

Получение пленок ZnSe методом гидрохимического осаждения

Д.С. Софронов¹, Е.М. Софронова¹, Е.И. Костенюкова², В.В. Стариков², А.М. Лебединский¹,
П.В. Матейченко³, А.С. Опанасюк⁴

¹ ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины пр-т Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина

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

³ «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина

⁴ Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

(Получено 24.05.2013; опубликовано online 06.04.2014)

Методом гидрохимического осаждения при взаимодействии ионов цинка с селеном в присутствии гидразина получены пленки селенида цинка. Установлено, что при осаждении из аммиачных растворов в пленках присутствует фаза оксида цинка, которая сформирована сросшимися между собой сферическими частицами с размерами 1-1,5 мкм. При осаждении из растворов гидроксида натрия с концентрацией 0,5-3 М наблюдается образование сферической фазы селенида цинка, а пленки сформированы сферическими частицами с размерами 0,15-0,20 мкм. Увеличение концентрации щелочи от 0,5 до 3 М не приводит к изменению размера частиц в конденсатах.

Ключевые слова: Пленки, Гидрохимическое осаждение, Селенид цинка, Фазовый состав, Ширина запрещенной зоны.

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

ВВЕДЕНИЕ

Соединения группы A_2B_6 , к которым относится ZnSe, находят широкое применение в различных областях науки и техники [1-2]. В последнее время селенид цинка рассматривается как альтернативный CdS материал для окон тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) на основе поглощающих слоев $CuInSe_2$ (CIS), $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS), $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) и Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) [2-3]. 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 в ультрафиолетовой области спектра и, соответственно, увеличить их токи короткого замыкания [4]. Важным с экологической точки зрения является то, что ZnSe является нетоксичным («Cd-free») материалом, благодаря отсутствию в составе тяжелых металлов.

Для широкомасштабного использования СЭ с окном из ZnSe необходимо дальнейшее снижение стоимости нанесения тонких слоев. В связи с этим, внимание ученых привлекают безвакуумные методы получения пленок селенида цинка, такие как химический синтез материала из раствора, электрохимическое осаждение, спрей-пиролиз и т.д. [5-8].

Одним из перспективных методов получения пленок ZnSe является гидрохимическое осаждение из водных растворов. Он позволяет получать тонкие слои халькогенидов металлов и твердых растворов замещения на их основе приемлемого качества [9]. Этот метод отличается простотой исполнения, не требует особых технологических условий осаждения слоев (вакуума, высокого давления и температуры) [10-12]. Однако, в литературе практически отсутствуют сведения о получении пленок селенида цинка гидрохимическим методом.

Известно, что в щелочной среде при взаимодействии ионов цинка с селеном в присутствии гидра-

зин гидрата при нагревании происходит образование селенида цинка [13-15]. Метод позволяет получать ZnSe высокой чистоты с хорошим практическим выходом (более 90 % от теоретического). Целью данной работы являлось получение пленок селенида цинка гидрохимическим осаждением из растворов при взаимодействии ионов цинка с селеном в присутствии гидразина и исследование их фазового состава и морфологических характеристик.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза пленок ZnSe были использованы следующие прекурсоры: ZnO (осч), Se (осч), водный раствор аммиака (хч), NaOH (хч) и гидразин гидрат (хч) фирмы «Реахим». Дополнительная очистка исходных веществ не проводилась.

Осаждение пленок осуществлялось из аммиачного раствора и растворов гидроксида натрия. Аммиачный раствор готовили следующим образом: в реакционный объем (100 мл) помещали стеклянную подложку, доливали 50 мл водного раствора аммония и вносили 0,04 г оксида цинка, 0,035 г селена, после чего доливали 0,1 мл гидразин гидрата. Для приготовления раствора гидроксида натрия поступали следующим образом: в реакционный объем (100 мл) помещали стеклянную подложку, доливали 50 мл дистиллированной воды и вносили гидроксид натрия, 0,04 г оксида цинка, 0,035 г селена, после чего доливали 0,1 мл гидразин гидрата. Концентрацию NaOH в растворе варьировали от 0,5 до 3 М. Полученные растворы нагревали до кипения и кипятили в течение 30 минут. После этого они охлаждались до комнатной температуры. Подложку с осажденной пленкой вынимали из раствора и промывали несколько раз дистиллированной водой, а затем этанолом. После этого следовала сушка полученных образцов при комнатной температуре в течение 2 часов.

