

Оптичні властивості нанокompозиту CdS : Au НЧ

В.В. Кусьнеж*, А.Б. Данилов, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь

Національний університет „Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

(Одержано 10.06.2015; опубліковано online 20.10.2015)

У роботі розглядається створення нанокompозитних плівок CdS : Au НЧ шляхом поєднання хімічного осадження тонких плівок CdS і одержання НЧ золота відпалом суцільних плівок товщиною 6 і 12 нм. Досліджено оптичні властивості плівок CdS на кожному з етапів формування нанокompозиту. Одержано спектри поглинання та пропускання зразків у видимому діапазоні, визначено довжини хвиль плазмонного резонансу та оптичну ширину забороненої зони нанокompозитів CdS : Au НЧ.

Ключові слова: Нанокompозитні плівки, CdS, Оптичні властивості.

PACS numbers: 61.46.DF, 68.37. – d, 78.55.Et,
78.67. – n

1. ВСТУП

Прилади прямого перетворення сонячної енергії в електричну зберігають значний інтерес від часу їх впровадження у масове виробництво понад 60 років тому. В останню декаду спостерігалось щорічне зростання потужностей, в середньому на 50 %, введених в експлуатацію сонячних електростанцій. На сьогодні найбільші у світі сонячні електростанції потужністю 550 МВт “Topaz Solar Farm” та “Desert Sunlight Solar Farm” [1] складаються з модулів на основі плівок CdTe. ККД кращих плівкових сонячних елементів (СЕ) CdS / CdTe становить 21 % за теоретично можливих 28-30 %, а модулів – 17,5 [2]. Тому триває постійний пошук шляхів збільшення ефективності фотоперетворення. Одним із варіантів є збільшення оптичного поглинання тонкоплівковим шаром [3], завдяки введенню наночастинок золота (Au НЧ) і прояву на них плазмонного резонансу. З наближенням частоти світлової хвилі до власної частоти локалізованих поверхневих плазмонів виникає резонанс, що приводить до різкого підсилення поля на поверхні НЧ і зростання перерізу поглинання [4]. Оскільки частота поверхневих плазмонів сильно залежить від форми НЧ, то плазмонний резонанс можна настроїти на взаємодію зі світлом певної частоти.

Відпалом тонких плівок Au на скляних підкладах [5] та напівпровідникових плівках CdS [6] можна одержувати масиви Au НЧ еліпсоїдної форми. Запропоновано можливість поєднати метод хімічного осадження плівок CdS і одержання Au НЧ золота відпалом для створення масивів НЧ, вбудованих у напівпровідникові плівки CdS, тобто нанокompозитів CdS: Au НЧ.

2. ОДЕРЖАННЯ МАСИВІВ НАНОЧАСТИНОК Au ТА ПЛІВОК CdS

Підкладками та матрицею для Au НЧ слугували тонкі плівки CdS, отримані хімічним осадженням з водних розчинів солей кадмію CdI₂ та CdCl₂. Плівки CdS товщиною 100 ± 10 нм осаджували методом хімічного осадження [7] на скляних пластинках 25,4 × 25,4 × 1,1 мм, покритих плівкою ITO з питомим опором 100 Ом/см² (NANOCS).

Поверхню підкладок ITO / скло знежирювали кип'ятінням у розчині CCl₄ (ЧДА) протягом 20 хв. Перед кожним осадженням готували свіжий робочий розчин, що складався з 0,015 М водного розчину кадмій хлориду CdCl₂ (серія зразків № 101) або кадмій йодиду CdI₂ (серія зразків № 102), 1,5 М розчину тіосечовини CS(NH₂)₂, 14,28 М розчину амоній гідроксиду NH₄OH. Після осадження плівок CdS проводили їх термічний відпал за 673 К протягом 120 хв у камері (P ~ 1,3 Па) універсального вакуумного поста.

Тонкі плівки золота масовою товщиною 6-7 та 12-14 нм наносили на одержані напівпровідникові плівки CdS товщиною 100 нм. Використано установку Neo Coater MP-19020 NCTR (JEOL), обладнану магнетроном на постійному струмі, з золотомішенню. Отримані структури Au / CdS / ITO / скло термічно відпалювали за 673 К протягом 60 хв у вакуумній камері (P ~ 1,3 Па).

На відпалені структури Au / CdS / ITO / скло хімічно осаджували плівки CdS товщиною 100 ± 10 нм за описаною вище методикою. В такий спосіб створено масиви Au НЧ, вбудованих у напівпровідникові плівки CdS – нанокompозити CdS : Au НЧ.

