Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
Серія Хімія. Випуск XXIV(2020), С. 4-10 **ISSN 2310-1288**

ФІЗИКА І ХЕМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

УДК 621.315.562; 537.311.322.

Е. О. Змійовська, Г. А. Ільчук, І. Є. Лопатинський, Ф. І. Цюпко,
Н. А. Українець

Зміна оптичних параметрів тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ отриманих методом хімічного осадження

Національний університет Львівська політехніка, вул. Ст. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

II-VI бінарні напівпровідні сполуки, що належать до сімейства халькогенідів кадмію (CdS, CdSe, CdTe), є перспективними матеріалами для фотоелектричних та сенсорних застосувань (в сонячній енергетиці, газових сенсорах). CdS і CdSe є добрими фотоелектричними матеріалами, завдяки високому коефіцієнту поглинання енергії та оптимальній енергії ширини забороненої зони, для ефективного поглинання світла й перетворення його в електричну енергію. Зокрема, CdS є найбільш використовуваним матеріалом в якості оптичного вікна в гетероперехідних сонячних елементах на основі CdTe. Тонкі плівки CdSe мають великий потенціал для виготовлення сонячних батарей високої ефективності, фотоприймачів, світлодіодів, наносенсорів, біомедичних пристроїв для обробки зображень, тонкоплівкових транзисторів та інших оптоелектронних пристроїв для сонячних гібридних систем.

Селеносульфід кадмію (CdSeS) входить до групи халькогенідів, що мають напівпровідниковий характер. Названі сполуки можуть розглядатися, як особливий клас бінарних напівпровідних сполук, що мають перспективні оптичні параметри.

Приведено результати експериментальних досліджень твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ (x=0,30(1)). Синтез тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ здійснювалось методом хімічного осадження на кварцову підкладку. Аналіз отриманого з'єднання проводився за допомогою Х-промінево-флуоресцентного аналізу та Х-променевої дифракції. Дослідження якості отриманих плівок проведено з використанням растрової електронної мікроскопії. Отримано спектри оптичного пропускання та визначено значення ширини забороненої зони в залежності від часу осадження плівки.

Ключові слова: тонка плівка, хімічне осадження, заборонена зона, оптичне пропускання.

E. O. Zmiiovska, H. A. Ilchuk, I. Lopatynskyi, F. I. Tsupko, N. A. Ukrainets

Change of optical parameters of $CdSe_{1-x}S_x$ thin films obtained by chemical deposition method

Lviv Polytechnic National University, Lviv, 79013, Ukraine

The II-VI binary semiconducting compounds belonging to the cadmium chalcogenide family (CdS, CdSe, CdTe). They are perspective materials for photovoltaic and sensor applications (in solar energetics, gas sensors). CdS and CdSe are good photovoltaic material due to its high absorption coefficient and nearly optimum band gap energy for the efficient absorption of light and conversion into electrical energy. In particular, CdS is the most used material as an optical window in heterojunction solar cells based on CdTe. CdSe thin films have a great potential for fabricating solar batteries of high efficiency, photoreceivers, light-emitting diodes, nanosensors, biomedical devices for image processing, thin-film transistors, and other optoelectronic devices for solar hybrid systems.

Cadmium seleno sulfide (CdSeS) is a member of the chalcogenide group having semiconducting nature. The titled compounds may be considered as a particular class of binary semiconducting compounds possessing promising optical parameters.

The results of experimental studies of solid solutions of $CdSe_{1-x}S_x$ (x = 0,30 (1)) are presented. Synthesis of $CdSe_{1-x}S_x$ thin films was carried out by the method of chemical deposition on a quartz substrate. The analysis of the obtained compound was performed by X-ray fluorescence analysis and X-ray diffraction. The quality of the obtained films was investigated using scanning electron microscopy. Optical transmission spectra were obtained and bandgap values were determined depending on the deposition time of the film.

Key words: thin film, chemical deposition, band gap, optical transmission.

