дистильованої води, що традиційно вживається як розчинник солей, використовували етиловий спирт. Така заміна не є випадковою.

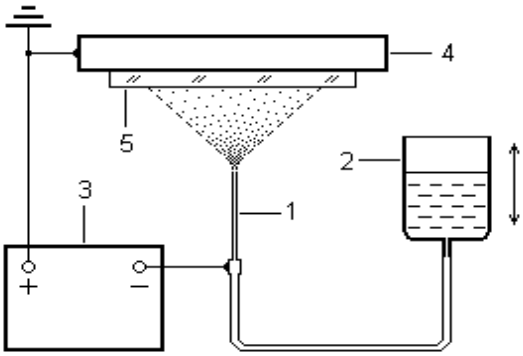

Рис. 1. Блок-схема установки для одержання напівпровідникових плівок методом електропульверизаційного піролізу: 1 – сопло, 2 – ємність для розчину, 3 – джерело високої напруги, 4 – нагрівач, 5 – підкладка.

Відомо [2], що найбільш розвинутий "факел" зарядженого монодисперсного аерозолю утворюють рідини, які мають коефіцієнт поверхневого натягу $\eta = (2\div3)\cdot10^{-2}$ Н·м$^{-1}$ та питомий електричний опір $\rho = 5\cdot(10^8\div10^9)$ Ом·м. Нами експериментально було встановлено [3], що при розчиненні солей у воді та спирті питомі опори розчинів, в залежності від їх концентрації, досягають значень $(2\div4)\cdot10^6$ Ом·м і $(1\div4)\cdot10^7$ Ом·м, відповідно, і не належать до добре розпилюваних рідин. Однак, якщо при цьому врахувати, що коефіцієнт поверхневого натягу спиртового розчину майже у три рази менший, ніж водного і знаходиться у повній відповідності з оптимальним для розпилювання рідини значенням η, то при альтернативному підході перевагу слід віддавати спиртовому розчину.

Розглянемо механізм диспергування рідини за допомогою сил електричного поля. За відсутності поля на торці сопла формується опуклий меніск рідини, розмір та форма якого залежать від величин гідростатичного та лапласівського тисків. Якщо до рідини прикласти високу постійну напругу так, як це показано на рис.1, то електричні сили порушують рівноважний стан меніска і він перетворюється на конус, на вістрі якого збільшується напруженість електричного поля. Видовження конуса (із зростанням напруги) триває доти, доки не створяться умови для порушення сталості його форми, тобто розпочинається процес диспергування рідини. Ці умови можна записати у вигляді: $P_q + P_h = P_\eta$, де P_q – тиск на вістрі меніска, обумовлений силами електричного поля, P_h – гідростатичний тиск, P_η – тиск на рідинному вістрі, зумовлений силами поверхневого натягу. Як було показано в [3], порушення сталості поверхні меніска починається з моменту, коли напруженість електричного поля на вістрі переважатиме значення $3{,}1\cdot10^5$ В/м для спиртового розчину і $6{,}7\cdot10^5$ В/м – для водного розчину солей. Причому, у випадку спиртового розчину має місце високочастотна емісія дрібнодисперсного аерозолю з вершини рідинного конуса, а при використанні водного розчину відбувається лише генерація окремих крупних крапель та струменів безпосередньо по периметру торця сопла. Останнє обумовлене тим, що диспергування водного розчину починається при надто високих електричних потенціалах, коли в області, прилеглій до торця сопла, виникає коронний розряд, який перешкоджає подальшому зростанню напруженості електричного поля на вершині вістря. Такий режим диспергування не може бути використаний для нанесення напівпровідникових плівок. Генерація ж спиртового аерозолю розпочинається при таких електричних потенціалах, де умови для виникнення "корони" ще відсутні. При цьому слід дотримуватись усіх оптимальних для диспергування спиртового розчину умов, як то, певних величин гідростатичного тиску, потенціалу розпилювання, відстані між соплом та підкладкою.