Товщину плівок CdS визначали обробкою експериментальних даних, одержаних за довжини хвилі λ = 632,8 нм з використанням еліпсометра ЛЕФ-3М. Морфологію поверхні зразків після кожного етапу осадження досліджено на атомно-силовому мікроскопі Solver P47 PRO (НТ-МДТ) у контактному режимі та режимі періодичного контакту з частотою розгортки 1 Гц. Всі дослідження виконували на повітрі. З використанням оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes) досліджено оптичні спектри пропускання T(λ) та поглинання A(λ) плівок в діапазоні довжин хвиль від 360 до 1000 нм з кроком 0,5 нм. Порівняльний промінь проходив через скляні пластинки ITO / скло, ідентичні з підкладками.

3. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

CdS / ITO / скло. Осаджені плівки CdS повністю покривали підкладку ITO / скло, були суцільними з

* v.kusnezh@gmail.com

характерним жовто-зеленим кольором. Пропускання (T) плівок в області прозорості становило близько 75 % (рис. 1). Оптична ширина забороненої зони (E_g), визначена екстраполяцією лінійних ділянок кривих $(\alpha h\nu)^2$ у координатах $(\alpha h\nu)^2 \cdot h\nu$ до перетину з віссю енергій, становила 2,41 (зразок № 101) та 2,38 еВ (зразок № 102). Отримані значення E_g CdS узгоджуються з табличними даними [8] за $T = 300$ К. Лінійний характер залежностей $(\alpha h\nu)^2 \cdot h\nu$ вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними оптичними переходами [9]. Ми не спостерігали прямолінійної поведінки на графіках $(\alpha h\nu)^{2/3} \cdot h\nu$ (прямі заборонені переходи), $(\alpha h\nu)^{1/2} \cdot h\nu$ (непрямі дозволені переходи), $(\alpha h\nu)^{1/3} \cdot h\nu$ (непрямі заборонені переходи). Ці графіки (не подані тут) підтверджують формування краю поглинання прямими дозволеними міжзонними переходами.

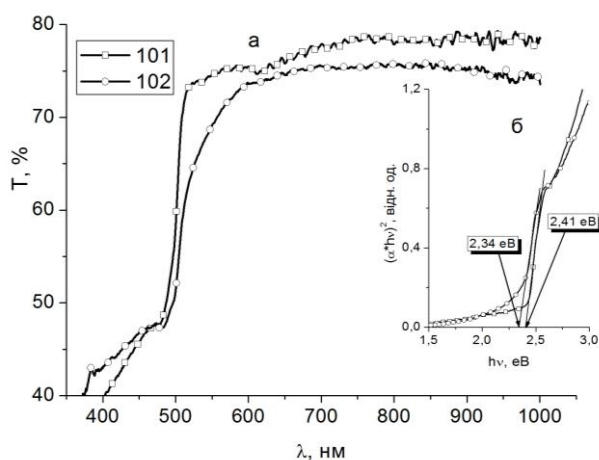


Рис. 1 – Спектри пропускання (а) та поглинання (б) плівок CdS товщиною 100 нм: зразки № 101, 102

Au НЧ / CdS / ITO / скло. Поверхня плівок CdS з Au НЧ змінила колір з жовто-зеленого на рожевий. Отримані НЧ в процесі відпалу суцільних плівок золота [6] обох товщин рівномірно розподілялися на поверхні плівки CdS. Криві пропускання зразків значно змінилися з присутністю НЧ, рис. 2. Коефіцієнт пропускання зменшився від 75 до 35, 45 % (зразок № 101, 102) в області плазмонного поглинання 550-700 нм, та від 75 до 45, 55 % (зразок № 101, 102) за 800 нм. На кривих пропускання з'явилися нові смуги поглинання у області прозорості плівок CdS на ділянці 600-750 нм. Довжини хвиль максимумів плазмонного поглинання, визначені апроксимацією експериментальних кривих поглинання гаусівськими розподілами з точністю $R^2 \geq 0,996$, становили

593 нм для обох зразків, табл. 1. Отримані з залежностей $(\alpha h\nu)^2 \cdot h\nu$ значення E_g плівок CdS після одержання НЧ на їх поверхні незначно зменшились на 0,06 і 0,16 еВ (зразок № 101 і 102, табл. 2). Похибка визначення оптичної E_g становила 0,01 еВ.

Розміри та форма НЧ золота, що визначалися обробкою експериментальних даних атомно-силової мікроскопії (АСМ) за описаною у [6] методикою, наведені у табл. 1. Середній діаметр НЧ на поверхні плівки CdS для масових товщин 6 і 12 нм однаковий у межах похибки, і становить близько 70 нм. Натомість середня висота НЧ збільшується майже удвічі з подвоєнням початкової масової товщини та становить 54 і 94 нм. Середній діаметр НЧ майже однаковий і не залежить від товщини вихідної плівки золота, а у більшій мірі залежить від шорсткості поверхні підкладки. Тобто, підкладка визначає розміри основи НЧ, а їх висоту – товщина вихідної плівки золота.

