

Получение и оптические свойства плёнок ZnSe

Е.М. Софронова¹, Д.С. Софронов¹, В.В. Стариков², Д.И. Курбатов³, А.С. Опанасюк^{3,*},
П.В. Матейченко¹

¹ Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, 61001, Харьков, Украина

² Национальный технический университет «ХПИ», ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина

³ Сумской государственной университет, ул. Римского-Косакова, 2, 40007, Сумы, Украина

(Получено 06.09.2012; в отредактированной форме – 30.10.2012; опубликовано online 29.12.2012)

Для синтеза и очистки исходной соли селенида цинка в работе применялся микроволновой метод. Полученный порошок использовался для нанесения тонких пленок селенида цинка на очищенных ультразвуком стеклянных подложках методом термического испарения в квазизамкнутом объеме при следующих условиях: постоянная температура испарения $T_e = 800$ °С, температура подложки $T_s = 100-600$ °С. Исследование оптических характеристик конденсатов позволило рассчитать ширину их запрещенной зоны, а также уточнить фазовый состав полученных пленок.

Ключевые слова: Селенид цинка, Микроволновой синтез, Пленка, Структура, Оптические характеристики.

PACS numbers: 68.37.Hk, 78.66.Hf, 81.15.Ef

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание светодиодов для видимой и, особенно, ультрафиолетовой области спектра является актуальной задачей полупроводниковой оптоэлектроники. Одним из наиболее перспективных материалов для использования в устройствах этого типа является такой широкозонный полупроводниковый материал, как селенид цинка [1]. Кроме того, ZnSe также используется в микро-, опто- и акустоэлектронике, в качестве базовых слоев детекторов различных типов излучения [2-5].

В последнее время широкозонные соединения ZnSe (ZnS) привлекают повышенное внимание исследователей как альтернативный CdS материал для окон тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) на основе поглощающих слоев CIS (CuInSe₂), CIGS (CuGaSe₂) [6], Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) и Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) [7-8]. Селенид цинка ($E_g = 2,67$ эВ) имеет большую, чем CdS ($E_g = 2,42$ эВ), ширину запрещенной зоны, что позволяет расширить диапазон фоточувствительности преобразователей и увеличить их токи короткого замыкания [9]. Кроме того, он достаточно хорошо сопрягается с данными поглощающими слоями по периоду кристаллической решетки, что является ключевым условием получения гетеропереходов, близких по своим электрическим свойствам к идеальным [10]. Важным с экологической точки зрения является то, что ZnSe является нетоксичным («Cd-free») материалом, благодаря отсутствию в составе тяжелых металлов.

Усилия ученых привели к тому, что, например, КПД СЭ на основе гетероперехода ZnSe/Cu(In,Ga)Se₂ в настоящее время доведен до 15,7 %, что близко к эффективности фотопреобразователей с окном из CdS (20,1 %) [11]. Однако для широкомасштабного использования СЭ с окном из ZnSe необходимо дальнейшее снижение стоимости получения как поглощающих, так и буферных слоев.

Как правило, пленки ZnSe для приборного использования наносят вакуумным испарением ших-

ты, полученной измельчением монокристаллического материала [12-13]. Это существенно повышает стоимость слоев, поскольку для получения монокристаллов полупроводниковой чистоты требуются высокие температуры синтеза (> 1500 °С) и давление инертного газа в ростовой камере (10-100 атм.), сложная ростовая аппаратура, сверхчистые исходные компоненты [14]. В связи с этим, быстро развиваются альтернативные методы получения пленок ZnSe: путем испарения компонент соединения [15], химического синтеза материала из раствора [16], электрохимического синтеза [17] и т.д.

Целью данной работы был синтез исходной шихты ZnSe микроволновым (МВ) методом, что позволяет осуществлять его при нормальных атмосферных условиях, получение из шихты поликристаллических плёнок соединения высокой чистоты, исследование структурных и оптических свойств полученных конденсатов.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Синтез порошка селенида цинка

Для реализации взаимодействия исходных компонентов при получении порошка селенида цинка была разработана собственная конструкция однофазовой установки МВ синтеза, позволяющая варьировать мощность излучения в пределах 0,1-1,2 кВт (частота генерации 2,45 ГГц). Стехиометрическую смесь Zn и Se общей массой 10-15 г засыпали в кварцевую трубку, запаивая с одного конца. Кварцевая трубка со смесью устанавливалась в МВ установку. Синтез проводился в воздушной среде. Мощность микроволнового излучения составляла 0,5 кВт, а время воздействия – 5 минут. После облучения образец охлаждали до комнатной температуры и выгружали из ампулы. Полученный прекурсор отжигали в вакууме ($P = 10^{-2}$ Торр) при 800 °С в течение 1 часа и затем охлаждали до комнатной температуры. Отожженный порошок использовали для нанесения пленок.

