

Получение пленок ZnSe в щелочном электролите

Д.С. Софронов^{1,*}, Е.А. Вакслер², П.В. Матейченко³, Е.М. Софронова¹, А.М. Лебединский⁴,
В.В. Стариков⁵, Е.А. Самойлов⁶

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

² Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пр-т Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина

³ Институт монокристаллов НАН Украины, пр-т Науки, 60, 61001 Харьков, Украина

⁴ Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр-т Науки, 60, 61001 Харьков, Украина

⁵ Харьковский национальный университет НТУ «ХПИ», вул. Кирпичова, 2, 61002 Харьков, Украина

⁶ Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете
им. В.Н. Каразина, пр-т Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина

(Получено 25.01.2017, у відредагованій формі – 30.01.2017, опубліковано online 30.06.2017)

В работе описано получение пленок ZnSe со структурой сфалерита электрохимическим способом из щелочного электролита (1-3М раствор NaOH, 0.5M Se) при селенировании цинкового покрытия. Пленки сформированными сферическими агломерированными частицами с размерами 0.5 – 1.5 мкм. При увеличении плотности тока и времени селенирования размер агломератов уменьшается, а увеличение концентрации NaOH в электролите приводит к потере сплошности пленки в результате увеличения их размеров. Варьированием концентрации NaOH, временем селенирования и плотностью тока возможно получать пленки толщиной до 10.5 мкм. Полученные пленки ZnSe характеризуются *p*-типом проводимости и удельным сопротивлением $10^5 - 10^6$ Ом·м.

Ключевые слова: Селенид цинка, Пленки, Электрохимическое осаждение, Свойства.

DOI: [10.21272/jnep.9\(3\).03009](https://doi.org/10.21272/jnep.9(3).03009)

PACS number: 42.70.Nq

1. ВВЕДЕНИЕ

Пленки селенида цинка ZnSe находят применение в светоизлучающих устройствах в голубой области спектра, в качестве функциональных слоев детекторов рентгеновских сканеров, компьютерных томографов и солнечных элементов.

Электрохимический метод осаждения является простым способом получения пленок полупроводников. Точный контроль параметров электрохимического синтеза (напряжения и тока) обеспечивает контролируемый рост пленки стехиометрического состава, что позволяет получать пленки с заданными параметрами (тип проводимости, ширина запрещенной зоны и др). В работе [1] показана возможность получения пленок селенида цинка с *p*-типом проводимости и удельным электрическим сопротивлением $(1,5 - 6,8) \cdot 10^6$ Ом м методом электрохимического осаждения из щелочного электролита, содержащего 3 М NaOH и 0.5 М Se. Величина ширины запрещенной зоны изменялась в пределах 2,37–2,55 эВ в зависимости от времени селенирования и катодной плотности тока. При этом влияние концентрации щелочи на процесс формирования пленок рассмотрено не было.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния условий электрохимического осаждения (концентрация щелочи, продолжительность осаждения и катодная плотность тока) на формирование пленок селенида цинка при селенировании цинкового покрытия.

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы

В синтезе применялись Se, NaOH, раствор HNO₃ (1,513 г/см³) и Na₂CO₃ квалификации х.ч. фирмы Реахим. Растворы готовили на дистиллированной воде.

2.2 Методика осаждения пленок

В качестве материала для катода выступала оцинкованная сталь по ГОСТу 14918-80, для анода – листовая нержавеющая сталь по ГОСТу 5632-72. Перед нанесением пленок поверхность подложки (катод) протравливали в 1 М растворе NaOH при 60 °С в течение 5 минут, после промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 30 минут. Нержавеющую сталь протравливали в 30 % растворе азотной кислоты при 60 °С в течение 30 минут, а после обезжиривали в 1 М растворе NaOH при 60 °С в течение 30 минут, по завершении промывали дистиллированной водой.

Процесс селенирования проводили следующим образом: к 80 мл раствора NaOH добавляли 3,16 г элементарного селена. Концентрацию щелочи варьировали в пределах 1-3 М. Полученный раствор нагревали до 80-90 °С и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1 часа. После в раствор погружали электроды, которые подключались к источнику постоянного тока. Время селенирования варьировалось от 5 минуты до 1 часа. Плотность тока – от 15 до 250 мА/см². Полученные пленки тщательно промывались дистиллированной водой, спиртом и затем высушивались при комнатной температуре в течение 1 часа. В результате получены пленки лимонно-желтой окраски.

