

Mihail POPA, dr., conf. univ.,
Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți

Summary: ZnS_xSe_{1-x} thin films were prepared from evaporated technique on the glass substrates using powders of ZnS and ZnSe. Structure analysis of the thin films had been perfected from XRD technique, morphology of surface had been obtained from SEM and the composition of the thin films was carried out by using EDAX techniques.

Diffraction patents determined that ZnS_xSe_{1-x} thin layers have a cubic structure of zinc blended type, with a strong orientation of the crystallite after the crystalline plane (111). The lattice parameter of the ZnS_xSe_{1-x} thin films ranges from the value $a = 5,63246\text{Å}$ (for $x = 0$) up to $a = 5,41607\text{Å}$ ($x = 1$), and the crystallite size determined by X-ray diffraction patterns are comprised between 13.526Å and $5,304\text{Å}$.

Images EDAX confirm predetermined composition of components.

Key-words: thin films, cubic structure, X-ray diffraction, scanning electron microscopy.

I. Introducere

Materialele pentru sisteme optice contemporane, din domeniul lungimilor de undă vizibil și infraroșu, trebuie să posede valori ridicate de rezistență mecanică, duritate, coeficient de transmisie, omogenitate optică, rezistență la eroziune și stabilitate termică. Progresele realizate în fizica semiconductorilor din ultimii ani au condus la dezvoltarea unei direcții de cercetare noi, numită *ingineria benzii interzise*, adică formarea intenționată a semiconductorilor cu o lățime energetică prestabilită a benzii interzise. Acest lucru se datorează faptului că valoarea E_g depinde de lungimea de undă de funcționare a dispozitivelor optoelectronice [1].

Compușii semiconductori de tip $A^{II}B^{IV}$, cu bandă interzisă largă, sunt atractive, deoarece ele au multe aplicații în dispozitive electronice și optoelectronice nanostructurate. Materiale de perspectivă, 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 semiconductorii policristalini de ZnS și ZnSe. Mult mai puțin studiați 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 de 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 [2], în calitate de heterojuncțiuni 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 pentru aplicațiile fotovoltaice, înlocuind astfel CdS, care este un material toxic [5].

Prepararea straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} se poate face prin mai multe metode, cum ar fi epitaxie prin flux molecular [6, 7], epitaxia stratului atomic [8], epitaxia metalorganică a stratului atomic [9], epitaxia din fază de vapori metalorganici [10] și ablație laser [11].

Scopul acestei lucrări este de a prezenta rezultatele cercetării cu privire la structura și morfologia suprafeței straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} , obținute prin evaporarea termică în vid în volum cvasi închis.

II. Detalii experimentale

Au fost obținute straturi subțiri de ZnS_xSe_{1-x} prin metoda evaporării termice în vid, în volum evasiinchis, folosind instalația automată pentru evaporare termică în vid tip UVH-70A-1.

Această metodă comportă două etape principale: evaporarea substanței care trebuie depusă și condensarea acesteia pe suportul respectiv. Pentru a se evapora, substanța este încălzită prin efect Joule cu ajutorul curentului electric care parcurge evaporatorul. Prin încălzire, substanța se evaporă și se depune pe suport.

Schema simplificată a camerei de evaporare folosită este prezentată în Fig. 1.

Camera de evaporare (confectionată din cuarț) are trei evaporatoare distribuite sub un unghi de 13° față de verticală, astfel încât axele acestor evaporatoare se întretaie într-un punct de pe suportul orizontal. Fiecare evaporator are câte o spirală de încălzire din wolfram și câte un ecran de protecție. Un termocuplu a fost folosit pentru monitorizarea temperaturii evaporatorului, iar altul – pentru măsurarea temperaturii suportului.

Au fost utilizate diferite suporturi (sticlă și Al_2O_3), menținute la diferite temperaturi [12].

