

**ПОЛУЧЕНИЕ СОВЕРШЕННЫХ ПЛЕНОК  
 $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ**

**А.Ш.АБДИНОВ, Г.М.МАМЕДОВ, С.И.АМИРОВА**

*Бакинский Государственный Университет  
AZ 1148, Баку ул. 3.Халилова 23*

В работе изучен механизм электрохимического осаждения пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $0 \leq y \leq 0.7$ ) из водного раствора  $CdCl_2 + ZnCl_2 + Na_2S_2O_3 + SeO_2$ . Исследованы влияния катодного потенциала, состава водного раствора и режима термической обработки на механизм электрохимического осаждения, морфологию поверхности и кристаллическую структуру пленок. Определены оптимальные значения катодного потенциала ( $U_k = -0.68... - 0.87V$ ) и установлен высокоэффективный режим термической обработки ( $t = 370 \div 390^\circ C$  и  $\tau = 7 \div 8$  мин), при которых применяемым методом могут осаждаться более совершенные пленки  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$ . Состав полученных пленок контролировался путем изменения молярного соотношения между металлом (Cd, Zn) и полупроводником (S, Se) в химическом растворе.

### ВВЕДЕНИЕ

Трех- и четырехкомпонентные пленки твердых растворов соединений  $A_2B_6$  обладают большими перспективами для опто- и микроэлектроники [1–5]. Это, прежде всего, обусловлено возможностью целенаправленного управления их параметрами путем варьирования состава. Возможность уменьшения степени несоответствия постоянных решеток позволяет свести к минимуму величину энергетического разрыва в зоне проводимости с контактирующим полупроводником, а расширение спектра фоточувствительности путем изменения состава делает эти пленки очень перспективными материалами для оптоэлектроники.

Ранние исследования показывали, что одним из эффективных методов получения пленок этих материалов является электрохимическое осаждение из раствора, отличающееся от других методов своей низкой себестоимостью и значительно простой технологией. Этот метод также позволяет получить пленки с достаточно большой площадью. Хотя к настоящему времени существует достаточное количество информации по получению пленок двух и трехкомпонентных материалов [6–9], однако данных по четырехкомпонентным значительно меньше.

В этой работе нами сообщается о результатах исследования влияния потенциала осаждения, состава водного раствора и режима термической обработки (ТО) на механизм осаждения, морфологию поверхности и кристаллическую структуру пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучаемые нами пленки  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  с  $0 \leq x \leq 0.6$  и  $0 \leq y \leq 0.7$  получены методом электрохимического осаждения из раствора, содержащего соли кадмия ( $CdCl$ ), цинка ( $ZnCl_2$ ), натрия ( $Na_2S_2O_3$ ) и оксид селена ( $SeO_2$ ). В процессе осаждения в качестве подложек (катода) брались кварц/ $In_2O_3$ , n, p-Si и Mo/CuInSe<sub>2</sub>, а в качестве анодного материала- молибденовые пластинки или угольные палочки. Толщина пленок  $In_2O_3$  при этом составляла ~1нм. Перед погружением в раствор подложки сначала протравливали в смеси KOH+KNO<sub>3</sub>(1:4) при комнатной температуре в течение 48, а далее тщательно промывались

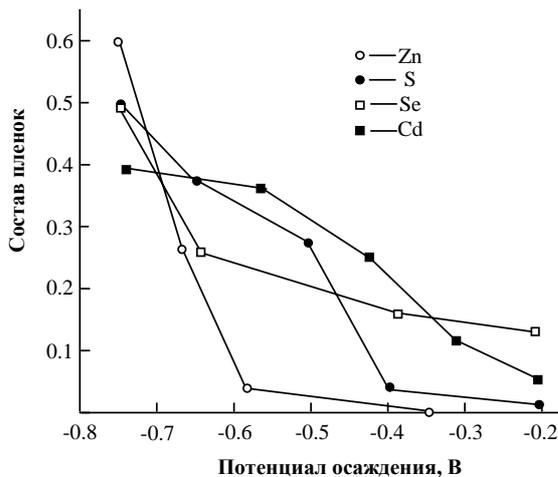
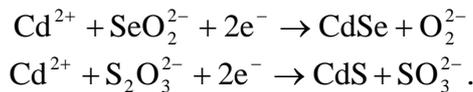
проточной бидистиллированной водой и сразу после этого погружались в химический раствор.

