

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ CdS, СФОРМИРОВАННЫЕ НА ПОЛИИМИДНОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

С.Г. ПЕТРОСЯН¹, А.С. МУСАЕЛЯН^{1*}, А.С. ТОКМАДЖЯН¹,
В.Ф. ГРЕМЕНОК², А.В. СТАНЧИК², К.П. БУСКИС², О.В. КОРОЛИК³

¹Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

²Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический
центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

³Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

*e-mail: ashmusa@mail.ru

(Поступила в редакцию 16 апреля 2025 г.)

Тонкие пленки поликристаллического сульфида кадмия (CdS) были нанесены на полиимидные подложки методом осаждения из химической ванны при фиксированной температуре раствора (62 ± 1)°C. Подробно исследовано влияние длительности процесса осаждения на структурные и оптические свойства полученных тонких пленок. Рентгеновская дифракция (XRD) показала, что пленки преимущественно состоят из гексагональной фазы CdS, а размер кристаллитов составляет около 10 нм и немного уменьшается с увеличением времени осаждения. Шероховатость поверхности пленок была измерена с помощью атомно-силового микроскопа. Сканирующая электронная микроскопия показала однородную, компактную и гладкую поверхность пленок. Рамановские измерения выявили три основных пика, соответствующих модам 1LO, 2LO и 3LO в CdS. Оптические измерения показали высокий коэффициент пропускания (~85%) и низкий коэффициент отражения (4–7)% в спектральном диапазоне 520–1000 нм. Из-за изменения стехиометрии пленок CdS, оптическая ширина запрещенной зоны варьировалась в пределах 2.30–2.37 эВ с увеличением времени осаждения. Спектры фотолюминесценции пленок при комнатной температуре показывают два пика излучения, расположенных при 500 нм (2.49 эВ) и 708 нм (1.75 эВ), которые могут быть отнесены соответственно к рекомбинации свободных носителей, а также к экситонным или излучательным переходам с участием уровней донорного и акцепторного типов. Полученные результаты демонстрируют, что, регулируя только время осаждения, можно осаждать тонкие пленки CdS на полимерные подложки при относительно низкой температуре химической ванны. Эти пленки, без какой-либо послеростовой обработки, обладают достаточно хорошими физическими свойствами, что делает их подходящими для применения в различных гибких оптоэлектронных устройствах.

1. Введение

В последнее время тонкие пленки сульфида кадмия (CdS) привлекают внимание исследователей из-за их достаточно хороших оптических и электронных свойств, а также высокой химической стабильности [1]. В большинстве случаев CdS является полупроводником *n*-типа проводимости, обусловленной наличием

собственных донорных дефектов, таких как вакансии серы (S) и междоузельные атомы кадмия (Cd). CdS характеризуется широкой прямой запрещённой зоной ~2.4 эВ при комнатной температуре. Это соединение является одним из наиболее перспективных материалов для тонкопленочных солнечных элементов в качестве широкозонного окна в сочетании с такими поглощающими слоями, как теллурид кадмия (CdTe), сульфид (или селенид) меди, индия и галлия (CIGS(Se)), кестериты (CZTS) или перовскиты [2].

Для получения тонких плёнок CdS могут использоваться различные физические и химические методы осаждения, включая электроосаждение [3], химическое осаждение в ванне (CBD) [4–6], термическое испарение [7], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [8], импульсное лазерное осаждение [9], ВЧ-магнетронное распыление [10], сублимация в малом объёме [11], осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD) [12], химический пиролиз [13] и другие. Среди этих технологий метод CBD имеет ряд преимуществ для выращивания тонких плёнок CdS, включая низкую стоимость, экологичность, высокую чистоту, стабильность состава пленки и простоту метода. Кроме того, этот метод позволяет осуществлять рост при относительно низкой температуре, что делает возможным использование недорогих полимерных подложек.

В настоящее время осаждение плёнок CdS на полимерные подложки такие, как полиимидные (ПИМ), вызывает большой интерес [14–17] благодаря их гибкости, легкости, низкой стоимости, высокой прозрачности в видимом диапазоне света, высокой термостойкости (до 400°C), низкому коэффициенту теплового расширения и превосходным электрическим свойствам.

В данной работе тонкие плёнки CdS были нанесены на ПИМ подложку методом осаждения из химической ванны при фиксированной температуре раствора (62±1)°C [18], но с различной продолжительностью процесса. Основной целью была оптимизация технологических режимов получения плёнок CdS с улучшенными физическими характеристиками, позволяющими их использовать в качестве буферного слоя в тонкопленочных солнечных элементах, а также в качестве активного слоя в легких и гибких оптоэлектронных устройствах. В работе подробно обсуждается влияние времени осаждения на структурные, морфологические и оптические свойства плёнок CdS, полученных на ПИМ подложках.

2. Методика и детали эксперимента

2.1. Процесс осаждения

Тонкие плёнки CdS были осаждены на ПИМ подложки методом CBD в диапазоне толщин от 40 до 85 нм. Образцы формировались в растворе, содержащем 90 мл деионизированной воды, 30 мл 25% водного раствора аммиака, 40 мл сульфата кадмия (0.0096M CdSO₄) в качестве источника кадмия и 40 мл тиомочевин (0.8M CS(NH₂)₂) в качестве источника серы. Значение *pH* полученного раствора составляло 10.7. Слой CdS выращивался на ПИМ подложках, вертикально погруженных в полученный раствор, при экспериментально установленной оптимальной температуре для стабильного осаждения слоя CdS (62±1)°C. В течение всего процесса осаждения раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки.