Folosind pulberi de ZnSe (cu puritatea de 99,9%) și ZnS (tot cu puritatea de 99,9%) s-au obținut straturi subțiri pentru diferite valori ale x ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$). Distanța evaporator-suport a fost modificată între 70 și 120 mm. Temperatura suportului în timpul depunerii a fost cuprinsă între 300 și 600K, iar temperatura evaporatorului a variat între 1000 și 1500K.

Morfologia suprafeței straturilor subțiri a fost studiată prin microscopie electronică de baleaj (SEM), cu ajutorul microscopului electronic cu baleaj, de tip TESLA BS-300, cu rezoluție de 10nm.

Pentru măsurători XRD (difracție de radiații X) s-a folosit difractometrul tip DRON – 2, care folosește radiația CoK_α cu lungimea de undă $\lambda = 1,790\text{\AA}$.

Grosimea, d , a straturilor subțiri a fost măsurată cu microscopul interferențial MII-4 (tip Linnik) sau din imaginile SEM.

III. Rezultate experimentale. Analiză

A fost studiată structura cristalină a straturilor prin difracție de radiații X. 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 și 2). Poziția acestui pic deviază de la $2\theta = 27,40^\circ$ pentru straturile de ZnSe pînă la $2\theta = 28,52^\circ$ pentru straturile de ZnS. Au fost obținute straturi cu grosimi cuprinse între 0,5 și 1,7 μm .

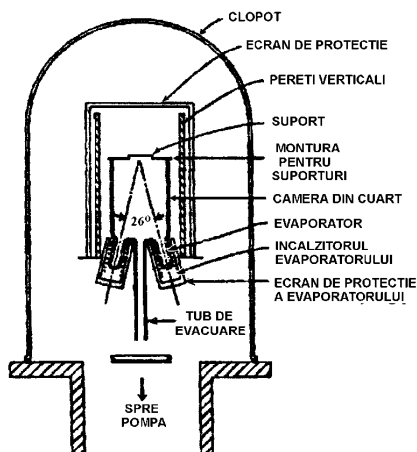


Fig. 1. Schema simplificată a camerei de evaporare cu trei evaporatoare [12]

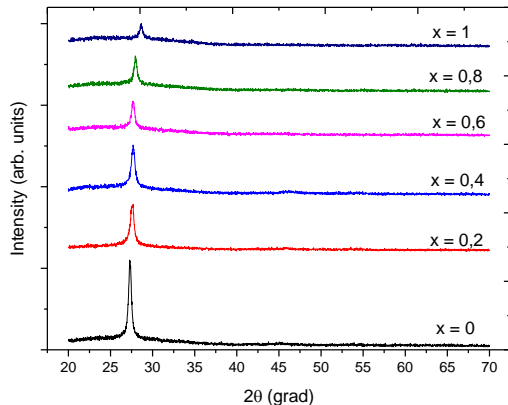


Fig. 2. Evoluția difractogramelor pentru straturile subțiri de ZnS_xSe

Constanta rețelei cristaline pentru structura cubică, a , a fost calculată din relația:

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

unde d este distanța interplanară pentru planul cristalin (111), iar h , k și l sunt indicii Miller pentru planul respectiv. Distanța interplanară, determinată din analiza difractogramelor de raze X, are valori cuprinse între $d = 3,25190 \text{ \AA}$ pentru $x = 0$ și $d = 3,12706 \text{ \AA}$ pentru $x = 1$.