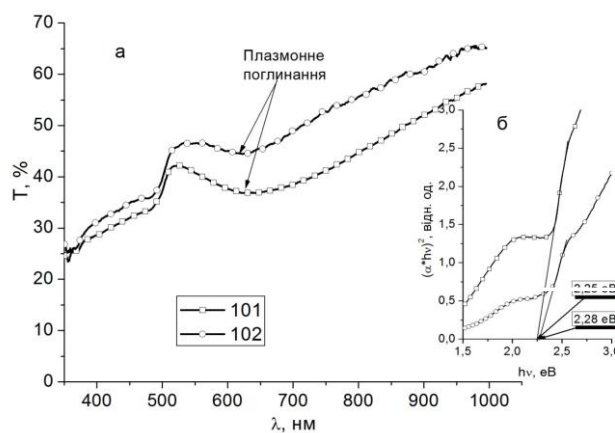


Рис. 2 – Спектри пропускання (а) та поглинання (б) плівок CdS, покритих масивами наночастинок золота (діаметр основи / висота): 66 / 94 нм (101), 70 / 54 нм (102)

CdS / Au НЧ / CdS / ITO / скло. Хімічно осаджені на масив Au НЧ, тобто на підкладки Au НЧ / CdS / ITO / скло, плівки CdS товщиною 100 нм були суцільними та повністю покривали підкладку. Пропускання (T) плівок у області прозорості становило близько 70 % (рис. 3). Менше значення T порівняно з вихідним пропусканням плівок CdS (рис. 1) в основному зумовлене присутністю Au НЧ у плівках та подвоєнням їх товщини. На кривих пропускання залишились смуги поглинання на ділянці 600-750 нм. Довжини хвиль максимумів плазмонного поглинання, визначені апроксимацією експериментальних кривих поглинання гаусівськими розподілами, змістилися у

Таблиця 1 – Структурні та оптичні параметри масивів наночастинок на склі та плівках CdS

Зразок	Номинальна товщина плівки Au, нм	Середній діаметр НЧ, нм	Середня висота, нм	Макс. плазмонного поглинання, нм
Au6 / скло	6-7	24	7	512
Au12 / скло	12-14	240	70	571
101, Au12 / CdS / ITO	12-14	66 ± 4	94 ± 2	593
102, Au6 / CdS / ITO	6-7	70 ± 7	54 ± 2	593
101, CdS : Au НЧ	–	–	–	604
102, CdS : Au НЧ	–	–	–	648

довгохвильову ділянку спектра та становили 604 і 648 нм для зразків № 101 і 102, відповідно.

Визначена з кривих $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ оптична ширина забороненої зони E_g становила 2,58 і 2,42 еВ (зразок № 101 і 102, рис. 3б). Отримані значення E_g плівок CdS з вбудованими масивами Au НЧ більші на 0,08-0,17 еВ за відповідні значення для вихідних плівок, та більші за значення, отримані для плівок з НЧ на поверхні CdS. Тобто, спостерігається тенденція зміни оптичної ширини забороненої зони.

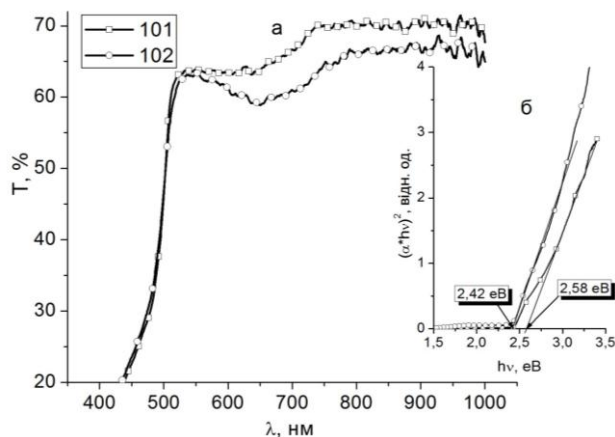


Рис. 3 – Спектри пропускання (а) та поглинання (б) плівок CdS з вбудованими масивами наночастинок золота

Для зразка №101 НЧ зумовлюють зменшення E_g CdS від 2,41 до 2,25 еВ, а після нанесення плівки CdS на поверхню зразка E_g зростає до 2,58 еВ. Збільшення E_g CdS за зростання товщини плівки спостерігалось і раніше для наших плівок з такими ж товщинами [7]. У даному випадку воно спричинене перекристалізацією вихідної плівки і ростом нової плівки на орієнтуючій підкладці, на відміну від неорієнтуючої – ІТО / скло. Для зразка № 102 у процесі створення наноконкомпозиту спостерігається аналогічна еволюція E_g 2,34 → 2,28 → 2,42 еВ. Можна припу-