* sofronov@isc.kharkov.com

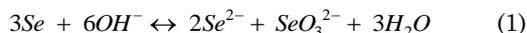
2.3 Оборудование

Кристаллическая структура осажденных пленок исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брэгга-Брентано с графитовым монохроматором на первичном пучке в $\text{Cu } K_{\alpha}$ излучении. Фотографии микроструктуры пленок получены методом электронной сканирующей микроскопии на микроскопе (SEM) JSM-6390LV. ИК-спектры получены на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer). С поверхности подложки пленку счищали скальпелем в ступку и добавляли бромид калия. Полученную смесь тщательно перетгирали и прессовали в таблетку для ИК спектрометрического анализа. Циклические вольтамперограммы были получены на потенциостате ПИ-50 с программатором ПР-8. Рабочий электрод из нержавеющей стали предварительно протравливали в 10 % азотной кислоте в течение 10 минут при 50 °С, обезжиривали в 1М растворе NaOH в течение 30 минут при температуре 70 °С и по завершении промывали дистиллированной водой. В качестве сравнительного использовался насыщенный хлорид-серебряный электрод (ГОСТ 17792-72).

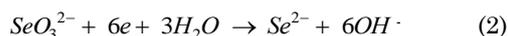
Толщина пленок контролировалась с помощью интерферометра Линника. Тип проводимости синтезированных пленок определяли по знаку термо-ЭДС с использованием термозонда.

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В щелочном растворе при нагревании селен диспропорционирует с образованием селенит и селенат ионов согласно реакции [5]:



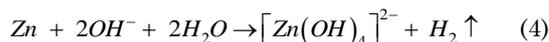
На катоде SeO_3^{2-} ионы в щелочной среде восстанавливаются:



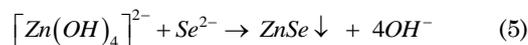
На вольтамперограмме, полученной из электролита, содержащего 3 М раствора NaOH, наблюдается рост катодной плотности тока при потенциале более 1 В, связанный с процессом выделения водорода (рис. 1а) по реакции 3:



В случае присутствия в электролите селена на вольтамперограмме присутствует выраженная волна восстановления при потенциале – 1,05 В (рис. 1б), соответствующем протеканию реакции (2) с образованием Se^{2-} . Последующее возрастание катодной плотности тока при развертке потенциала обусловлено процессом выделения водорода на электроде по реакции (3). На оцинкованной стали по данным измерений равновесный потенциал в электролите (3 М раствор NaOH и 0,5 М селена, температура 90 °С) составляет порядка – 1,0 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Т.е. даже при небольшой поляризации оцинкованного электрода будет возможно восстановление SeO_3^{2-} ионов. С другой стороны, цинк химически активен в щелочной среде и способен растворяться по реакции:



Таким образом, в прикатодном слое ионы Se^{2-} и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ будут взаимодействовать с образованием частиц селенида цинка, сорбирующегося на поверхности электрода с образованием пленки:



Образование селенида цинка на поверхности

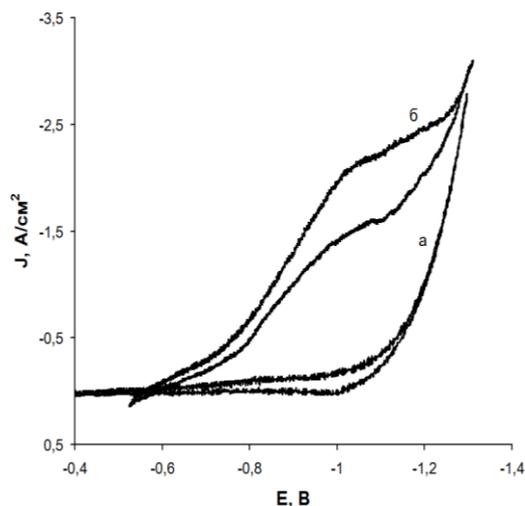


Рис. 1 – Вольтамперограмма, полученная на электроде из нержавеющей стали при 90 °С в электролитах: а – 3 М раствор NaOH; б – 3 М раствор NaOH и 0,5 М селена. Потенциалы представлены относительно хлорид-серебряного электрода сравнения