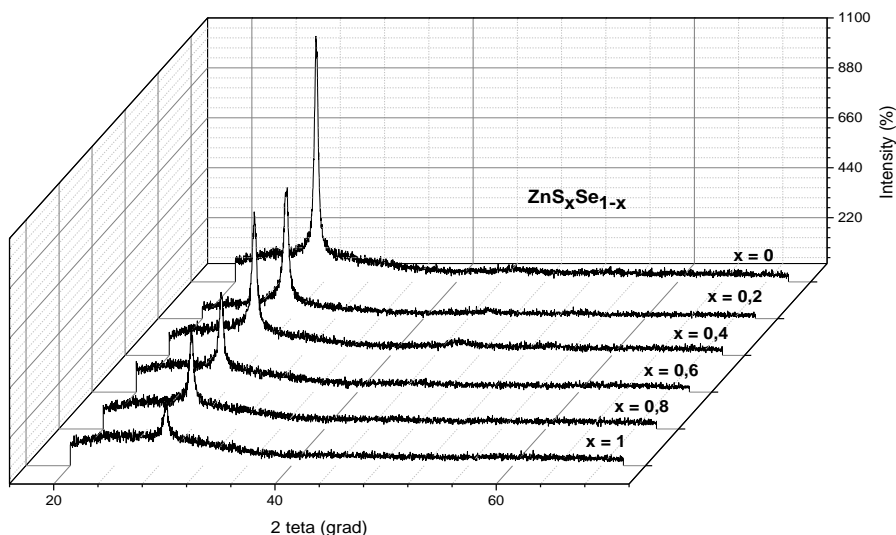


Fig. 3. Analiza XRD pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

Parametrul rețelei cristaline a straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} variază de la valoarea $a = 5,63246 \text{ \AA}$ (pentru straturile de ZnSe) și $a = 5,41607 \text{ \AA}$ (pentru straturile de ZnS). Aceste valori sunt în bună concordanță cu valorile indicate în alte articole de specialitate [3-5].

Dimensiunea cristalitelor a fost calculată conform relației

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (2)$$

unde λ este lungimea de undă a radiațiilor CuK_{α} ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), β este lățime integrală a jumătății maximului (111) (FWHM), iar 2θ este unghiul de difracție cuprins între 10 și 80° . Datele obținute sunt prezentate în tabelul de mai jos. Dimensiunile cristalitelor determinate din difractogramele de radiații X au fost cuprinse între $13,526 \text{ \AA}$ pentru $x = 0$ și $5,304 \text{ \AA}$ pentru $x = 1$. S-a determinat că în urma tratamentului termic dimensiunea cristalitelor se micșorează.

Tabel 1. Constanta rețelei cristaline, valorile FWHM și dimensiunea cristalitelor pentru picul (111) ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

x	2θ (grad.)	d (Å)	a (Å)	FWHM	D (Å)
0	27,40	3,25190	5,63246	0,1102	13,526
0,2	27,60	3,22972	5,59388	0,1438	10,371
0,4	27,78	3,20878	5,55761	0,1852	8,055
0,5	27,97	3,18635	5,51876	0,2359	6,326
0,6	28,16	3,16644	5,48427	0,2111	7,075
0,8	28,33	3,14665	5,44999	0,2557	5,842
1,0	28,52	3,12706	5,41607	0,2817	5,304

Imaginile SEM obținute arată că straturile sunt compacte și uniforme, cu granulație fină. Rugozitatea straturilor are valori cuprinse între 20 și 60 nm . Dimensiunea medie a cristalitelor determinată prin microscopie electronică de baleaj variază între 22 și 36 \AA .