Стаття поступила до редакції 05.01.2020; прийнята до друку 15.01.2020

1. Вступ

1.1. Загальною тенденцією розвитку сучасних технологій є використання функціональних об'єктів малого розміру. Перехід від монокристалічних сполук до нанорозмірних систем супроводжується проявом квантово-розмірних ефектів, що суттєво впливає на електронний енергетичний спектр та поведінку оптичних функцій [1, 2]. Зміна властивостей електронної підсистеми якісно проявляється, коли розмір досліджуваних об'єктів пропорційний середній довжині вільному пробігу електронів і довжині хвилі де Бройля [1]. Внаслідок цього, електронний рух стає квантованим і викликає зміни в енергетичному спектрі і фізичних властивостях матеріалу [2, 3]. Теоретичні розрахунки та деякі експериментальні результати, що підтверджують вплив товщини металевих та напівпровідникових плівок на їх властивості опубліковані у [4]. Серед таких систем, особливо цікавими, є тонкі напівпровідникові низькорозмірні плівки групи $A^{II}B^{VI}$ та тверді розчини заміщення на їх основі, що зумовлено широким практичним застосуванням перелічених матеріалів у сенсорній техніці, а також в якості матеріалів для світлодіодів, оптичних перетворювачів та в інтегрованих системах нелінійної оптики [5]. Таке широке застосування обумовлене низкою перспективних характеристик, серед яких їх концентраційна залежність ширини забороненої зони [6].

1.2. Тверді розчини $CdSe_{1-x}S_x$ викликають значне зацікавлення: як з експериментальної, так і з теоретичної точки зору [7, 8]. Останнім часом проводяться інтенсивні дослідження, які спрямовані на виготовлення високоефективних елементів CdS/CdTe [9], в яких використовуються тонкі плівки CdS, в якості матеріалу для "вікна". Формування потрійних плівок $CdSe_{1-x}S_x$, дозволяє контрольовано змінювати та поєднувати основні фізичні характеристики бінарних сполук CdSe та CdS.

1.3. Плівки $CdSe_{1-x}S_x$ одержують за допомогою різних методів: вакуумного розпилення, іонного розпилення, газофазної епітаксії, хімічного осадження з розчину, пульверизації з подальшим піролізом, анодування, тощо. Поєднання структурних, оптичних та електричних властивостей потрійних плівок $CdSe_{1-x}S_x$ зумовлене їхньою залежністю від методу одержання та параметрів процесу осадження. Можливість синтезувати плівки $CdSe_{1-x}S_x$ методом хімічного осадження із різних розчинних солей важких металів, є перевагою серед інших методів одержання та актуальним завданням для виробництва тонкоплівкових сонячних модулів [10]. Плівки $CdSe_{1-x}S_x$, які отримані хімічним осадженням з розчину, мають структурні, оптичні та електричні властивості, що не відрізняються від плівок, отриманих іншими методами [11]. Ріст плівок контролюється часом осадження, завдяки чому вони стають суцільними та однорідними [12-15].

1.4. Метою роботи було одержати якісні тонкоплівкові зразки твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ та встановити динаміку зміни ширини забороненої зони від товщини плівок (часу осадження).

2. Методика експериментальних досліджень

2.1. Синтез тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$

Плівки $CdSe_{1-x}S_x$ були отримані шляхом хімічного осадження [16]. В якості підкладок для осадження плівок використовували кварцові платівки (марки КВ), розміром 10×5×2 мм^3. Синтез проводили із змішаних, попередньо нагрітих, свіжоприготовлених розчинів А та В.

Розчин А (у кількості 100 мл) отримували з 40 мл цитрату натрію ($Na_3C_6H_5O_7$, концентрація 1 моль/л), 10 мл хлориду кадмію ($CdCl_2$, 0,1 моль/л), 2.4 мл амоніаку (NH_3, 25 % розчину). Розчин В (100 мл) отримували з 16 мл тіокарбаміду (CH_4N_2S, концентрація 0,5 моль/л), 4 мл селеносульфату натрію (Na_2SeSO_3, концентрація 0,75 моль/л). Для обох розчинів А та В додавали дистильовану воду.

Розчини А і В попередньо нагрівали до температури 343 K та змішували одну з одним. Знежирені кварцові платівки, які використовували для осадження сполуки, розміщували вертикально в контейнері з розчином. Осадження проводили

протягом 1200 с, 1800 с та 2400 с. Температура розчину підтримували 343 K за допомогою водяної бані.

