

# ANALIZELE XRD, SEM și AFM ALE STRATURILOR SUBȚIRI POLICRISTALINE DE $ZnS_xSe_{1-x}$

*Popa Mihail, dr. în științe fizico-matematice, conf. univ., USARB*

$ZnS_xSe_{1-x}$  thin films were prepared from the vacuum evaporated technique on the glass substrates using powders of ZnS and ZnSe.

The analysis of the structure was carried out through the XRD method. The diffractograms established that  $ZnS_xSe_{1-x}$  thin films have a cubic structure, of type sphalerite zinc with a strong orientation of crystallites as the crystalline plane (111). The values found for cubic network parameter calculated from diffractograms are between  $a = 5.658-5.406$  nm, the interplanar distance  $d_{111} = 3.270 - 3.120$  nm, and the crystallite sizes  $D = 37.50 - 24.35$  nm.

The surface morphology of polycrystalline thin films  $ZnS_xSe_{1-x}$  was studied by SEM and AFM technics. The average crystallite size determined from the images varies between 40 and 20 nm.

## INTRODUCERE

Compușii semiconductori de tip  $A^{II}B^{IV}$ , cu bandă interzisă largă, sunt atractivi, deoarece ei au multe aplicații în dispozitive electronice și optoelectronice nanostructurate. Materiale de perspectiva, care și-au găsit multe aplicații în pregătirea elementelor optice, care lucrează în domeniul lungimilor de undă vizibil și infraroșu, și care îndeplinesc cele mai multe dintre cerințele descrise mai sus, sunt semiconductori policristalini de ZnS și ZnSe. Mult mai puțin studiate sunt soluțiile solide de  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ). Interesul pentru prepararea și cercetarea proprietăților fizice ale sulfuroselenidelor de zinc este determinată de posibilitatea de variație a proprietăților fizice ale acestora, odată cu schimbarea compoziției lor. Materialul semiconductor de tip  $ZnS_xSe_{1-x}$  trebuie să combine caracteristicile optice ridicate ale ZnSe și rezistență mecanică a ZnS. Este interesantă utilizarea sulfuroselenidelor de zinc ca materiale pentru optica gradientală.

În literatura de specialitate există unele informații cu privire la utilizarea straturilor subțiri policristaline de  $ZnS_xSe_{1-x}$  în diverse aplicații optoelectronice, cum ar fi laserii sau diodele laser în domeniul albastru de funcționare [1, 2], în calitate de heterojoncțiuni ale celulelor solare [3, 4]. În ceea ce privește protecția mediului, materiale compozite nanostructurate de tip  $ZnS_xSe_{1-x}$  sunt materiale alternative pentru producerea de straturi-fereastră și straturi tampon pentru aplicațiile fotovoltaice, înlocuind astfel CdS, care este un material toxic [5].

*Scopul lucrării* este de a prezenta rezultatele cercetării cu privire la structura, morfologia suprafeței și compoziția straturilor subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$  obținute prin evaporarea termică în vid în volum cuasiînchis.

## DETALII EXPERIMENTALE

Prin metoda evaporării termice în volum cuasiînchis au fost preparate straturi subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$  cu grosimi cuprinse între 0,2 și 1,0  $\mu$ m. Ca materie primă s-au folosit pulberi de ZnSe (cu puritatea de 99,99%) și ZnS (cu puritatea de 99,99%) în diferite proporții. Soluțiile obținute s-au amestecat minuțios pentru a se obține o pulbere uniformă ca culoare.

În instalația UVH-70A-1 s-au folosit evaporatoare din wolfram, confecționate în formă de tăviță. Cristalele de  $ZnS_xSe_{1-x}$  fiind încălzite prin efect Joule trec direct din stare solidă în stare de vapori, adică sublimază, și după parcurgerea distanței evaporator-suport, condensează pe suport. S-au obținut compuși de  $ZnS_xSe_{1-x}$  cu valorile  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  și 1.0. Distanța evaporator-suport a fost modificată între 70 și 120 mm. Temperatura suportului în timpul depunerii a fost cuprinsă între 300 și 500K, iar temperatura

evaporatorului a variat între 1000 și 1500K. Au fost obținute straturi cu grosimi cuprinse între 0,2 și 1,0 μm.