Кристаллическая структура осажденных плёнок определялась методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брэгга-Брентано с графитовым монохроматором на первичном пучке в $K\alpha$ излучении Cu . Фазовый анализ структуры пленок проводился путем сопоставления межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских пиков от исследуемых образцов и эталона по данным JCPDS [16]. Морфологию пленок исследовали с использованием сканирующего микроскопа JSM-6390LV.

Спектральные зависимости коэффициентов отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ конденсатов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-26 в интервале длин волн $\lambda = 360-1200$ нм. Для получения $R(\lambda)$ спектров использовалась приставка ПЗО-2, которая обеспечивала при съёмке двойное отражение света от поверхности экспериментальных образцов. Толщину пленок измеряли с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе осаждения из аммиачных растворов были получены светло-желтые, а из растворов $NaOH$ желтые с красноватым оттенком пленки. Следует отметить, что пленки, полученные из аммиачного раствора, имели большую толщину (0,30 мкм) по сравнению с пленками, осажденными из растворов гидроксида натрия (0,15-0,20 мкм).

На рис. 1 представлены дифрактограммы от конденсатов, полученных из аммиачного и щелочных растворов.

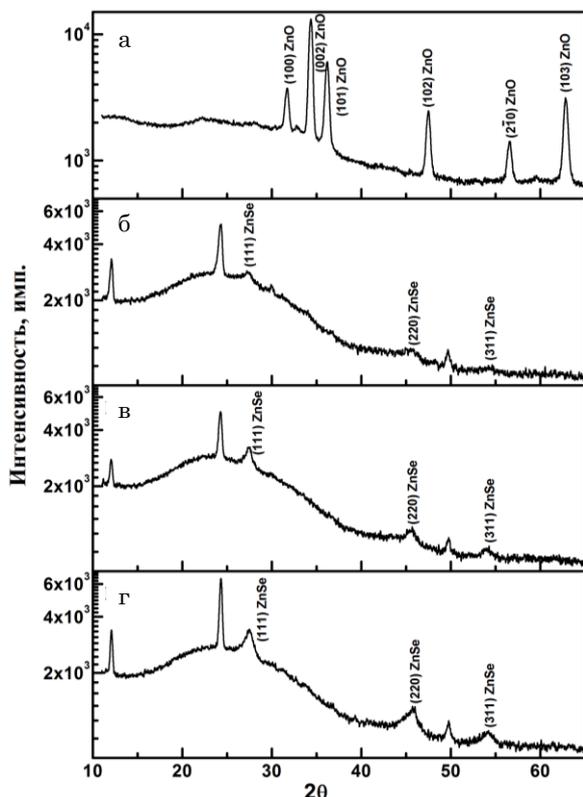


Рис. 1 – Дифрактограммы пленок $ZnSe$, осажденных из аммиачного (а) и щелочных растворов, при концентрации $NaOH$ в растворе 0,5 М (б), 1 М (в) и 3 М (г)

Анализ дифрактограмм (рис. 1а) свидетельствует, что синтез пленок из аммиачного раствора приводит к образованию на поверхности подложки слоев оксида цинка (ZnO) с гексогональной структурой. Вместе с тем, на дифрактограммах от пленок, полученных из растворов $NaOH$, обнаруживаются рефлексы, принадлежащие кубической модификации $ZnSe$ (рис. 1б-г). Согласно данным рентгендифрактометрических исследований, повышение концентрации щелочи в растворе приводит к увеличению интенсивности рефлексов селенида цинка (рис. 1б-г). Следует отметить, что на дифрактограммах пленок, полученных из растворов гидроксида натрия (рис. 1б-г) помимо дифракционных максимумов, принадлежащих $ZnSe$, обнаружены дополнительные рефлексы от неуставленной фазы.