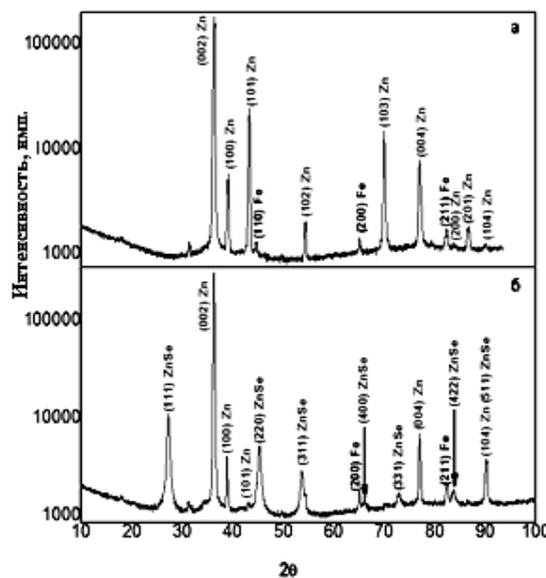


Рис. 2 – Дифрактограммы подложки (а) и подложки с пленкой (б), полученной из 3 М раствора NaOH с концентрацией селена 0.5 М

электрода было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 2). На дифрактограмме оцинкованной стали (подложки) наблюдаются только рефлексы отражений, которые могут быть отнесены к цинку и железу (рис 2а). После селенирования

появляются дополнительные рефлексы отражений, которые относятся к сфалеритной модификации селенида цинка (рис. 2б).

В ИК-спектрах частиц ZnSe (рис. 3) присутствуют полосы поглощения с максимумами в положениях 3420 и 1620 см^{-1} , отвечающие валентным и деформационным колебаниям молекулы воды соответственно. Для частиц ZnSe (рис. 3а), полученных из 1М раствора гидроксида натрия, наблюдаются полосы поглощения в области 1300 – 1500 см^{-1} с максимумами при 1445 и 1390 см^{-1} , связанные с колебаниями CO_3^{2-} , присутствие которого обусловлено процессами карбонизации щелочного электролита [1, 2]. Также наблюдается поглощение в области 900 – 1300 см^{-1} с максимумами при 1148, 1095 и 1026 см^{-1} , которые могут быть отнесены к колебанию ионов HCO_3^- и OH^- . С увеличением концентрации щелочи в электролите (рис. 3б-в) наблюдается снижение интенсивностей полос поглощения в области 1300 – 1500 и 900 – 1300 см^{-1} , что свидетельствует о снижении концентрации примесей и формировании более чистых пленок.

Микрофотографии полученных пленок представлены на рисунках 4 – 6. Из 1М раствора при низкой катодной плотности тока (50 мА/см^2) наблюдается формирование пленок, образованных агломератами сферической формы с размерами 0,5 – 1,2 $\mu\text{м}$ (рис. 4а, б). С возрастанием катодной плотности тока и времени селенирования (рис. 4в, г) наблюдается уменьшение размера агломератов (менее 100 нм). При увеличении концентрации щелочи и низких плотностях тока наблюдается увеличение сферических агломератов до 2 $\mu\text{м}$ (рис. 6а). Увеличение плотности тока и времени селенирования в 3М растворе

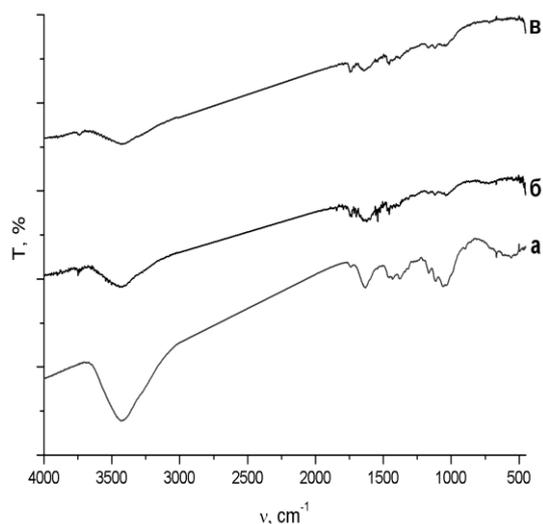


Рис. 3 – ИК-спектры пленок частиц селенида цинка, полученных из растворов в 1 (а), 2 (б) и 3М растворе NaOH при $J_k = 150 \text{ мА/см}^2$ в течение 5 минут. Концентрация селена 0,5 М. Температура 90 °С