Після отримання блискучих жовто-оранжевих плівок на платівках, їх промивали дистильованою водою та просушували на повітрі. Одержані плівки є суцільними та повністю покривали поверхню підкладки.

2.2. Методика досліджень структури та морфології поверхні

Дослідження проводили на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Параметри експерименту: $CuK_{\alpha 1}$ – випромінювання; зігнутий Ge-монохроматометер (111) типу Іоганна; 2θ/ω–сканування, інтервал кутів 2θ:15,000 ≤ 2θ ≤ 100,905 з кроком 0,015; параметри роботи Х-променевої трубки U = 40 кВ, I = 37 мА. Обробку масивів експериментальних даних інтенсивностей та подвійних кутів відбивання від дослідних зразків, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих фаз, Х-променевий фазовий аналіз Пулюя та індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW та PowderCell [17-19].

Морфологію поверхні та елементний склад плівок $CdSe_{1-x}S_x$ досліджено з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И («Селмі», м. Суми) з енергодисперсійним Х-променевим аналізатором (ЕДАР). Аналіз складу одержаної сполуки проводився з використанням Х-променево-флуоресцентного спектрометра ElvaX Light SDD (Elvatech).

2.3. Методика оптичних досліджень

Спектральні залежності оптичного поглинання монокристалічних твердих розчинів сполук $CdSe_{1-x}S_x$ у діапазоні від 370 до 1000 нм отримані з використанням спектрофотометра AvaSpec-2048 (AVANTES). Коефіцієнт поглинання розраховано з використанням співвідношення [20]:

$$\alpha = \frac{2{,}303A}{d_c} \quad (1)$$

де, α - коефіцієнт поглинання, A - оптичне поглинання та d_c - середнє значення товщини плівки. Товщина плівок визначалась з використанням профілометра Veeco, модель Dektak 8. Було встановлено середнє значення товщини, що приведені в табл. 1. З використанням коефіцієнта поглинання можливо обчислити спектральну залежність коефіцієнта екстинкції [20]:

$$k = \frac{\alpha A}{4\pi} \quad (2)$$

Для визначення значення ширини забороненої зони побудовано залежність коефіцієнта оптичного поглинання згідно класичної формули для прямозонних напівпровідників:

$$\alpha = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Виконано лінійну апроксимацію отриманої кривої поглинання у координатах Тауца – $(\alpha \cdot h\nu)^2$ від $h\nu$ до перетину з віссю енергій та визначено ширину забороненої зони.

3. Результати досліджень та обговорення

З аналізу дифрактограми для $CdSe_{1-x}S_x$ (рис. 1) встановлено, що плівка має переважно структурний тип кристалізації – ZnS. Також було встановлено наявність домішок первневого селену з високим ступенем кристалічності та незначні домішок неідентифікованої фази. На основі результатів Х-промінево-флуоресцентної аналізи було встановлено, що в одержаних тонких плівках вміст S становить x = 0,30(1) ($CdSe_{0,70(1)}S_{0,30(1)}$ (далі $CdSe_{1-x}S_x$)).

Мікрофотографія фрагменту осадженої плівки $CdSe_{1-x}S_x$ на кварцовій підкладці зображено на рис. 2. Як бачимо з рис. 2, вся плівка $CdSe_{1-x}S_x$ повністю покриває підкладку з однорідними ділянками. Також, спостерігаються білі крапки, що вказують на присутність домішкових фаз, які знаходяться на поверхні плівки.

Спектральні залежності оптичного пропускання та поглинання у видимій та близькій інфрачервоній ділянці свідчать про існування сполуки $CdSe_{1-x}S_x$ (рис. 3). Існує переважальне поглинання в околі 580 нм. Аномальне зменшення пропускання плівок може бути зв'язане з домішковим поглинанням світла, що відповідає переходам між валентною зоною та донорними рівнями власних дефектів, або між донорними та акцепторними рівнями, розташованими у забороненій зоні матеріалу. Зростання часу осадження плівки $CdSe_{1-x}S_x$ призводить до зменшення оптичного пропускання, динаміка зміни якого не є лінійною в усьому спектральному діапазоні