Микрофотографии поверхности полученных пленок представлены на рис. 2. Пленка, осажденная из аммиачного раствора (рис. 2а), сформирована сросшимися между собой сферическими частицами с размерами (1,0-1,5) мкм. Слои осажденные из раствора $NaOH$ с концентрацией 0,5 М (рис. 2б) также состоят из сферических частиц, но с размерами 0,15-0,20 мкм. Увеличение концентрации щелочи (рис. 2в, г) не приводит к изменению размера сферических частиц. На поверхности пленок наблюдается налет неизвестного происхождения, возможно остаток прекурсоров.

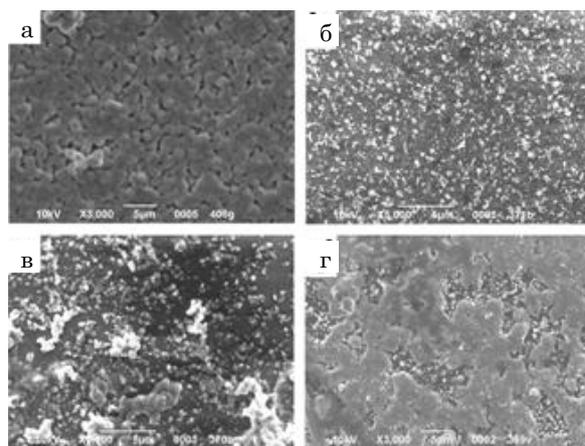


Рис. 2 – Микрофотографии пленок, осажденных из аммиачного раствора (а) и раствора $NaOH$ с концентрацией 0,5 М (б), 1 М (в), 3 М (г)

На рис. 3 представлены спектры пропускания полученных пленок. Как видно из рисунка, пленки характеризуются низким коэффициентом пропускания в видимой области спектра, который еще больше снижается по мере смещения к ультрафиолетовой области. Наибольшим коэффициентом пропускания обладала пленка, полученная из 0,5 М раствора гидроксида натрия (порядка 35% при $\lambda = 800$ нм).

Отражение света от пленок из-за развитого рельефа поверхности было на уровне предела чувствительности регистратора, поэтому в дальнейших расчетах использовалась постоянная величина, равная порогу чувствительности прибора. Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g материала было использовано следующее соотношение, справедливое для прямозонных полупроводников [18]:

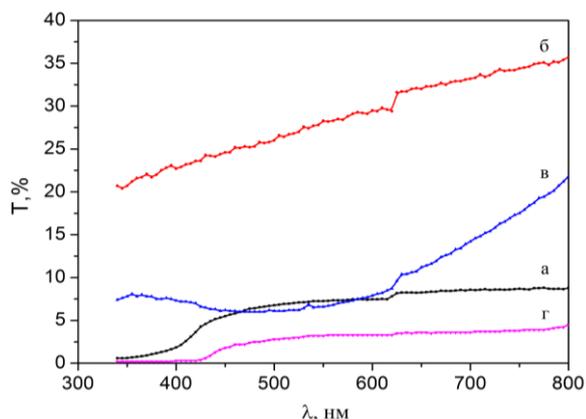


Рис. 3 – Спектры пропускания пленок, осажденных из аммиачного раствора (а) и раствора NaOH с концентрацией 0,5 М (б), 1 М (в), 3 М (г)

$$ahv = A(hv - E_g)^{1/2}, \tag{1}$$

где A – константа, зависящая от эффективной массы носителей заряда в материале; $h\nu$ – энергия оптических квантов; a – коэффициент поглощения материала.