* opanasyuk_sumdu@ukr.net

2.2 Получение пленок ZnSe

Плѐнки ZnSe получали на очищенных стеклянных подложках в вакуумной установке ВУП-5М. Для их нанесения применялся метод термического испарения в квазизамкнутом объеме [18]. Температура испарителя составляла $T_e = 800$ °С. Температура подложки изменялась в диапазоне $T_s = 100-600$ °С. Время нанесения составляло 10 мин.

2.3 Оборудование для исследований

Исследование морфологии поверхности порошков и пленок проводилось с использованием сканирующего микроскопа JSM-6390LV.

Для рентгенофазового анализа синтезированных порошков использовался дифрактометр Siemens D500. Исследования проводились в медном излучении с графитовым монохроматором во вторичном пучке. Полнопрофильные рентгенограммы измерены в интервале углов $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, где 2θ – брегговский угол, с шагом 0,02 и временем накопления 10 секунд в каждой точке.

Структурные исследования выращенных плѐнок выполнялись на дифрактометре ДРОН-4-07 в Ni-фильтрованным $K\alpha$ излучении медного анода. Съёмка проводилась в диапазоне углов 2θ от 20° до 80° . При исследованиях использовалась фокусировка рентгеновского излучения по Бреггу-Брентано. Дифрактограммы нормировались на интенсивность пика (111) кубической фазы.

Фазовый анализ структуры порошков и пленок проводился путем сопоставления межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских пиков от исследуемых образцов и эталона по данным JCPDS [19].

Для получения прецизионных значений постоянной кристаллической решетки материала использовался экстраполяционный метод Нельсона-Рили [20]. Линейная аппроксимация полученных точек проводилась с использованием метода наименьших квадратов.

Инфракрасные спектры от синтезированных порошков в виде спрессованных таблеток были получены на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (Perkin Elmer).

Измерение оптических характеристик полученных конденсатов осуществлялось с помощью спектрофотометра СФ-26 в интервале длин волн $\lambda = 360-1200$ нм. Снимались спектральные зависимости коэффициента отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$. Для получения $R(\lambda)$ спектров использовалась приставка ПЗО-2, которая обеспечивала при съёмке двойное отражение света от поверхности экспериментальных образцов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез ZnSe

На рис. 1 представлены результаты рентгенографического анализа прекурсора ZnSe, синтезированного в микроволновом поле при твердофазном взаимодействии цинка и селена в атмосфере воздуха, и этого же порошка, отожженного в вакууме. Согласно

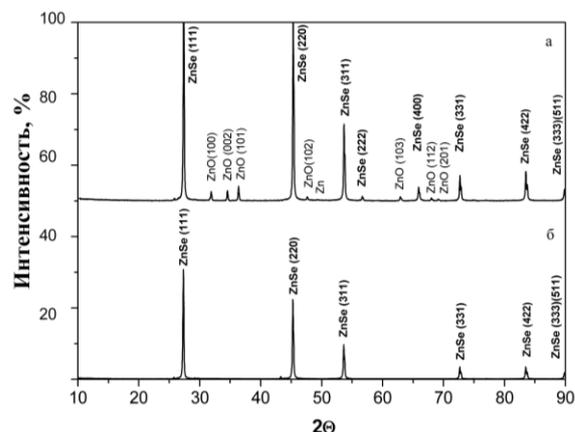


Рис. 1 – Рентгенограммы прекурсора ZnSe непосредственно после МВ синтеза из элементов (а) и после отжига в вакууме (б)

дифрактометрическим исследованиям полученные образцы являлись поликристаллическим ZnSe с кубической решеткой период которой составлял $a = 0,56661 \pm 0,00002$ нм. На дифрактограммах от свежесинтезированных образцов наряду с основными отражениями, характерными для селенида цинка, фиксировались также отражения, принадлежащие гексагональной фазе оксида цинка и чистому цинку. Для образцов после термического отжига в вакууме наблюдались только линии кубической модификации ZnSe.