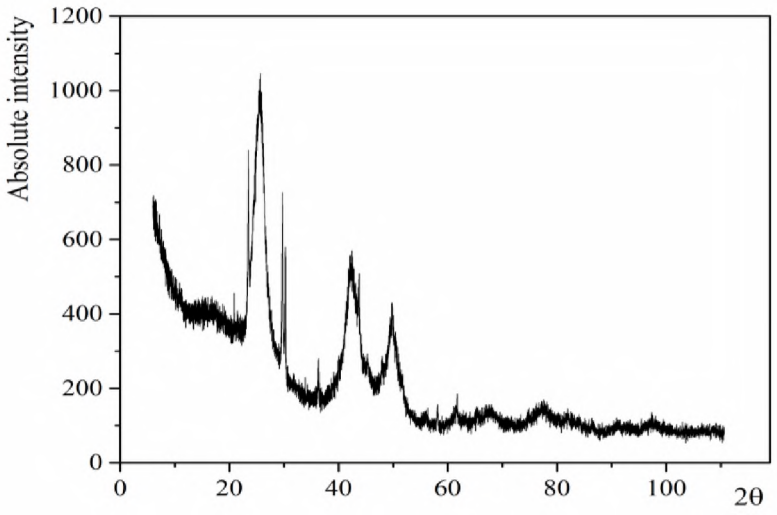


Рис. 1. Залежність абсолютної інтенсивності від подвійного кута: Експериментальна дифрактограма плівки $CdSe_{1-x}S_x$ (час осадження плівки - 2400 с).

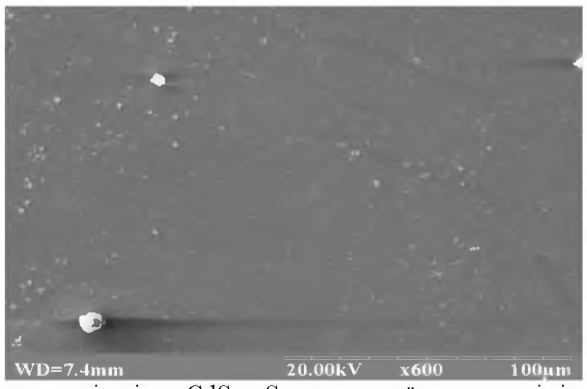
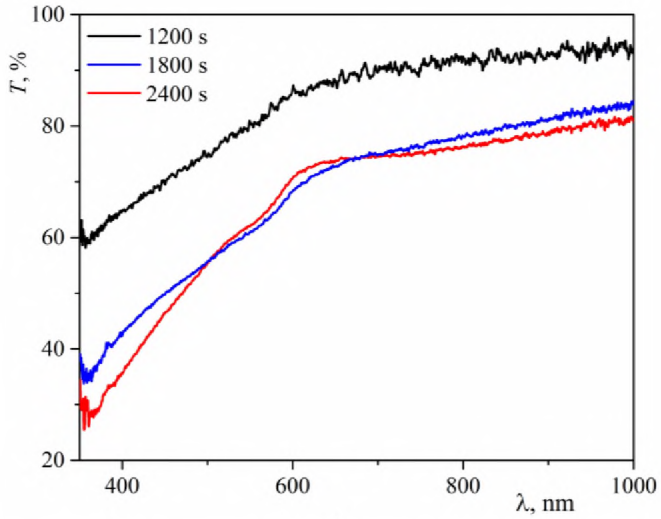
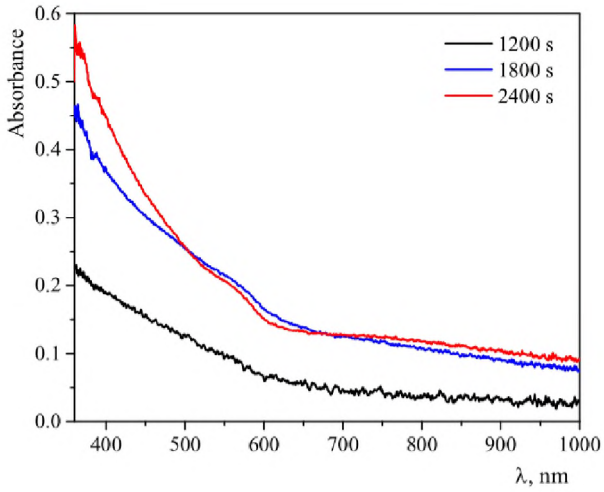


Рис. 2: Морфологія поверхні плівки $CdSe_{1-x}S_x$, отриманої методом хімічного осадження (час осадження - 2400 с)



а)

1.