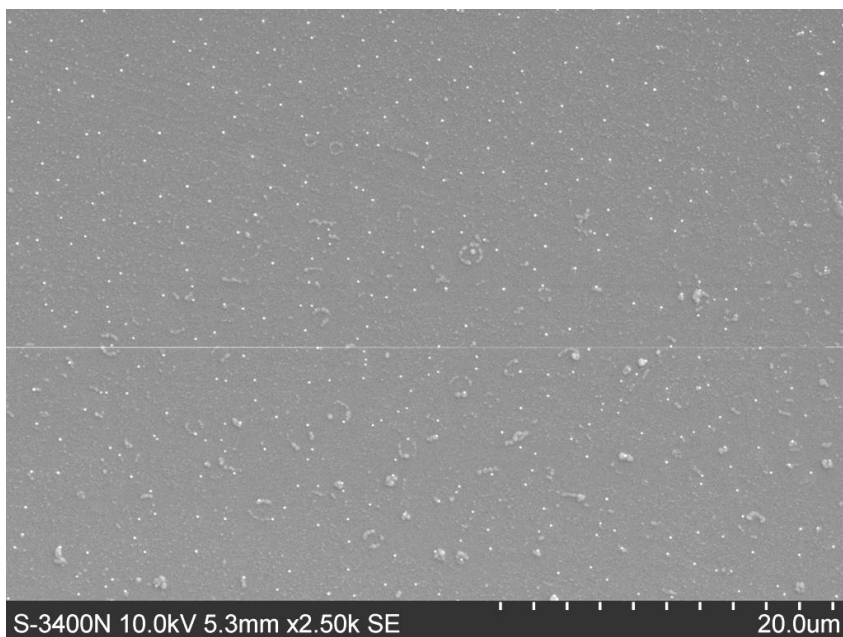


Fig. 4. Imagine SEM la straturile subțiri de $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$

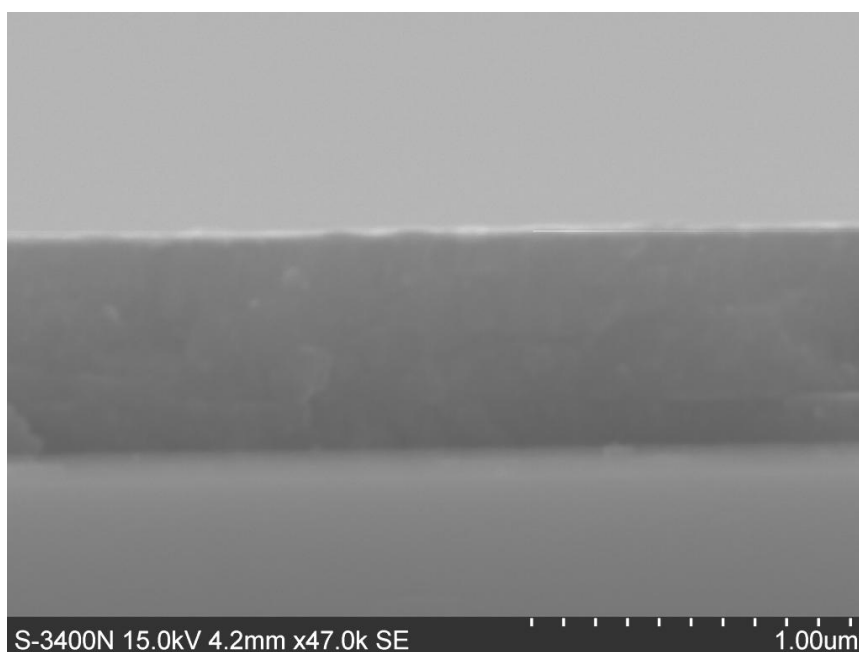


Fig. 5. Imagine SEM la stratul subțire fracționat de $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$

EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis) este o tehnică utilizată pe scară largă pentru a analiza componentele chimice dintr-un material semiconductor, aflat la măsurători SEM. Această metodă detectează razele X produse ca rezultat al interacțiunilor fasciculelor de electroni cu probă. Poate fi obținută cartografierea distribuției diferitelor elemente chimice în eșantion.

În Fig. 6 sunt reprezentate diagramele EDAX pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} , iar în Tabelul 2 se indică procentajul atomic inițial și final al elementelor chimice din straturile subțiri obținute. Cu erori de circa 2-4% se confirmă compoziția elementelor chimice din compușii semiconductori de tip ZnS_xSe_{1-x} . Prezența procentajului mic de carbon C în structurile obținute, probabil, este determinată de substraturile amorfe din sticlă, care conțin acest element în structura lor.