NaOH приводит к образованию пленки в виде отдельных агломератов с размерами до 5 $\mu\text{м}$ (рис. 5г и 6г). Толщина пленок возрастает с увеличением времени осаждения и плотности тока (рис. 7), достигая 5 (1М NaOH, 150 мА/см^2) и 10,5 $\mu\text{м}$ (3М NaOH, 150 мА/см^2). На кривых выделяются два участка зависимости: на первом – интен-

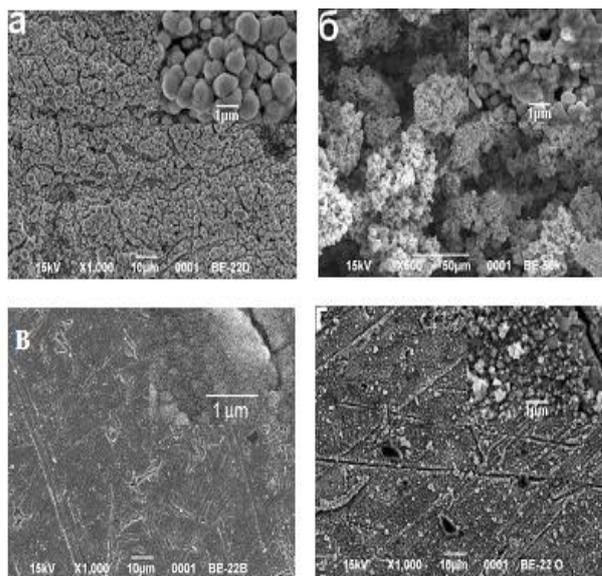


Рис. 4 – Микрофотографии пленок ZnSe, полученные в 1М растворе NaOH и 0,5 М Se при плотности тока (мА/см^2) и времени селенирования (мин) соответственно: а – 50, 15; б – 150, 15; в – 50, 50; г – 150, 50

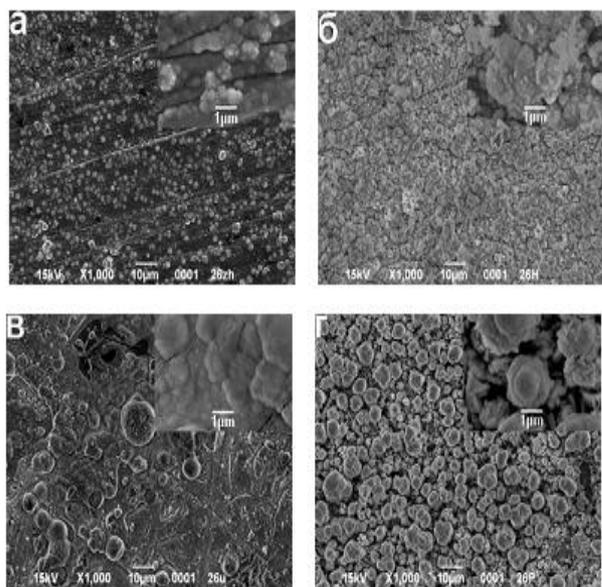


Рис. 5 – Микрофотографии пленок селенида цинка, полученные в 2М растворе NaOH при плотности тока (мА/см^2) и времени селенирования (мин), соответственно: а – 50, 15; б – 150, 15; в – 50, 50; г – 150, 50

сивный рост толщины пленки (осаждение до 10 мин при $J_k = 0.05 \text{ А/см}^2$ и до 20 мин при $J_k = 0.15 \text{ А/см}^2$); на втором – рост толщины пленки существенно замедляется. Замедление роста пленки связано с возрастающим затруднением диффузии селенид ионов через растущую пленку [3].

Анализ полярности термо-ЭДС показал, что все пленки обладают проводимостью р-типа. Значения удельного электросопротивления пленок ZnSe представлены в таблице. Независимо от условий селенирования удельное сопротивление пленок варьруется в пределах $10^5 - 10^6 \text{ Ом м}$.