б)

Рис. 3: Спектри оптичного пропускання (Т) (а) та поглинання (Ав) (б) плівок $CdSe_{1-x}S_x$, з різними часами осадження за кімнатної температури: 1-200с; 2-1800с; 3-2400с.

Спектральна залежність поглинання плівок $CdSe_{1-x}S_x$ у координатах $(\alpha \cdot h\nu)^2 - f(h\nu)$ демонструє наявність краю фундаментального поглинання (рис. 4). Значення оптичної ширини забороненої зони приведено в таблиці 1. Лінійний характер залежностей $(\alpha \cdot h\nu)^2 - f(h\nu)$ вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними оптичними переходами (рис. 4). Різке зростання ширини забороненої зони для плівок з часом осадження 1200 с може бути пояснено проявом квантово-розмірного ефекту [1, 2].

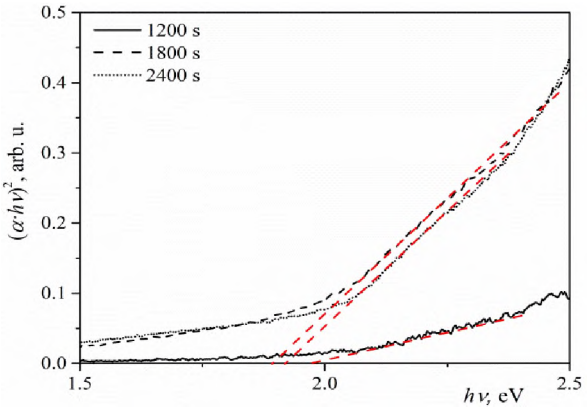


Рис. 4: Спектральні залежності поглинання у координатах $(\alpha \cdot h\nu)^2 - f(h\nu)$ для плівок $CdSe_{1-x}S_x$, з різним часом осадження за кімнатної температури: 1-200с; 2-1800с; 3-2400с.

Таблиця 1

Основні параметри тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ отриманих хімічним методом

***t*, с**	***d*, *нм***	***E*$_g$, еВ**	***T*$_{max}$, %**
1200	100	1,97	93,5
1800	190	1,89	84,2
2400	250	1,92	81,5

Зміну коефіцієнта екстинкції з довжиною хвилі подано на рис. 5. Зростання та падіння коефіцієнта екстинкції при зміні дожини хвилі вказують на додаткове поглинання світла на зернах у полікристалічних плівках [20]. Провівши порівняльний аналіз (табл. 2) значення оптичних функцій із результатами представленими в роботі [20], можемо спостерігати хорошу кореляцію одержаних значень коефіцієнта екстинкції.

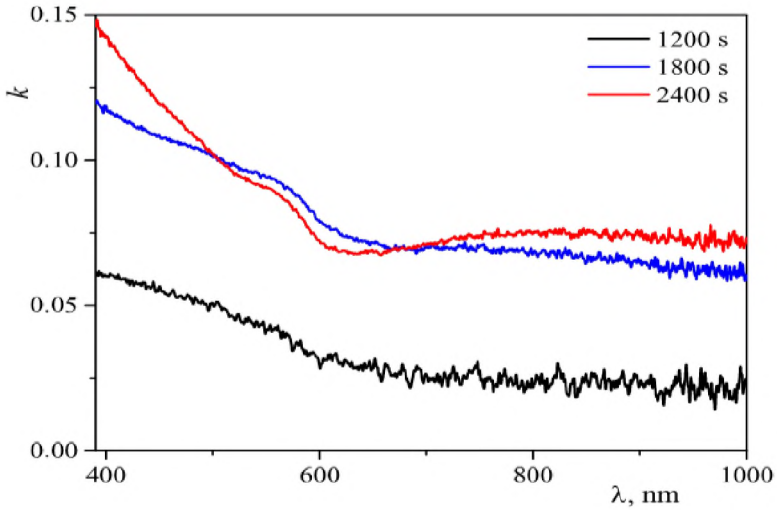


Рис. 5: Спектральна залежність коефіцієнта екстинкції від довжини хвилі для плівок $CdSe_{1-x}S_x$ з різним часом осадження, за кімнатної температури: 1-200с; 2-1800с; 3-2400с.