В ИК-спектре прекурсора ZnSe (рис. 2а) присутствуют полосы поглощения в области $3650-3100$ см^{-1} с максимумом при 3420 см^{-1} и $1550-1700$ см^{-1} с максимумом при 1620 см^{-1} , относящиеся соответственно к валентным и деформационным колебаниям молекул воды. Также наблюдается слабое поглощение в области $1500-1300$ см^{-1} с максимумом при 1382 см^{-1} , поглощение в области $1200-1000$ см^{-1} с максимумом при 1100 см^{-1} и слабый пик при 490 см^{-1} . Наличие полосы поглощения 490 см^{-1} определяется колебаниями связи Zn-O [21, 22], поглощение в области $1200-1000$ см^{-1} связано с присутствием иона SeO_3^{2+} [23].

Поглощение в области $1500-1300$ см^{-1} , по нашему мнению, связано с наличием кислородсодержащей примеси, однако идентифицировать ее по полосам поглощения не удалось.

В ИК спектрах отожженных образцов (рис. 2б) полос поглощения, связанных с присутствием кислородсодержащих примесей, не фиксировалось. Таким образом, вакуумный отжиг позволяет добиться очистки синтезированного ZnSe от примесей оксида цинка, цинка и селена.

3.2 Осаждение пленок ZnSe

На рисунке 3 представлены микрофотографии пленок селенида цинка полученных при различных физико-технологических условиях осаждения. При температуре подложки 100 °С пленка имеет мелкодисперсную структуру. По мере увеличения температуры подложки T_s до 350 °С наблюдается увеличение размера кристаллитов до $0,2-0,5$ мкм. Пленки, полученные при $T_s = 450$ °С, сформированы

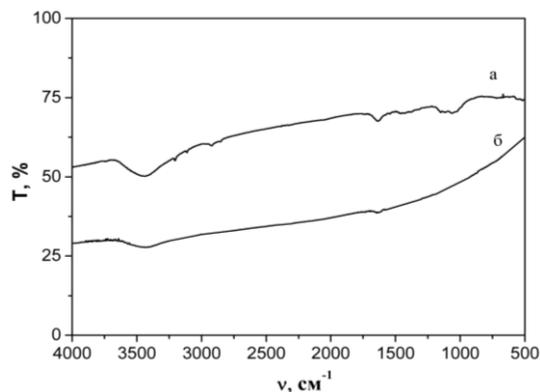


Рис. 2 – ИК-спектры прекурсора ZnSe после МВ синтеза из элементов (а) и после отжига в вакууме (б)

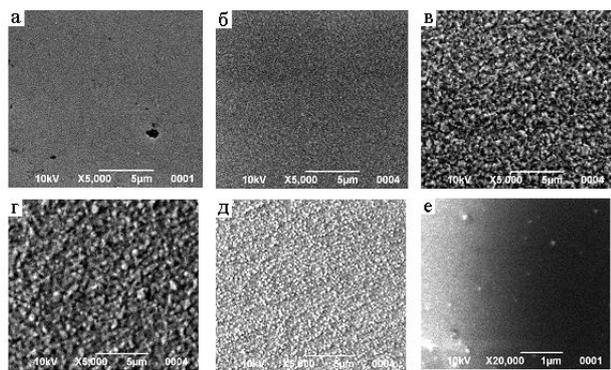


Рис. 3 – Микрофотографии плёнок ZnSe, полученных на стеклянных подложках при температуре испарителя $T_e = 800$ °С и температуре подложки T_s , °С: 100 (а), 200 (б), 300 (в), 250 (г), 350 (д), 500 (е)

преимущественно сферическими частицами диаметром 0,2-0,5 мкм. При последующем увеличении T_s кристаллиты в плёнках измельчаются, что связано с уменьшением толщины конденсатов вследствие вторичного реиспарения материала с подложки. Как показано нами ранее [24], в этой области температур конденсации размер зерна в плёнках соединений A_2B_6 существенно зависит от температуры подложки.