În calitate de substraturi sau folosit sticle cu diferite dimensiuni: 15x15x2mm sau 20x20x2mm. Anterior depunerii, substraturile din sticlă au fost curățate în detergent diluat în apă. Apoi substraturile au fost curățate cu Ultrasonic Cleaner type Bandelin Sonotex în acetonă (5 min.) și metanol sau etanol (10 min). Ulterior substraturile au fost clătite cu apă deionizată și uscate cu flux de azot cu degestorium.

Structura cristalină a straturilor a fost investigată cu ajutorul unui difractometru de tip Philips PW 1120/00, no Dy.813, care folosește radiația  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ). Parametrii de lucru au fost:  $i = 20\text{mA}$  și  $U = 40\text{kV}$ .

Morfologia suprafeței straturilor subțiri policristaline de  $ZnS_xSe_{1-x}$  a fost studiată prin microscopie electronică de baleaj (SEM) și microscopie de forță atomică (AFM).

### REZULTATE ȘI ANALIZĂ

A fost studiată structura cristalină a straturilor subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$  prin difracție de radiații X, folosind radiația  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ). S-a găsit că straturile sunt policristaline și au o structură cubică, de tip blendă de zinc, cu o puternică orientare a cristalitelor cu planele (111) paralele la suprafața suportului (Fig. 1). Poziția acestui pic deviază de la  $2\theta = 27,297^{\circ}$  (pentru  $x = 0$ ) până la  $2\theta = 28,612^{\circ}$  (pentru  $x = 1$ ) (Tabel 1).

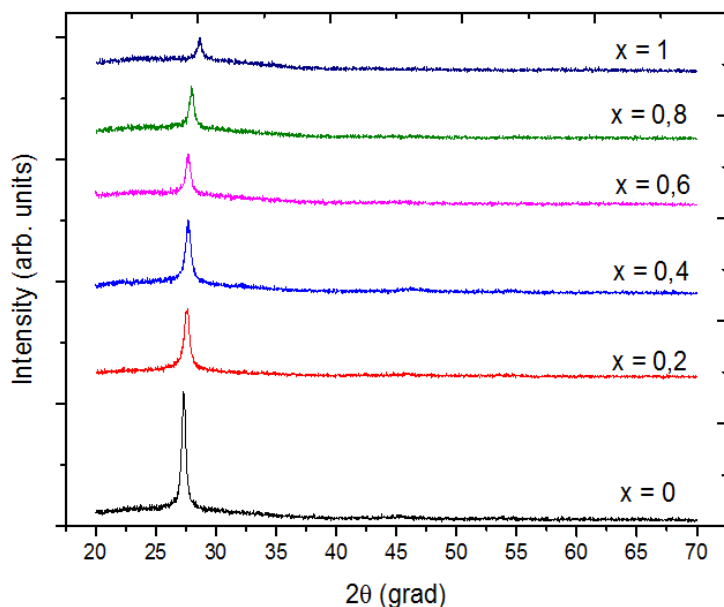


Fig. 1. Evoluția difractogramelor subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$

Parametrul rețelei cubice pentru straturile subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$  a fost determinat prin relația [6]:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (1)$$

unde  $\lambda$  este lungimea de undă a radiațiilor  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), iar  $h, k, l$  sunt indicii Miller ai planului (111). Valorile obținute sunt cuprinse între  $a = 5,658\text{\AA}$  (pentru  $x = 0$ ) și  $a = 5,406\text{\AA}$  (pentru  $x = 1$ ) (Tabel 1). Venkata Subbaiah și col. [2, 3] indică valori similare ale parametrului rețelei cristaline pentru straturile respective.

Formula de calcul a distanței dintre planele paralele și echidistante care au indicii Miller ( $hkl$ ) este [6]

$$d_{hkl} = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2)$$

Folosind relația respectivă a fost determinată valoarea distanței interplanare pentru straturilor subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Valorile obținute sunt cuprinse între  $d_{hkl} = d_{111} = 3.267\text{Å}$  (pentru  $x = 0$ ) și  $d_{111} = 3.121\text{Å}$  (pentru  $x = 1$ ) (Tabel 1).