Таблиця 2

Порівняльний аналіз одержаних результатів із літературними даними для тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ отриманих хімічним методом (as-grown, λ=500 нм)

***t*, с**	***x***	***k***	***t*, с [21]**	***x* [21]**	***k* [21]**
1200	0.30(1)	0.05	5400	0.25	0.119
1800	0.30(1)	0.10	5400	0.5	0.078
2400	0.30(1)	0.10	5400	0.75	0.118

4. Висновки

4.1. Проведено синтез тонких плівок твердого розчину $CdSe_{1-x}S_x$, методом хімічного осадження.

4.2. Визначено їх структурні та морфологічні особливості.

4.3. Встановлено спектри оптичного пропускання, в залежності від часу хімічного осадження плівки.

4.4. Показано, що із збільшенням часу хімічного осадження відбувається зменшення оптичного пропускання.

4.5. На основі приведених спектральних характеристик встановлено, що плівки мають пряму заборонену щілину.

4.6. Величина E_g зменшується із зменшенням товщини плівок (часу осадження), однак для найтоншої плівки (час осадження 1200 с) спостерігається різке зростання цієї величини, що може бути пов'язано із проявою квантово-розмірного ефекту.

Використані літературні джерела інформації

1. E. I. Rogacheva, T. V. Tavrina, O. N. Nashchekina, [et al.], Appl. Phys. Lett., 80 (15), 2690 (2002).
2. E. I. Rogacheva, O. N. Nashchekina, Y. O. Vekhov [et al.], Thin Solid Films, 423 (1), 115 (2003).
3. E. I. Rogacheva, O. N. Nashchekina, S. N. Grigorov [et al.], Nanotechnology, 14 (1), 53 (2003).
4. G. Fishman, D. Calecki, // Phys. Rev. B, 43 (14), 11581 (1991).
5. N. Gopakumar, P. S. Anjana, P. K. Vidyadharan Pillai, J. Mater. Sci., 45 (24), 6653 (2010).
6. S. M. Sze, Semiconductor devices: Physics and Technology (2nd Ed. John Wiley, 1985).
7. R. Banerjee, R. Jayakrishnan, R. Banerjee [et al.], Journal of Physics: Condensed Matter, 15 (50), 10647 (2000).
8. W. Su-Huai, S.B. Zhang, A. Zunger, Journal of Applied Physics, 87(3), 1304 (2000).
9. S. Chun, Y. Jung, J. Kim, D. Kim, Journal of Crystal Growth, 326 (1), 152 (2011).
10. H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aida // Thin Solid Films, 158 (4), 1259 (2009).
11. G. Sasikala, P. Thilakan, C. Subramanian // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells, 62 (3), 275 (2000).
12. S. Kangkan, S. Ranjan, Bul. Mater. Sci., 32 (4), 369 (2009).
13. A. H. Eid, S. Mahmoud, Journal of Materials Science Letters, 11 (13), 937 (1992).

14. A. Khandelwal, D. Jena, J. W. Grebinski, [et al.], Journal of Electronic Materials, 35 (1), 170 (2006).
15. R. S. Singh, S. Bhushan, Bul. Mater. Sci., 32 (2), 125 (2009).
16. R.R. Guminilovych, P.I. Shapoval, I.I. Yatchyshyn, [et al.], Russian Journal of Applied Chemistry, 86 (5) 696 (2013).
17. STOE and Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany 2010.
18. R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, A.I. Kashuba, [et al.], Optics and Spectroscopy. 126 (3), 220 (2019).
19. A. I. Kashuba, M. V. Solovyov, T. S. Maliy, [et al.], Journal of physical studies, 22 (2), 2701(2018).
20. C. C. Bijumon, V.S. Kumar, International Journal of Advanced Scientific and Technical Research, 3 (6), 360 (2016).