Дифрактограммы от плёнок селенида цинка, полученных при разных температурах подложки T_s , приведены на рис. 4.

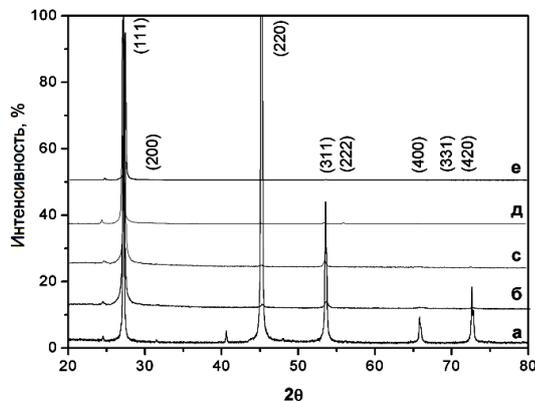


Рис. 4 – Рентгенограммы плёнок ZnSe, полученных при различных температурах подложки T_s , °С: 100 (а), 200 (б), 300 (в), 250 (г), 350 (д), 500 (е)

Согласно анализу экспериментальных результатов, все полученные плёнки ZnSe имели кубическую структуру типа сфалерит с параметром решетки: $a = 0,56572-0,56700$ нм. Окисные и другие посторонние примеси при данной точности метода в плёнках не фиксируются.

3.3 Оптические характеристики плёнок ZnSe

Спектральные зависимости коэффициентов отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ для исследуемых плёнок ZnSe приведены на рисунке 5.

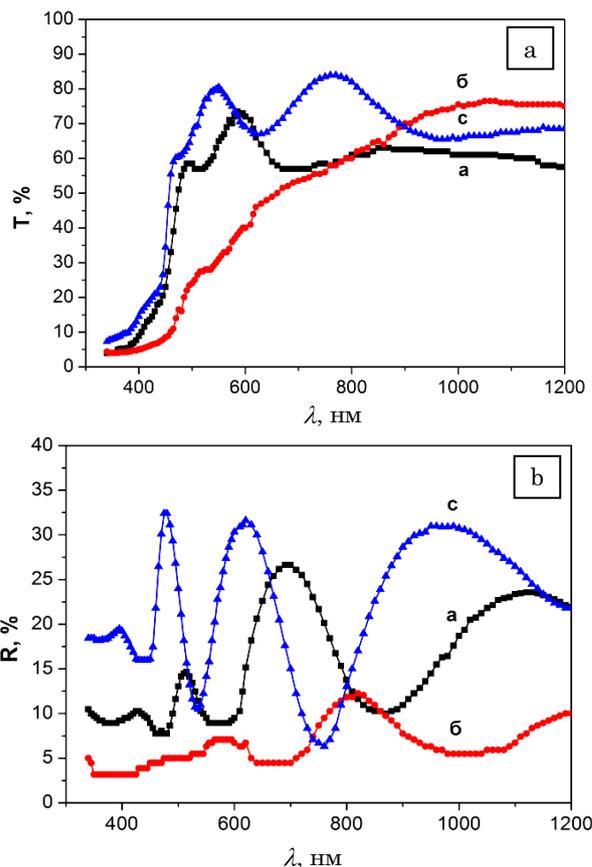


Рис. 5 – Спектры пропускания (а) и отражения (б) плёнок селенида цинка, полученных при различных T_s , °С: 100 (а), 250 (б), 500 (с)

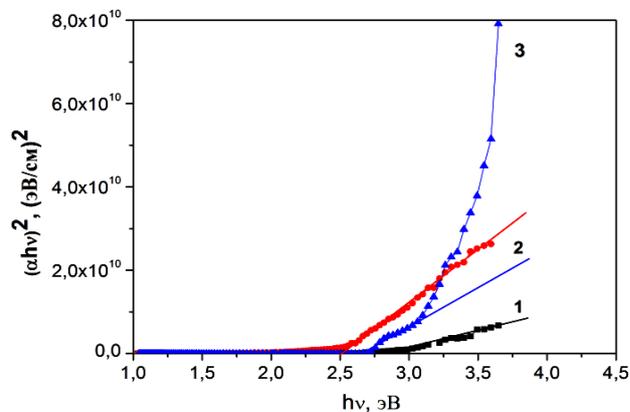


Рис. 6 – Определение оптической ширины запрещенной зоны материала плёнок ZnSe, полученных при различных T_s , °С: 100 (1), 250 (2), 500 (3)