Tabelul 2. Procentajul atomic al elementelor din analiza EDAX

ZnS _x Se _{1-x}	Zn (%)		S (%)		Se (%)		C (%)
	teoretic	exper.	teoretic	exper.	teoretic	exper.	experimental
ZnS	50	52.2	50	46.0	-	-	1.8
ZnS _{0,8} Se _{0,2}	50	52.0	40	35.9	10	10.1	2.0
ZnS _{0,6} Se _{0,4}	50	51.6	30	27.7	20	18.9	1.8
ZnS _{0,5} Se _{0,5}	50	51.5	25	22.8	25	23.2	2.5
ZnS _{0,4} Se _{0,6}	50	50,9	20	19.1	30	28.2	2.4
ZnS _{0,2} Se _{0,8}	50	50.6	10	9.6	40	37.8	2.0
ZnSe	50	50.3	-	-	50	47.1	2.0

Rezultate similare privind structura și morfologia suprafeței straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} au fost obținute de Venkata Subbaiah and col. [3]- [4] și Ambrico and coll. [11].

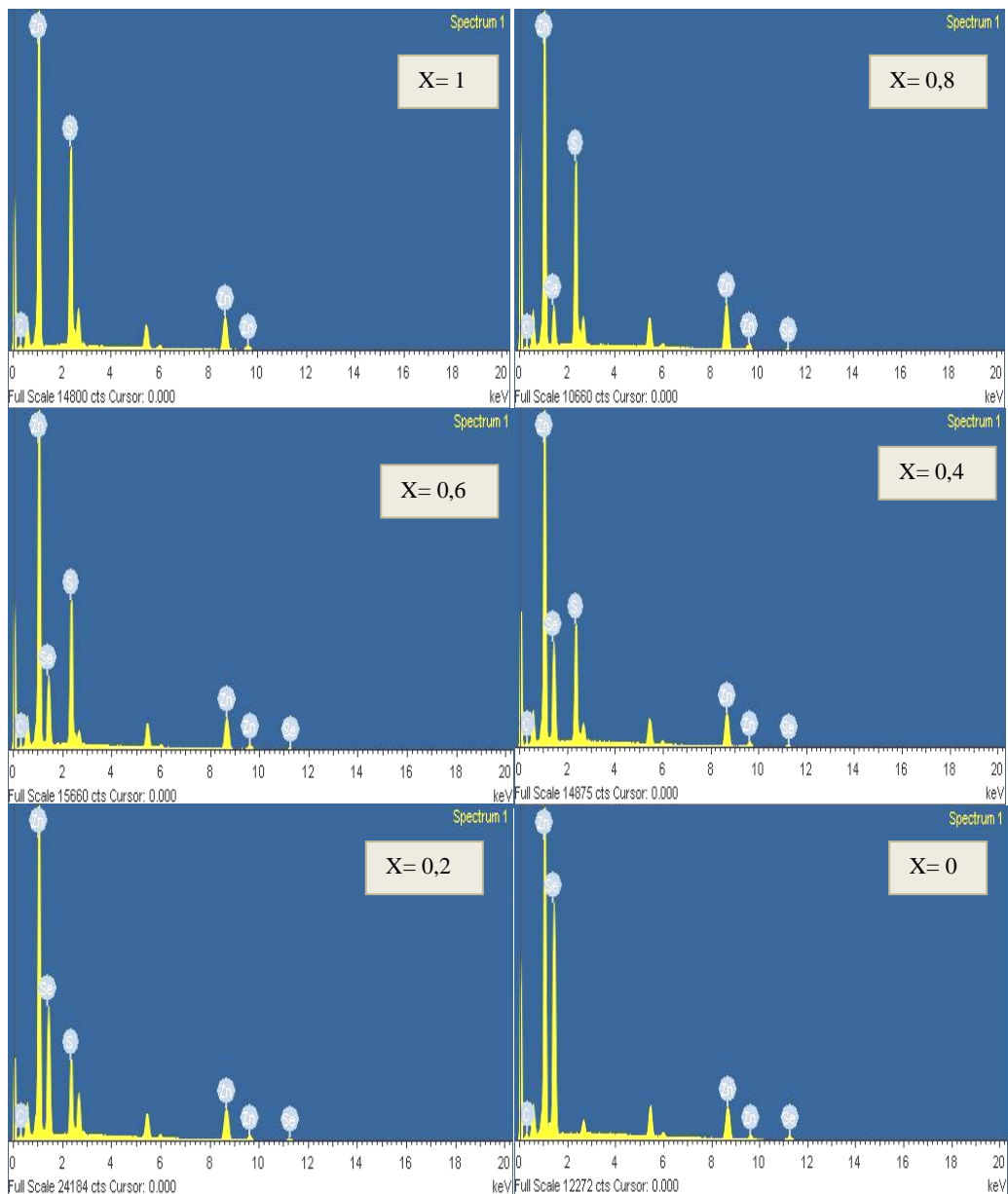


Fig. 6. Imaginile EDAX pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

IV. Concluzii

În această lucrare am descris noi rezultate obținute la studiul structurii și morfologiei suprafeței straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} . Straturile depuse posedă un grad bun de cristalinitate, în ciuda caracterului amorf al substratului.

Rezultatele obținute demonstrează marele avantaj oferit de metoda evaporării termice în volum cvasiînchis de preparare a straturilor subțiri de cristalinitate sporită. Aceasta este o metodă mai puțin costisitoare față de alte metode, iar straturile subțiri au multiple aplicații în diferite dispozitive optoelectronice.

Bibliografie:

1. BEN FREDJ, A., DEBBICHI, M., SAID, M., *Influence of the composition fluctuation and the disorder on the bowing band gap in semiconductor material*, în *Microelectronics Journal*, 2007, vol. 38, p. 860-870.
2. PATIL, D.S., GAUTAM, D.K., *Analysis of effect of temperature on ZnS_xSe_{1-x} based blue laser diode characteristics at 507 nm wavelength*, *Physica B* 344 (2004), p. 140-146.