Процесс электрохимического осаждения проводился при комнатной температуре. При этом катод-анодное расстояние составляло 2÷3см, а катодный потенциал осаждения и плотность тока в растворе менялись в пределах  $U_k = -0.1... -1.2V$  и  $j = 12 - 34mA/cm^2$ , соответственно. Толщина осажденных пленок варьировалась от 2 до 9мкм в зависимости от длительности процесса осаждения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

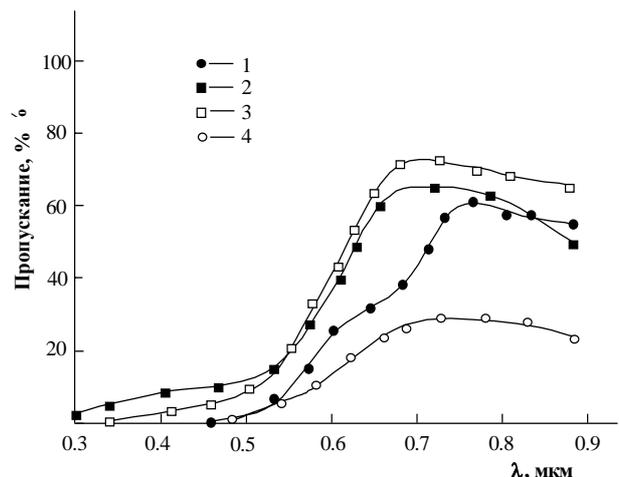
Для изучения механизма электрохимического осаждения пленок Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>, нами снимались кривые вольтаммограммы, полученные при использовании индивидуальных ионных растворов кадмия, цинка, серы и селена.

При этом использование оптимального соотношения металл/полупроводник в химическом растворе уменьшает зависимость скорости осаждения ионов от их массы, и это обеспечивает получение более совершенных пленок. На Рис.1 приведены характерные кривые вольтаммограм для пленок Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>. Как видно из этого рисунка при  $U_k = -0.33V$  начинается каталитическое формирование пленок CdSe, а начиная с  $U_k \approx -0.43V$  формируются две фазы типа CdSe и CdS по следующими реакциями:



**Рис.1.**

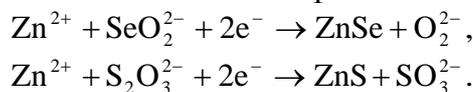
Вольтаммограмма пленок Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>



**Рис.2.**

Спектральное распределение оптического пропускания термообработанных при различных условиях пленок Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>: 1 – 0; 2 – 200; 3 – 380; 4 – 450°C, (τ=7мин, T=300K)

При  $-0.6 \leq U_k \leq -1V$ , пленки Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> одновременно содержат смесь четырех фаз типа CdS, CdSe, ZnS и ZnSe. Формирование фаз CdS и ZnS происходят со следующими каталитическими фазами:



Установлено, что образование более совершенных пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  обеспечивается при  $U_k = -0.68... - 0.85V$ .

В Таблице 1 приведены молярные соотношения солей в химическом растворе и значения потенциала осаждения для пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  различных составов. Полученные пленки оказались гладкими и единообразными, также обладающими хорошей адгезией по отношению к поверхности подложек кварц/ $In_2O_3$ .

**Таблица 1.**

Состав пленок x/y	Молярное количество солей и потенциал осаждение в растворе				
	CdCl <sub>2</sub> (M)	ZnCl <sub>2</sub> (M)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mM)	SeO <sub>2</sub> (mM)	U <sub>k</sub> (B)
0.2/0.3	0.45	0.05	20	7	0.85
0.4/0.4	0.2	0.08	20	10	0.8
0.5/0.5	0.1	0.1	20	20	0.75
0.6/0.5	0.1	0.15	20	20	0.75
0.6/0.7	0.1	0.15	20	30	0.7