Исследование оптических характеристик пленок показало, что слои обладали достаточно высоким пропусканием (~ 60-80 %) в видимой области спектра до $\lambda > 490-500$ нм, которое затем уменьшалось вплоть до ультрафиолетовой области, соответствующей межзонным переходам в соединении. Коэффициент отражения света от конденсатов изменялся в диапазоне 5-35 % в этом же спектральном диапазоне.

Достаточно высокие коэффициенты зеркального отражения всех исследуемых пленок обусловлены их слабо выраженным рельефом. Интерференционные пики, присутствующие на спектрах отражения пленок, свидетельствовали об однородности слоев по площади.

Для определения оптической ширины E_g запрещенной зоны ZnSe в пленочном виде было использовано следующее соотношение [24]:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

где A – некоторая константа, зависящая от эффективной массы носителей заряда в материале; hv – энергия оптических квантов; α – коэффициент поглощения материала.

Из этого соотношения следует, что экстраполяция линейной части графика на ось энергий позволяет определить ширину запрещенной зоны исследуемого материала. Коэффициенты поглощения пленок толщиной d при различных длинах волн падающего излучения находились по спектрам пропускания и отражения света с использованием соотношения [25-26]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right) \right) \quad (2)$$

Спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок ZnSe в координатах $(\alpha hv)^2 - hv$, используемые в дальнейшем для определения ширины запрещенной зоны материала, представлены на рисунке 6.

Результаты измерения толщины пленок и ширины запрещенной зоны двухкомпонентного соединения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Ширина запрещенной зоны плёнок ZnSe, полученных при разных T_s

$T_s, \text{ }^\circ\text{C}$	$d, \text{ мкм}$	$E_g, \text{ эВ}$
100	2,0	2,61
200	5,0	2,62
250	1,0	2,60
350	1,0	2,61
450	0,7	2,60
500	0,7	2,63

Следует отметить, что в конденсатах полученных при высокой температуре подложки, кроме переходов, соответствующих межзонным переходам в ZnSe, регистрировались переходы, характерные для оксида цинка ($E_g \sim 3,4$ эВ), что свидетельствует о его присутствии в конденсатах в малой концентрации [26].

4. ВЫВОДЫ

Разработана методика синтеза порошка ZnSe МВ методом, а так же исследована возможность формирования высокочистых тонких пленок из этого порошка методом термического испарения в квазизамкнутом объеме. В работе исследованы морфология поверхности, структура, фазовый состав пленок, синтезированных при различных температурах подложки. Получены спектральные распределения коэффициентов пропускания и отражения, по которым рассчитаны спектры поглощения и значения ширины запрещенной зоны ZnSe в пленочном состоянии в зависимости от температуры нанесения. Установлено, что в процессе испарения синтезированной шихты и ее конденсации на стеклянные подложки образуются пленки ZnSe кубической модификации с достаточно высоким коэффициентом пропускания (~ 60-80 %) в видимой области спектра. В высокотемпературных конденсатах оптическим методом регистрируются включения оксидной фазы ZnO с малой концентрацией (до 3-5 %).

Preparation and optical properties of ZnSe films

Е.М. Sofronova¹, D.S. Sofronov¹, V.V. Starikov², D.I. Kurbatov³, A.S. Opanasyuk³, P.V. Mateychenko¹

¹ SSI "Institute for Single Crystals" of NAS of Ukraine, 60, Lenina ave., Kharkiv, UA-61001, Ukraine

² National Technical University "HPI", 21, Frunze str., Kharkiv, 61002, Ukraine

³ Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov str., 40007 Sumy, Ukraine

Microwave method was used for the synthesis and purification of the initial zinc selenide salt. The obtaining powder was used for deposition of the ZnSe thin films on the ultrasonically cleaned glass substrates using the quasi-closed space evaporation under the following conditions: the constant evaporation temperature $T_e = 800$ °C, the temperature of the substrate $T_s = 100-600$ °C. The investigation of optical characteristics allow to calculate the band gap of condensates and specify their phase composition.