Distanța interplanară poate fi calculată și direct, folosind formula pentru această distanță în cazul sistemului cubic [6]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot (3) \quad (3)$$

Pentru planul (111), obținem  $d_{111} = a / (1^2 + 1^2 + 1^2)^{1/2} = a / 3^{1/2}$ . Folosind valorile parametrului rețelei cubice, calculate conform relației (1), am obținut valorile distanței interplanare cuprinse între  $d_{111} = 3.270\text{Å}$  (pentru  $x = 0$ ) și  $d_{111} = 3.120\text{Å}$  (pentru  $x = 1$ ). Venkata Subbaiah și col. [2, 3], Ambrico și col. [4] au obținut valori similare ale distanței interplanare pentru straturile respective.

Datorită faptului că difractogramele straturilor subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$ , studiate de noi, prezintă un singur maxim intens corespunzător planului (111), dimensiunea cristaliților a fost determinată folosind numai datele pentru acest maxim, conform formulei Scherer [1]

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

unde  $\lambda$  este lungimea de undă a radiațiilor  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{Å}$ ),  $\beta$  este lățime integrală a jumătății maximului (111) (FWHM), iar  $2\theta$  este unghiul de difracție. Dimensiunile cristalitelor au fost cuprinse între  $D = 37,50\text{ nm}$  (pentru  $x = 0$ ) și  $D = 24,35\text{ nm}$  (pentru  $x = 1$ ) (Tabel 1). Aceste valori ale dimensiunilor cristaliților sunt în bună concordanță cu cele indicate și de alți autori pentru straturi subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$  [2, 4-8].

Tabel 1. Valori experimentale pentru structura cubică a straturilor subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$

$x$	$2\theta$ , grad	FWHM	$a$ , nm	$d_{111}$ , nm (form. 2)	$d_{111}$ , nm (form. 3)	$D$ , nm
0	27,297	0,4092	5,658	3,267	3,27	37,50
0,2	27,423	0,4336	5,634	3,253	3,25	34,40
0,4	27,658	0,4654	5,586	3,226	3,23	32,07
0,5	27,801	0,4977	5,559	3,209	3,21	30,00
0,6	27,952	0,5290	5,529	3,192	3,19	28,23
0,8	28,273	0,5663	5,473	3,160	3,16	26,39
1,0	28,612	0,6143	5,406	3,121	3,12	24,35

În scopul de a obține informații suplimentare referitoare la structura straturilor am apelat la microscopia electronică de baleaj (SEM). Imaginile SEM sunt obținute prin mărimi succesive ale unor porțiuni din ce în ce mai mici de pe suprafață probei respective pentru a putea distinge structura policristalină a stratului.

Imaginile SEM ale suprafețelor a două straturi subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$  sunt prezentate în Fig. 2. a și b. Se observă că eșantioanele prezintă cristalite de dimensiuni mici, iar forma și dimensiunile acestora sunt asemănătoare. Aceste imagini ale suprafețelor straturilor constituie un indiciu al unei creșteri de tip „columnar” a straturilor (cristalitele au forma unor coloane crescute perpendicular pe suport). Se observă că odată cu creșterea concentrației de S și micșorarea concentrației de Se, dimensiunile cristalitelor se micșorează, fapt confirmat și prin calculele din datele XRD (Tabel 1.). Micșorarea dimensiunilor cristalitelor, ca rezultat al tratamentului termic influențează proprietățile electrice și optice ale straturilor subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$ .