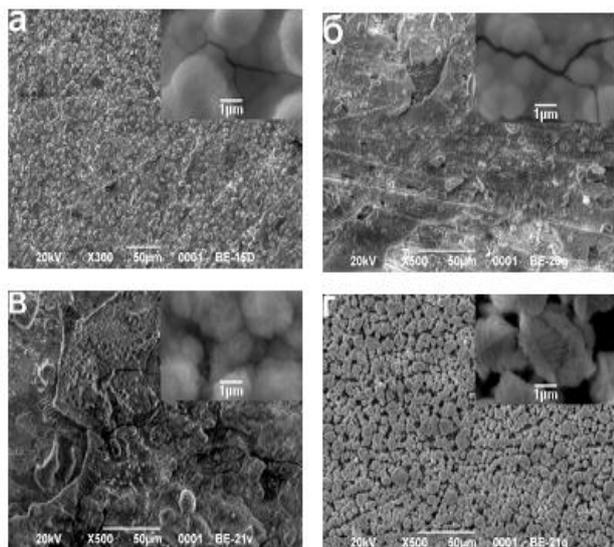


Рис. 6 – Микрофотографии пленок селенида цинка, полученные в 3М растворе NaOH при плотности тока (мА/см²) и времени селенирования (мин), соответственно: а – 50, 15; б – 150, 15; в – 50, 60; г – 150, 60

Таблица – Удельное сопротивление пленок ZnSe, полученных электрохимическим способом из щелочных растворов

Режимы осаждения			ρ , Ом м
C_{NaOH} , М	J_k , А/см ²	t , мин	
1	0,05	10	$2 \cdot 10^5$
1	0,05	50	$4 \cdot 10^6$
1	0,15	10	$3 \cdot 10^6$
1	0,15	50	$7 \cdot 10^6$
2	0,50	10	$7 \cdot 10^5$
2	0,15	10	$3 \cdot 10^6$
2	0,15	30	$4 \cdot 10^6$
3	0,05	10	$3 \cdot 10^6$
3	0,15	10	$7 \cdot 10^5$
3	0,15	60	$2 \cdot 10^6$

4. ВЫВОДЫ

Изучено влияния условий электрохимического осаждения на формирование пленок селенида цинка со структурой сфалерита при селенировании цинкового покрытия в 1-3 М растворе NaOH. Толщина пленок возрастает с увеличением времени осаждения, концентрации щелочи в электролите и плотности тока достигая 5 мкм (40 мин селенирования, 1М

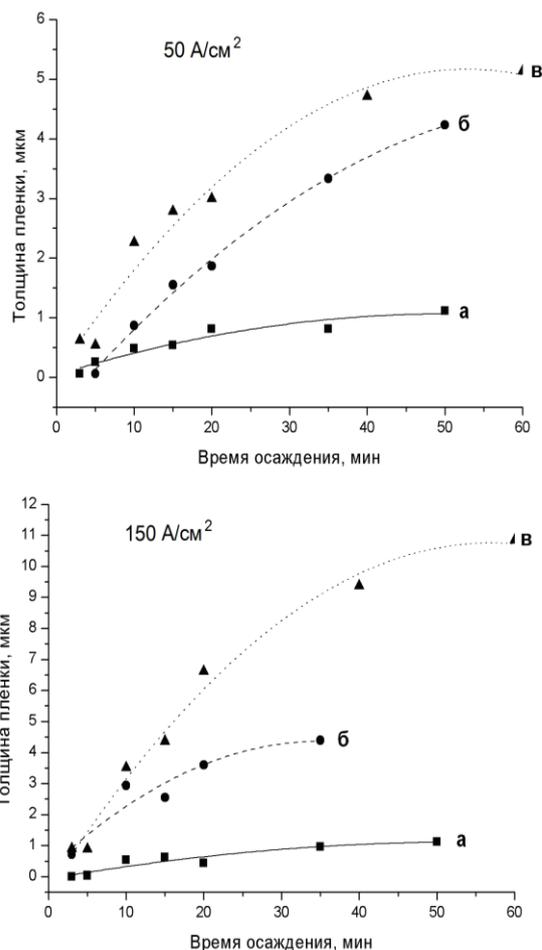


Рис. 7 – Зависимость толщины пленок от времени осаждения при плотности тока 50 и 150 мА/см² и концентрации NaOH 1 моль/л (а), 2 моль/л (б) и 3 моль/л (в)

NaOH, 150 мА/см²) и 10,5 мкм (50 мин селенирования, 3М NaOH, 150 мА/см²). Пленки формируются преимущественно сферическими агломерированными частицами, размер которых уменьшается при увеличении плотности тока, и времени селенирования. Увеличение концентрации щелочи в электролите приводит к образованию пленки в виде отдельных агломератов с размерами до 5 мкм.