3. 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*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007), p. 3683-3688.
4. 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), p. 7060.
5. HARISHCHANDRA, K. SADEKAR, ANIL VITHAL GHULE, RAMPHAL SHARMA, *Band engineering by substitution of S by Se in nanostructured ZnS_{1-x}Se_x thin films grown by soft chemical route for non-toxic optoelectronic device applications*, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011), p. 5525-5531.
6. LAI, L.S., SOU, I.K., LAW, C.W.Y., WONG, K.S., YANG, Z., WONG, G.K.L., *ZnS_xSe_{1-x} based ultraviolet photodiodes with extremely high detectivity*, *Optical Materials*, Volume 23, Issues 1-2, July-August 2003, p. 21-26.
7. KEN-ICHI, OGATA, J. JOHN, DAVIES, DANIEL, WOLVERSON, SHIZUO, FUJITA AND SHIGEO, FUJITA, *The gyromagnetic ratio of the compensating donor centre in nitrogen-doped ZnS_xSe_{1-x}*, *Semicond. Sci. Technol.* 15 (2000), p. 209-213.
8. HSU, C.T., *Growth of ZnS_xSe_{1-x} layers on Si substrates by atomic layer epitaxy*, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 58, Issue 1, 25 February 1999, p. 6-11.
9. SONG, J.H., SIM, E.D., BAEK, K.S., CHANG, S.K., *Optical properties of ZnS_xSe_{1-x} (x < 0.18) random and ordered alloys grown by metalorganic atomic layer epitaxy*, *Journal of Crystal Growth* Volumes 214–215, 2 June 2000, p. 460-464.
10. PRETE, P., LOVERGINE, N., PETRONI, S., MELE, G., MANCINI, A.M., VASAPOLLO, G., *Functional validation of novel Se and S alkyl precursors for the low temperature pyrolytic MOVPE growth of ZnSe, ZnS and ZnSSe*, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 66, Issues 2-3, 16 October 2000, p. 253-258.
11. 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.
12. POPA, M., RUSU, G.I., *Obținerea straturilor subțiri de ZnSe prin metoda evaporării termice în vid*, *Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente*, 1/2006, p. 30-31.