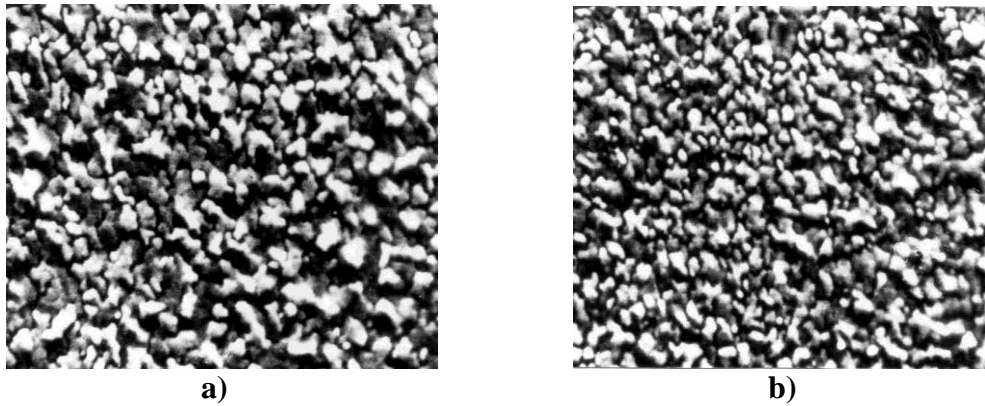


Fig. 2. Imagini SEM ( $\times 12000$ ) ale suprafeței straturilor subțiri de  $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$  (a) și  $ZnS_{0,8}Se_{0,2}$  (b)

În Fig. 3 este reprezentată imaginea în tăietură a unui strat subțire de  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Se observă că structura stratului este uniformă și compactă. Din aceste imagini a fost determinată grosimea straturilor subțiri, care a fost cuprinsă între 0,2 și 1,0  $\mu m$ .

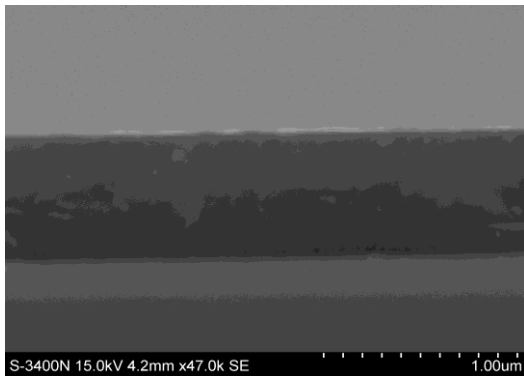


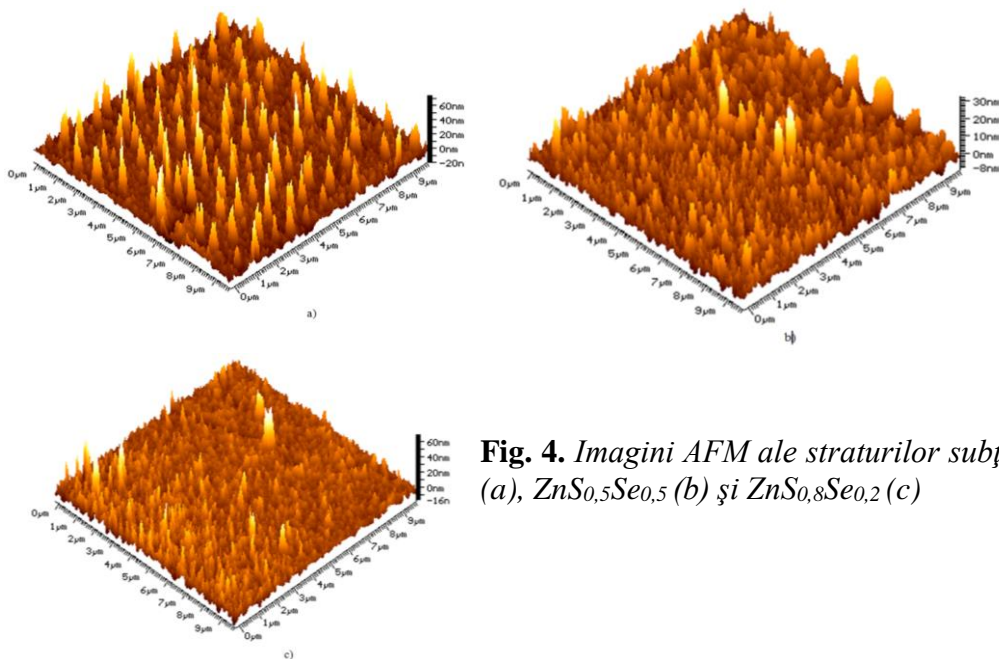
Fig. 3. Imagine SEM a stratului fracționat de  $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$