Keywords: Zinc selenide, Microwave synthesis, Film, Structure, Optical characteristics.

Отримання і оптичні властивості плівок ZnSe

Є.М. Софронова¹, Д.С. Софронов¹, В.В. Стариков², Д.І. Курбатов³, А.С. Опанасюк³,
П.В. Матейченко¹

¹ «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Леніна, 60, 61001, Харків, Україна

² Національний технічний університет «ХПІ», вул. Фрунзе, 21, 61002, Харків, Україна

³ Сумський державний університет, вул. Римського-Косакова, 2, 40007, Суми, Україна

Для синтезу і очищення вихідної солі селеніду цинку в роботі застосовувався мікрохвильовий метод. Отриманий порошок використовувався для формування тонких плівок селеніду цинку на очищених ультразвуком скляних підкладках методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі за наступних умов: постійна температура випаровування $T_v = 800$ °С, температура підкладки $T_s = 100-600$ °С. Дослідження оптичних характеристик конденсатів дозволило розрахувати ширину їх забороненої зони, а також уточнити фазовий склад отриманих плівок.

Ключові слова: Селенід цинку, Мікрохвильовий синтез, Плівка, Структура, Оптичні характеристики.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. S. Kasap, P. Capper, *The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Berlin: Springer, 2007).
2. P. Michler, M. Vehse, J. Gutowski, *Phys. Rev. B* **58**, 2055 (1998).
3. M.F. Pereira, K. Henneberger, *Phys. Rev. B* **58**, 2064 (1998).
4. T.Y. Zhai, H.Z. Zhong, Z.J. Gu, *J. Phys. Chem.* **111**, 2980 (2007).
5. S.Y. Liu, W.C.H. Choy, L. Jin, *J. Phys. Chem.* **111**, 9055 (2007).
6. D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, *Thin Solid Films.* **480**, 99 (2005).
7. A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, M.M. Ivashchenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **4** № 1, 01024 (2012).
8. Qiwei Tian, Xiaofeng Xu, Linbo Hanl, *Cryst. Eng. Comm.* **14**, 3847 (2012).
9. J. Poortmans, V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Application.* (Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd. IMEC: 2006).
10. А. Фаренбрук, Р. Бьюб, *Солнечные элементы. Теория и эксперимент* (Москва: Энергоатомиздат, 1987).
11. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **18**, 346 (2010).
12. S. Chaliha, M.N. Borah, P.C. Sarmah, A. Rahman. *J. Optoelectron. Advanc. Mater.* **10**, 427 (2008).
13. G.I. Rusu, M.E. Popa, G.G. Rusu, Iulia Salaoru, *Appl. Surf. Sci.* **218**, 223 (2003).
14. В.К. Комарь, В.М. Пузиков. *Монокристаллы группы АзВб. Выращивание, свойства, применение* (Харьков: Институт монокристаллов: 2002).
15. S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, *Vacuum* **81**, 928 (2007).
16. M.P. Deshpande, S.H. Chaki, N.H. Patel, *J. Nano-Electron. Phys.* **3** № 1, 193 (2011).
17. R. Chandramohan, T. Mahalingam, J.P. Chu, P.J. Sebastian, *J. New. Mat. Electrochem. Syst.* **8**, 143 (2005)
18. V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, P.M. Bukivskij, *J. Cryst. Growth* **312**, 1726 (2010).
19. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.
20. D.K. Bowen, K. Brian-Tenner, *X-Ray Metrology in Semiconductor Manufacturing* (Oxford: Taylor&Francis Group, 2006).
21. Hongxia Li, Jiyang Wang, Hong Liu, *Vacuum* **77**, 57 (2004).
22. S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, *J. Cryst. Growth* **289**, 102 (2006).
23. Uttam Kumar Saha, L.M. Kozak, P.M. Huang, *Clays and Clay Minerals* **55**, 71 (2007).
24. A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V.Kosyak et al. *Integrated Ferro-electrics* **103**, 32 (2009).
25. Ж. Панков, *Оптические процессы в полупроводниках* (Москва: Мир: 1973).
26. T.S. Moss, M. Balkanski, *Handbook on Semiconductors: Optical properties of Semiconductors*, (Amsterdam: Elsevier: 1994).