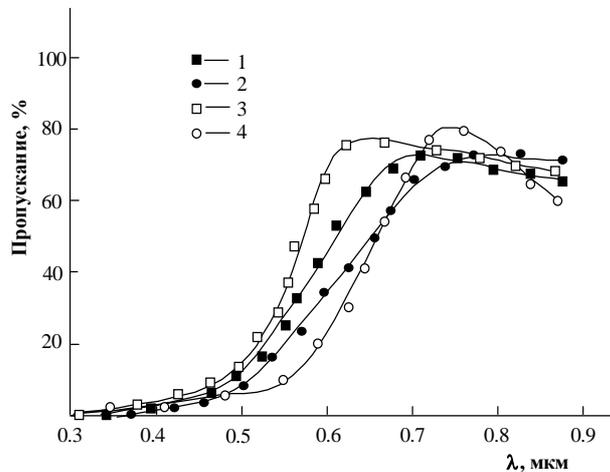
Для изучения морфологии поверхности осажденных пленок нами также были исследованы спектры пропускания пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  сразу после осаждения (Рис.2, кривая 1) и после ТО при температурах 300÷450°C в течение 2÷9мин (Рис.2, кривые 2 – 5).

Как видно из Рис.2, оптическое пропускание полученных пленок значительным образом зависит от температуры ТО. Установлено, что максимальное значение пропускания обнаруживается после термической обработки на открытом воздухе при  $t=370\div390^\circ C$  в течение  $\tau=7$ мин. Устанавливаемая зависимость пропускания пленок от режима ТО показывает, что морфология поверхности пленок определяется не только молярным соотношением солей в растворе, но и режимом ТО. Причем последний фактор оказывается определяющим.

Электроннографические и рентгенофазовые исследования показали, что полученные пленки сразу после осаждения обладают аморфной структурой с мелкими кристаллитами. Термическая обработка приводит, во-первых, к десорбции кислорода с поверхности, и во-вторых, к увеличению размеров кристаллитов. С повышением температуры ТО концентрация дефектов на поверхности уменьшается, а размеры кристаллитов, увеличиваются настолько, что уже проявляются как единая матрица. При этом увеличивается пропускание пленок (Рис.2, кривая 4). Дальнейшее повышение температуры ТО до 450°C приводит к ухудшению морфологии поверхности пленок. В частности, при этом и начинается испарение элементов с поверхности, кислород переходит в атомарную форму (возрастает концентрация дефектов), и в результате этих процессов пропускание пленок уменьшается (Рис. 2, кривая 5).

На Рис.3 приведены характерные кривые спектрального распределения пропускания пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  различных составов после ТО при температуре  $t = 370\div390^\circ C$  в течение  $\tau=7$ мин. Из этого рисунка следует, что с изменением состава пленок спектральная область пропускания изменяется. Последнее свидетельствует об образовании пленок с различными составами при электрохимическом осаждении.

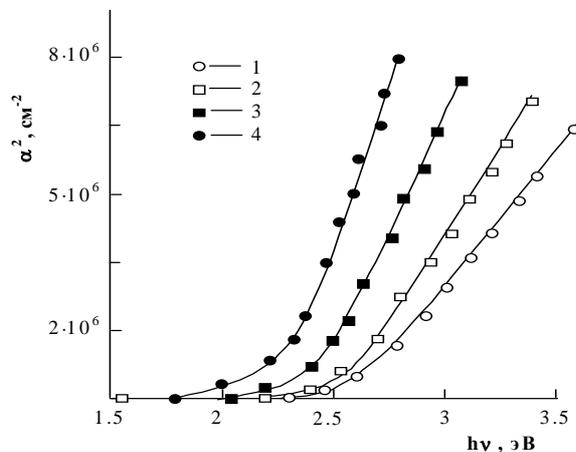
Используя данные по спектрам пропускания, нами построены графики зависимости коэффициента поглощения пленок Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>, термически обработанных на воздухе при t=370÷390°C в течение τ=7мин, от энергии падающих фотонов (Рис.4). Из этих графиков определены значения оптической ширины запрещенной зоны (ε<sub>g</sub>) для пленок различного состава. Оказалось, что ε<sub>g</sub> изменяется с составом нелинейно.



**Рис.3.**

Спектральное распределение оптического пропускания пленок Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> различного состава, термообработанных при t=380°C и τ=7мин.

x: 1 – 0.2; 2 – 0.4; 3 – 0.6; 4 – 0.6  
y: 1 – 0.3; 2 – 0.5; 3 – 0.5; 4 – 0.