Întrucât forma și dimensiunea cristalitelor (pentru probele cu cristalite mici) sunt dificil de studiat prin microscopie electronică, am efectuat investigații ale suprafeței straturilor subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$  și prin microscopie de forță atomică (AFM). Această metodă mai are avantajul că poate oferi informații despre rugozitatea probelor. Imaginile AFM sunt obținute prin scanarea unor suprafețe din ce în ce mai mici din aceeași regiune a probei, suprafața de dimensiune mai mică fiind aleasă de pe suprafața mai mare.

În Fig. 4 a, b și c sunt prezentate imaginile de microscopie de forță atomică pentru trei straturi subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Se constată, că probele prezintă cristalite cu forme și dimensiuni asemănătoare și că rugozitatea probelor este mică, variind între 20 și 60 nm.

Forma cristalitelor pusă în evidență prin această metodă conduce la ipoteza unei creșteri columnare a straturilor. Această ipoteză este susținută și de rezultatele obținute prin microscopie electronică de baleaj (Fig. 2. a) și b).

Se observă că odată cu creșterea concentrației de S și micșorarea concentrației de Se are loc o micșorare a dimensiunilor orizontale a cristalitelor. Această comportare a dimensiunilor cristalitelor a fost evidențiată și prin calculele acestor dimensiuni din difractogramele de radiații X și din studiul morfologiei straturilor subțiri de ZnSe prin microscopie electronică de baleaj (SEM).



**Fig. 4.** Imagini AFM ale straturilor subțiri de  $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$  (a),  $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$  (b) și  $ZnS_{0,8}Se_{0,2}$  (c)

### CONCLUZII:

În această lucrare am descris rezultate noi referitoare la studiul structurii și morfologiei suprafeței straturilor subțiri de  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Straturile obținute de noi prezintă un grad bun de cristalinitate, în ciuda caracterului amorf al substratului. Acestea sunt policristaline, cu cristalite de dimensiuni mici și au o structură cubică de tip blendă de zinc. Straturile sunt compacte și prezintă o rugozitate mică.

Rezultatele obținute demonstrează marelă avantaj al metodei evaporării termice în vid pentru prepararea straturilor subțiri de înaltă cristalinitate care au multiple aplicații în dispozitivele optoelectronice.

### BIBLIOGRAFIE:

1. Patil, D.S.; Gautam, D.K., Analysis of effect of temperature on ZnSSe based blue laser diode characteristics at 507 nm wavelength, Physica B 344 (2004), p. 140-146;
2. Venkata, Subbaiah Y.P.; Prathap, P.; Reddy, K.T.R.; Mangalaraj, D., Kim, K. and Junsin, Yi, Growth and characterization of  $ZnS_xSe_{1-x}$  films deposited by close-spaced evaporation. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 40 (2007), 3683-3688;
3. Venkata, Subbaiah Y.P.; Prathap, P.; Ramakrishna, Reddy K.T.; Miles, R.W.; Yi, J. Studies on  $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$  buffer based thin film solar cells, Thin Solid Films 516 (2008), 7060.
4. Ambrico, M.; Perna, G.; Smaldone, D.; Spezzacatena, C.; Stagno, V. and Capozzi, V. Structural and optical parameters of  $ZnS_xSe_{1-x}$  films deposited on quartz substrates by laser ablation, Semicond. Sci. Technol. 13 (1998), p. 1446-1455.
5. Ganguly, A.; Chaudhury, S. and A.K. Pal, Synthesis of  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) nanocrystalline thin films by high-pressure sputtering, Journal of Physics D: Applied Physics, 34 (2001), p. 506-513.
6. Sirotnin, Y. and Shaskolskaya, M. Fundamental of Crystal Physics, Moscow, Mir Publishers, 1982.
7. Standart X-ray Diffraction Powder Patterns, National Bureau of Standarts, Circular 539, Volume III, Issued June 10, 1954.
8. Standart X-ray Diffraction Powder Patterns, National Bureau of Standarts, Circular 539, Volume II, Issued June 15, 1953.