Заряджені краплі, рухаючись за силовими лініями електричного поля, утворюють аерозольну хмару ("факел"). За процесом генерації аерозолю можна спостерігати візуально при певному куті освітлення проміжку сопло – підкладка. Процес формування плівки відбувається безпосередньо на підкладці, нагрітій до температури, яка стимулює перебіг хімічної реакції за наступною схемою:

$$CdCl_2 + (NH_2)_2CS + 2H_2O = CdS + 2NH_4Cl + CO_2.$$

Слід звернути увагу на те, що рівняння реакції має такий же вигляд, як і при використанні водного розчину солей. Це пов'язано з тим, що один літр етилового спирту містить до 40 мл H_2O. Цієї кількості води досить для нормального перебігу хімічної реакції між компонентами спиртового розчину концентрації (0,01÷0,06) моль/л.

Було встановлено, що найважливішим технологічним фактором, який істотно впливає на структурно-чутливі властивості зразків, є температура підкладки $T_п$. Дослідження проводили на зразках, отриманих в інтервалі температур від 480 К до 770 К. При $T_п < 480$ К сульфід кадмію не утворюється. Використання температур, більших за 790 К, недоцільне через значне погіршення умов осідання аерозолю. На рис. 2 показано вплив температури підкладки на формування електро- та фотопровідних властивостей плівок CdS. Виміри проводили на зразках після повного їх охолодження до кімнатної температури. Видно, що при $T_п < 610$ К утворюються шари сульфіду кадмію з високою темновою електропровідністю $I_т$ (крива 1), низьким рівнем фотопровідності $I_ф$ (крива 2) та кратністю фотоструму $K = I_ф/I_т$, яка не перевищує 10^2 (крива 3). При цьому плівки мають пухку структуру, незадовільні механічні властивості та малопрозорі у видимому діапазоні спектра внаслідок сильного розсіювання світла на поверхневих дефектах. Незадовільні фотоелектричні властивості зразків обумовлені тим, що CdS істотно забруднений хлоридом амонію, котрий утворюється в процесі хімічної реакції і, внаслідок своєї гігроскопічності, за рахунок іонної провідності шунтує полікристалічний шар. При зростанні температури підкладки понад 620

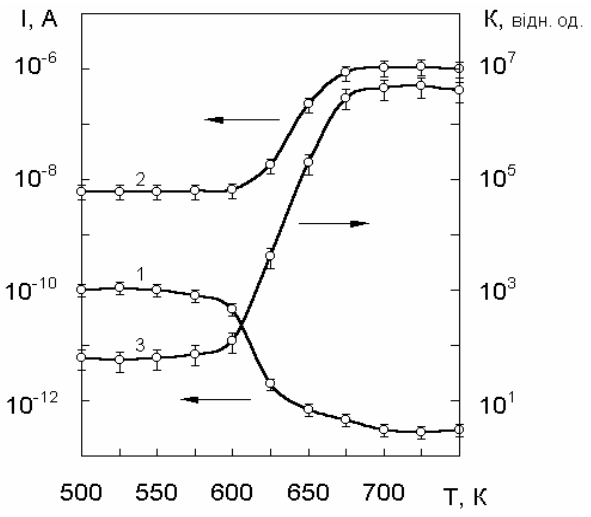

Рис. 2. Залежність темнового струму (крива 1), фотоструму (крива 2) та кратності фотоструму (крива 3) плівок сульфіду кадмію від температури підкладки.

К хлорид амонію сублімує з об'єму плівок. Внаслідок цього темнова провідність зразків зменшується, а фотопровідність та величина К стрімко зростають до максимальних значень. Оскільки утворення плівок відбувається в атмосфері повітря, то при високих $T_п$ суттєвий вклад в зміну темнової електропровідності вносить кисень, який в молекулярній і атомарній формах дифундує по міжкристалітних межах в глибину зразка і, внаслідок своїх акцепторних властивостей по відношенню до CdS, зменшує величину Іт [4]. Шари сульфіду кадмію, одержані в діапазоні температур підкладки від 670 К до 770 К, мають добрі дзеркальні, механічні та адгезійні властивості. Коефіцієнт прозорості у видимому діапазоні світлових хвиль досягає 80%. Поверхня зразків під оптичним мікроскопом виглядає досить гладенькою, щільною, без помітних мікротріщин та інших порушень структури. Дослідженням мікрорельєфу шарів на електронному мікроскопі встановлено, що вони мають невпорядковану полікристалічну структуру, причому середній розмір зерен із збільшенням $T_п$ зростає від 0,01 до 0,5 мкм. Рентгенографічні дослідження фазового складу плівок, напилених у високотемпературному інтервалі, показали наявність в шарах кубічної (β-CdS) та гексагональної (α-CdS) фаз із суттєвим переважанням останньої.