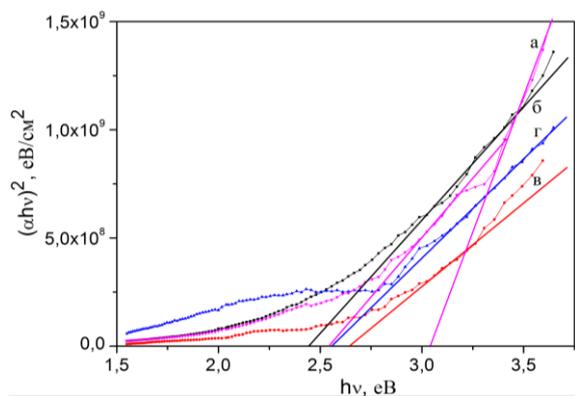


Рис. 4 – Зависимости коэффициента поглощения пленок, полученных из аммиачного раствора (а) и раствора NaOH с концентрацией 0,5 М (б), 1 М (в), 3 М (г)

Из этого соотношения следует, что экстраполяция линейной части графика на ось энергий позволяет определить ширину запрещенной зоны материала. Спектральные зависимости коэффициентов поглощения пленок, необходимые для расчета E_g , находились нами по спектрам пропускания с учетом постоянного, близкого к нулю, коэффициента отражения из соотношения:

$$a = -\frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{R^2} \left[-\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^4} + R^2} \right] \right\}, \tag{2}$$

где d – толщина пленки.

На рис. 4 представлены зависимости $(ahv)^2 - hv$ используемые нами в дальнейшем для определения ширины запрещенной зоны материалов. Аппроксимация линейных участков этих зависимостей на ось энергий позволяет определить E_g присутствующих в пленке фаз. В случае пленки, полученной из аммиачного раствора на $(ahv)^2 - hv$ зависимости наблюдается два характерных участка дающих энергии 2,55 и 3,04 эВ (см. таблицу). Величина $E_g = 3,04$ эВ указывает на присутствие в образце оксида цинка (справочная величина 3,37 эВ [2]), что согласуется с данными рентгенографических исследований. Энергия $E_g = 2,55$ эВ соответствует ширине запрещенной зоны селенида цинка (справочная величина 2,67 эВ [2]). Из $(ahv)^2 - hv$ зависимости от пленок, осажденных из раствора NaOH, получена энергия $E_g = (2,45-2,65)$ эВ, характерная для запрещенной зоны селенида цинка.

Таблица 1 – Значения толщины пленок, полученных из различных растворов, и ширины запрещенной зоны E_g соответствующего материала

№	Раствор осаждения	Толщина пленки, мкм	E_g , эВ
1	NH ₄ OH	0,30	2,55 3,04
2	0,5 М NaOH	0,20	2,45
3	1 М NaOH	0,15	2,65
4	3 М NaOH	0,15	2,57

ВЫВОДЫ

Методом гидрохимического осаждения при взаимодействии ионов цинка с селеном в присутствии гидразина на поверхности стеклянных подложек получены пленки. Установлено, что из аммиачного раствора формируются слои, представляющие собой смесь двух фаз – оксида (основная фаза) и селенида цинка. При осаждении из растворов NaOH не зависимо от их концентрации образуются пленки селенида цинка со структурой сфалерита.

Слой, осажденные из щелочных растворов, сформированы сферическими частицами с размерами 0,15-0,20 мкм. Изменение концентрации NaOH в пределах 0,5-3,0 М не оказывает существенного влияния на морфологические характеристики пленок. Наиболее чистые по фазовому составу слои формируются из растворов NaOH с концентрацией 1-3 М, соответствующий материал характеризуется шириной запрещенной зоны (2,57-2,65) эВ, что соответствует селениду цинка.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины, госбюджетная тема № 0113U000131.

Synthesis of ZnSe Films by Hydrochemical Sedimentation Method

D.S. Sofronov¹, O.M. Sofronova¹, E.I. Kostenyukova², V.V. Starikov², A.M. Lebedinskiy¹,
P.V. Mateychenko³, A.S. Opanasyuk⁴

¹ DNU STC "Institute of Single Crystals" NAS of Ukraine, 60, Lenin Ave, 61001 Kharkiv, Ukraine

² National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

³ "Institute of Single Crystals" NAS of Ukraine, 60, Lenin Ave, 61001 Kharkiv, Ukraine

⁴ Sumy state university, 2, Rymsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

Zinc selenide films were obtained by hydrochemical sedimentation by interplay of zinc ions with selenium in the presence of hydrazine. It is found that during the deposition from ammonia solutions zinc oxide phase was present. It formed by coalescence between spherical particles with sizes 1-1.5 microns. During the deposition from sodium hydroxide solution with concentration of 0.5-3 M there was formation of sphalerite phase of zinc selenide and films was formed by spherical particles with dimensions розмірами 0,15-0,20 microns. Increasing of concentration of alkali from 0,5 to 3 M does not change the size of the particles in layers.