**Рис.4.**

Зависимость коэффициента поглощения термообработанных при t=380°C и τ=7мин пленок Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> от энергии фотона.

x: 1 – 0.2; 2 – 0.4; 3 – 0.6; 4 – 0.6  
y: 1 – 0.3; 2 – 0.5; 3 – 0.5; 4 – 0.7

В заключение можно сказать, что контролируя значение катодного потенциала, состава водного раствора и режима термической обработки можно получить пригодными пленки Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> с совершенной морфологией поверхности, пригодные для создания приборов опто- и микроэлектроники.

1. P.F.Baude, M.A.Haase, G.M.Haugen, T.J.Miller, K.Smekalin, J.Phillips, P.Bhattacharya, *Applied Physics Letter*, **68** (1996) 3591.
2. R.P.Vijayalakshmi, R.Venugopal, D.R.Reddy, B.K.Reddy, *Semicond. Sci. Technol.*, **9** (1994) 1062.
3. C.T.Cowan, P.J.Parbrook, B.Henderson, K.P.O'Donnell, *Semicond. Sci. Technol.*, **7** (1992) 536.
4. F.A.Abouelfotouh, R.Al.Avadi, M.M.Abd-Elnaby, *Thin Solid Films*, **96** (1982) 169.
5. N.B.Chature, Sh.Chature, R.K.Pandey, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **81** (2004) 39.
6. A.S.Baranski, W.R.Fawcett, K.Gatner, A.C.McDonald, J.R.McDonald, M.Selen, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 579.
7. R.O.Loutfy, D.S.Neg, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **11** (1984) 39.
8. M.S.Kazakos, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (1983) 233.
9. G.Hodes, J.Manassen, S.Neagu, D.Cahen, Y.Mirovsky, *Thin Solid Films*, **90** (1982) 433.

**ELEKTROKİMYƏVİ ÇÖKDÜRMƏ ÜSULU İLƏ  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$**

**NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN ALINMASI HAQQINDA**

**Ə.Ş.ABDİNOV, H.M.MƏMMƏDOV, S.İ.ƏMİROVA**

İşdə  $CdCl_2+ZnCl_2+Na_2S_2O_3+SeO_2$  sulu məhlulundan  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $0 \leq y \leq 0.7$ ) nazik təbəqələrinin elektrokimyəvi üsulla çökdürülmə mexanizmi öyrənilib. Katod potensialının, sulu məhlulun tərkibinin və termik emalın elektrokimyəvi çökdürülmə mexanizminə, həmçinin nazik təbəqələrin səth morfoloqiyasına və kristallik strukturuna təsirləri tədqiq edilmişdir. İşdə nisbətən mükəmməl  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  nazik təbəqələrinin çökdürülməsi üçün katod potensialının optimal qiyməti ( $U_k = -0.68 \div -0.87B$ ) və termik emalın yüksək effektivli rejimi ( $t = 370 \div 390^\circ C$  və  $\tau = 7 \div 8min$ ) seçilmişdir. Alınmış nazik təbəqələrin tərkibi metal (Cd,Zn) və yarımkeçiricinin (S,Se) molyar nisbətini dəyişməklə idarə olunmuşdur.

**ABOUT THE PREPARATION UNIFORM FILMS OF  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  BY AN ELECTROCHEMICAL DEPOSITION**

**A.Sh.ABDINOV, H.M.MAMEDOV, S.I.AMIROVA**

The mechanism of electrochemical deposition of films  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  in the composition range  $0 \leq x \leq 0.6$  and  $0 \leq y \leq 0.7$  from aqueous solution of  $CdCl_2+ZnCl_2+Na_2S_2O_3+SeO_2$  has been studied. Effect of cathode potential, composition of aqueous solution and regime of thermal annealing on the mechanism of electrochemical deposition, surface morphology and crystal structure of the films were investigated. An optimal values of cathode potential ( $U_k = -0.68 \div -0.87B$ ) were determined and high-effectively regime of thermal annealing ( $t = 370 \div 390^\circ C$ ,  $\tau = 7 \div 8min$ ) has been established, at which more uniform films of  $Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y$  maybe deposited by this method. The composition of deposited films was controlled by changing of molar relation between the metal (Cd,Zn) and semiconductor (S,Se) in the chemical solution.

Редактор: С.Мехтиева