Висновки

У загальному випадку повний технологічний цикл одержання плівки CdS методом ЕПП складається з кількох етапів. Це диспергування розчину солей в режимі утворення уніполярно зарядженого аерозольного "факелу", перенесення аерозолю під дією електричних сил до підкладки, осадження крапель на ній і, власне, ріст шару як результат перебігу піролітичної реакції між компонентами розчину. Для одержання плівок із оптимальними структурно-чутливими параметрами, на кожному з цих етапів необхідно створити відповідні умови. Ці умови являють собою комплекс фізико-хімічних і технологічних факторів (коефіцієнт поверхневого натягу, електропровідність, концентрація та стехіометричний склад розчину, температура підкладки, гідростатичний тиск в соплі, потенціал розпилювання), які повинні знаходитися в оптимальному взаємозвязку один з одним. Цей взаємозвязок є досить складним і в кожному конкретному випадку встановлюється експериментальним шляхом.

За технічними параметрами плівки CdS придатні для створення на їх основі високочутливих фотоприймачів для видимого діапазону спектра, електролюмінесцентних матриць, адсорбційно-чутливих елементів газоаналізаторів, перетворювачів сонячної енергії в електричну. Наприкінці слід відзначити, що методом ЕПП можна отримувати не лише шари CdS, але й плівки інших напівпровідникових сполук (ZnS, $Zn_XCd_{1-X}S$, CdSe, ZnO, SnO_2 тощо), солі вихідних компонентів яких розчинні в спирті або у водно-спиртовій суміші.

[1] J.B. Mooney, S.B. Raddig. Spray Pyrolusis processing // *Annual rewiew of materials science,* **12**(1), pp. 81-101 (1982).

[2] В.И. Коженков, Н.А. Фукс. Электрогидродинамическое распыление жидкости // *Успехи химии*, **14**(12), сс. 2274-2284 (1976).

[3] А.Е. Турецкий, В.М. Таволжанский, Г.Н. Липатов, Е.А. Чернова. Особенности электродиспергирования спиртовых и водных растворов при получении методом пиролиза пленок сульфида кадмия // *Фотоэлектроника*, **9**, сс. 100-102 (2000).

[4] В.А. Смынтына, А.Е. Турецкий, Г.Г. Чемересюк. Фоточувствительность пленок A^2B^6, стимулированная поверхностными явлениями // *Известия вузов, Физика*, (10), сс. 97-101 (1987).

O.Ye. Turetsky, G.G. Chemeresyuk, O.O. Chernova

Technological Aspects of Cadmium Sulphide Films Production by Electrospray Pyrolysis

Odessa National Mechnikov University, 2, Dvoryanska Str., Odessa, 65026

Some technological aspects of obtaining semiconductor photosensitive cadmium sulphide films by means of electrospraying a solution that contains sulphur and cadmium ions in a certain concentration onto the heated substrate are considered. It is shown that the essential difference in the character of dispersion of water and alcohol solutions of salts is due to the difference in their physical and chemical properties such as the electric conduction and the surface tension coefficient. Both to improve the dynamic characteristics of aerosol formation and to form the structure-sensitive parameters of samples, it is optimum to use the alcohol solution of salts in the film production technology that makes use of electrically charged aerosol. The influence of different temperatures of the substrate on the formation of the film surface microrelief is investigated. The relation is established between the temperature of CdS films growth and their electric and photosensitive characteristics. The results of the study make it possible to recommend ways of optimization of the production conditions for not only cadmium sulphide films but also for those of some other semiconductor compounds.