стити, що поява НЧ на поверхні напівпровідникових плівок зумовлює виникнення енергетичних рівнів нижче зони провідності, на які можливі прямі оптичні переходи з валентної зони. Причому НЧ розміром 70 / 54 нм створюють рівні нижче дна зони провідності на $\Delta E = 0,06$ еВ, а більші НЧ 66 / 94 нм – на $\Delta E = 0,16$ еВ. Тенденція зміни E_g та ΔE для обох зразків показує, що зменшення ширини забороненої зони зумовлене присутністю Au НЧ на поверхні плівок CdS.

Таблиця 2 – Оптична ширина забороненої зони плівок і наноконкомпозитів CdS:Au НЧ

Зразок	E_g , eV		
	CdS	Au НЧ / CdS	CdS : Au НЧ
101	2,41	2,25*	2,58
102	2,34	2,28**	2,42

*Au НЧ розміром (діаметр основи / висота) 66 / 94 нм

**Au НЧ розміром 70 / 54 нм

4. ВИСНОВКИ

Експериментально поєднано метод хімічного осадження плівок CdS і одержання Au НЧ відпалом, з подальшим впровадженням у напівпровідникові плівки CdS для одержання наноконкомпозитів CdS:Au НЧ. Встановлено, що підкладка визначає розміри основи Au НЧ, а товщина вихідної плівки золота – їх висоту.

Методом оптичної спектроскопії встановлена тенденція зміни оптичної ширини забороненої зони та положення максимумів плазмонного поглинання Au НЧ на поверхні CdS та вбудованих у хімічно осаджені напівпровідникові тонкі плівки CdS. Положення максимумів плазмонного поглинання наноконкомпозитів CdS:Au НЧ, що знаходяться в робочій області сонячних елементів CdS / CdTe, та високі значення пропускання вказують на можливість використання наноконкомпозитів у ролі “вікна” сонячних елементів CdS / CdTe.

Оптические свойства наноконкомпозита CdS : Au НЧ

В.В. Кусьнеж, А.Б.Данылов, Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь

Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина

В работе рассматривается создание наноконкомпозитных пленок CdS : Au НЧ путем объединения технологии химического осаждения тонких пленок CdS и технологии получения НЧ золота отжигом сплошных пленок толщиной 6 и 12 нм. Исследованы оптические свойства пленок CdS на каждом из этапов формирования наноконкомпозита. Получены спектры поглощения и пропускания образцов в видимом диапазоне, определены длины волны плазмонного резонанса и оптическую ширину запрещенной зоны наноконкомпозитов CdS : Au НЧ.

Ключевые слова: Наноконкомпозитные пленки, CdS, Оптические свойства.

Optical Properties of CdS : Au NPs Nanocomposite

V. Kusnezh, A. Danylov, H. Il'chuk, R. Petrus'

Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine

The CdS : Au NPs nanocomposite film fabrication by combination of CdS thin film chemical deposition and Au NPs growth by annealing of the continuous gold film of 6 and 12 nm thickness was considered. The optical properties of CdS films at every stage of nanocomposite formation were studied. Absorption and transmission spectra of the samples in the visible region were measured; the wavelengths of plasmon resonance and optical band gap were determined.

Keywords: Nanocomposite films, CdS, Optical properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_photovoltaic_power_stations
2. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* **23**, 1 (2015).
3. M.K. Gangishetty, K.E. Lee, R.W. Scott, T.L. Kelly, *ACS Appl. Mater. Interface.* **5**, 11044 (2013).
4. C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: John Wiley & Sons, Inc.: 1998).
5. V. Kusnezh, A. Danylov, H. Il'chuk, R. Petrus', *phys. status solidi b* **251** No 8, 1574 (2014).
6. V. Kusnezh, R. Petrus', H. Il'chuk, O. Tuziak, I. Zachek, V. Rodych, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 2, 02023 (2014).
7. *Solar Cells-Thin-Film Technologies* (Ed. by L.A. Kosyachenko) (Rijeka: InTech: 2011).
8. Landolt-Börnstein, *Semiconductors; II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, Group III, Vol. 41b. (Berlin: Springer-Verlag: 1999).
9. Ж. Панков, *Оптические процессы в полупроводниках* (Москва: Мир: 1973) (Zh. Pankov, *Opticheskiye protsessy v poluprovodnikakh* (Moskva: Mir: 1973)).