Keywords: Films, Hydrochemical sedimentation, Zinc selenide, Phase content, Band gap.

Отримання плівок ZnSe методом гідрохімічного осадження

Д.С. Софронов¹, О.М. Софронова¹, О.І. Костенюкова², В.В. Стариков², О.М. Лебединский¹,
П.В. Матейченко³, А.С. Опанасюк⁴

¹ ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України пр-т Леніна, 60, 61001 Харків, Україна

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

³ «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Леніна, 60, 61001 Харків, Україна

⁴ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

Методом гідрохімічного осадження при взаємодії іонів цинку з селеном у присутності гідразину отримані плівки селеніду цинку. Встановлено, що при осадженні з аміачних розчинів у плівках присутня фаза оксиду цинку, яка сформована зросленими між собою сферичними частинками з розмірами 1-1,5 мкм. При осадженні з розчинів гідроксиду натрію з концентрацією 0,5-3 М спостерігається утворення сфалеритної фази селеніду цинку, а плівки сформовані сферичними частинками з розмірами 0,15-0,20 мкм. Збільшення концентрації лугу від 0,5 до 3 М не призводить до зміни розміру частинок в шарах.

Ключові слова: Плівки, Гідрохімічне осадження, Селенід цинку, Фазовий склад, Ширина забороненої зони.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.К. Комарь, В.М. Пузиков, *Монокристаллы группы А₂В₆. Выращивание, свойства, применение* (Харьков: Институт монокристаллов: 2002).
2. S. Kasap, P. Capper, *The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Berlin: Springer: 2007).
3. R. Scheer, H. Werner Schock, *Chalcogenide Photovoltaics. Physics, Technologies, and Thin Film Devices* (Weinheim: Wiley-VCH: 2011).
4. А. Фаренбрук, Р. Бьюб, *Солнечные элементы. Теория и эксперимент* (Москва: Энергоатомиздат: 1987).
5. M.P. Deshpande, S.H. Chaki, N.H. Patel et al., *J. Nano-Electron. Phys.* **3** No1, 193 (2011).
6. R. Chandramohan, T. Mahalingam, J.P. Chu, P.J. Sebastian, *J. New. Mat. Electrochem. Systems* **8**, 143 (2005).
7. E.M. Sofronova, D.S. Sofronov, V.V. Starikov, et al., *J. Nano-Electron. Phys.* **4** No 4, 04016 (2012).
8. K.R. Murali, A.C. Dhanemozhi, R. John, *Chalcogenide Lett.* **5** No11, 277 (2008).
9. В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, *Расчет условий образования твердой фазы халькогенидов при гидрохимическом осаджении* (Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ: 2005).
10. Н.А. Третьякова, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Х.Н. Мухамедзянов, *Конденсированные среды и межфазные границы* **7** No2, 189 (2005).
11. С.И. Ягодин, М.П. Миронов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, *Конденсированные среды и межфазные границы* **12** No2, 177 (2010).
12. Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Л.Д. Лошкарева, *Неорганические материалы* **33**, 665 (1997).
13. J. Du, L. Xu, G. Zou, L. Chai, Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.* **103**, 441 (2007).
14. C. Jiang, W. Zhang, G. Zou, W. Yu, Y. Qian, *Nanotechnol.* **16**, 551 (2005).
15. Y. Jiao, D. Yu, Z. Wang, K. Tang, X. Sun, *Mater. Lett.* **61**, 1541 (2007).
16. *Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards)*. Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.
17. V.V. Kosyak A.S. Opanasyuk, P.V. Koval, P.M. Fochuk, V.V. Starikov *J. Nano Electron. Phys.* **3** No2, 45 (2011).
18. Ж. Панков, *Оптические процессы в полупроводниках* (Москва: Мир, 1973).