Полученные пленки ZnSe характеризуются р-типом проводимости и удельным сопротивлением $10^5 - 10^6$ Ом м.

Отримання плівок ZnSe в лужному електроліті

Д.С. Софронів¹, Е.А. Вакслер², П.В. Матейченко³, О.М. Софронова¹, О.М. Лебединський⁴,
В.В. Стариков⁵, Є.О. Самойлов⁶

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

² Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, пр-т Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

³ Інститут монокристалів НАН України, пр-т Науки, 60, 61001 Харків, Україна

⁴ Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр-т Науки, 60, 61001 Харків, Україна

⁵ Харківський національний університет НТУ «ХПІ», вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна

⁶ Науково-дослідний інститут хімії при Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна, пр-т Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

В роботі описано отримання плівок ZnSe зі структурою сфалериту електрохімічним способом з лужного електроліту (1 – 3 М розчин NaOH, 0.5M Se) при селенуванні цинкового покриття. Плівки сформовані сферичними агломерованими частками з розміром 0.5 – 1.5 мкм. При збільшенні густини струму та часу селенування розмір агломеротів зменшується, а збільшення концентрації NaOH в електроліті призводить до втрати сплошності плівки в результаті збільшення їх розмірів. Варіюванням концентрації NaOH, часу селенування та густини струму можливо отримувати плівки товщиною до 10.5 мкм. Отримані плівки ZnSe характеризуються *p*-типом провідності і питомим опором $10^5 - 10^6$ Ом·м.

Ключові слова: Селенід цинку, Плівки, Електрохімічне осадження, Властивості.

Obtaining ZnSe films in Alkaline Electrolyte

D.S. Sofronov¹, E.A. Vaksler², P.V. Mateychenko³, O.M. Sofronova¹, A.M. Lebedynskiy⁴, V.V. Starikov⁵,
E.A. Samoilov⁶

¹ SSI "Institute for Single Crystals" of NAS of Ukraine, 60, Nauka Ave., 61001 Kharkiv, Ukraine

² V. N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svoboda Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

³ Institute for Single Crystals of NAS of Ukraine, 60, Nauka Ave., 61001 Kharkiv, Ukraine

⁴ Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, 60, Nauka Ave., 61001 Kharkiv, Ukraine

⁵ National Technical University "KhPI", 2, Kyrpychov Str., 61002, Kharkiv, Ukraine

⁶ Research Institute of Chemistry of V. N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svoboda Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

The preparation of ZnSe films with sphalerite structure by electrochemical method in alkaline electrolyte (1-3 M NaOH solution, 0.5M Se) during selenization of zinc layer was described in this paper. Films formed agglomerated spherical particles with size of 0.5 – 1.5 μm. The size of agglomerate decreases with increase of current density and time of selenization. Increase of NaOH concentration in the electrolyte leads to loss of continuity in the film by increasing their size. By varying the concentration of NaOH, selenization time and the current density it is possible to obtain the film of thickness 10.5 μm. The resulting ZnSe films have *p*-type of conductivity and resistivity $10^5 - 10^6$ Ohm·m.

Keywords: Zinc selenide, Films, Electrochemical deposition, Properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. D. S. Sofronov, V.V. Starikov, T.V. Novikova, E.A. Vaksler, P.V. Mateychenko, A.M. Lebedynskiy, Ya.A. Bondarenko, D.A. Gaman, *Inorgan. Mater.* **52** No 12, 1205 (2016).
2. D.S. Sofronov, E.M. Sofronova, N.O. Kovalenko, V.V. Starikov, A.S. Gerasimenko, V.N. Baumer, A.M. Lebedinsky, P.V. Mateychenko, E.V. Grishina, S.N. Lavrynenko, A.G. Mamalis, *Nanotech. Perceptions* **10** No 2, 154 (2014).
3. Н.А. Азаренко, С.В. Литовченко, И.М. Неклюдов, П.И. Стоев, *Коррозия и защита металлов. Часть 1. Химическая коррозия металлов*. Учебное пособие (Харьков: ХНУ: 2007).