Подложки предварительно очищались ультразвуком в ацетоне и этаноле, затем промывались деионизированной водой и высушивались струей азота. После осаждения плёнки CdS промывались в ультразвуковой ванне в течение 10 мин

для удаления прилипших частиц CdS и высушивались струей азота. Были получены три серии пленок CdS: CS5, CS10 и CS15, соответствующие времени осаждения 5, 10 и 15 мин.

2.2. Методы исследования тонких пленок

Из-за гибкости ПМ подложки измерение толщины тонких пленок с помощью оптических методов или зондового профилометра сопряжено с некоторыми трудностями и неопределенностями. В связи с этим, толщина пленок CdS была оценена на основе SEM изображения поперечного сечения тонких пленок, осажденных на подложки. Полученные значения для образцов CS5, CS10 и CS15 составили 46.2, 62.8 и 82.7 нм, соответственно.

Различные методы анализа были использованы для характеристики осаждённых плёнок CdS. Кристаллическая структура исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku) с источником излучения CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в геометрии рентгеновской дифракции при скользящем падении (GIXD) при угле скольжения 1° в диапазоне 2θ от 20 до 80° .

Элементный состав синтезированных пленок исследовали методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с помощью приставки INCA Energy (Oxford Instruments) с разрешением 1.0 мкм и чувствительностью 0.1 ат\% . Анализ топографии поверхности и поперечного сечения проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) H-800 813 (Hitachi, Япония) с разрешением не хуже 0.2 нм . Исследование топографических свойств пленок проводилось методом атомно-силовой микроскопии (AFM) на приборе Solver Nano, NT-MDT на резонансной частоте 227 кГц в полуконтактном режиме с радиусом острия сканирующего зонда 10 нм . Для каждой поверхности образца выбирали не менее пяти участков с площадью сканирования $5 \times 5 \text{ мкм}^2$. Для каждой выбранной области определяли значения среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатостей, максимальную высоту шероховатости профиля поверхности; полученные результаты усреднялись для каждого образца.

Спектры рамановского рассеяния света (PPC) и фотолюминесценции (ФЛ) тонких пленок CdS регистрировались при комнатной температуре с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП, Беларусь–Япония). Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния без учета поляризации рассеянного излучения. В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер, работающий в непрерывном режиме, с длиной волны 473 нм . Объектив $100\times$ ($NA = 0.95$) обеспечивал размер пятна возбуждения около 0.7 мкм . Обратное рассеянный свет диспергировался на дифракционных решетках с 1800 штр/мм (для PPC) и 600 штр/мм (для ФЛ) со спектральным разрешением не хуже 1 см^{-1} и 3 см^{-1} , соответственно. Регистрация сигнала осуществлялась с помощью термостатированной ПЗС-матрицы при времени накопления 30 с . Для предотвращения термического повреждения образцов мощность падающего лазерного излучения составляла 64 и 24 мВт при измерениях PPC и ФЛ, соответственно. Спектры пропускания и зеркального отражения пленок при угле падения–отражения 8° измеряли с помощью спектрофотометра Photon RT (Essent Optics) при спектральном разрешении не хуже 4 нм , используя неполяризованный свет в диапазоне длин волн $400\text{--}1000 \text{ нм}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пленки CdS, нанесенные на ПМ, были прозрачными с легким светло-желтым оттенком и имели однородную поверхность без видимых проколов, а тест с помощью липкой ленты показал хорошую адгезию слоёв к поверхности подложки.

3.1. Анализ элементного состава пленок

Анализ состава пленок CdS после нанесения проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Типичный EDS спектр, характерный для всех пленок CdS, полученных при различных временах осаждения, представлен на рис.1.

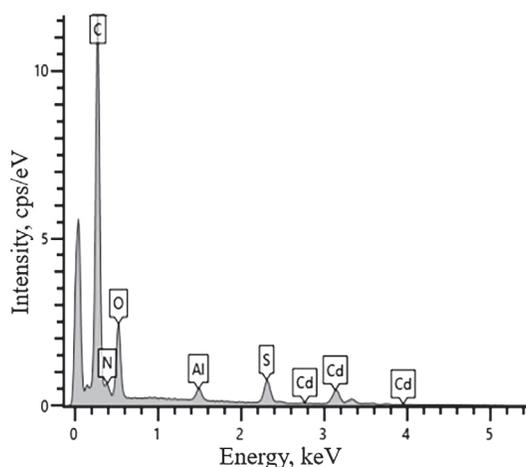


Рис.1. Спектр EDS тонкой пленки CS10, нанесенной на ПМ подложку.

Спектр показывает пики, соответствующие кадмию (Cd), сере (S), углероду (C), азоту (N), кислороду (O) и алюминию (Al). Присутствие элементов C, O и N связано с полиимидной подложкой. Пик, соответствующий Al, обусловлен держателем образца. Атомные концентрации элементов в осажденных пленках и изменение соотношения Cd/S в зависимости от времени осаждения приведены в табл.1.

Было обнаружено, что состав пленок отклоняется от стехиометрического соотношения, причем все пленки являются обогащёнными серой. С увеличением времени осаждения (от 5 до 15 мин) концентрация атомов Cd в пленках CdS значительно увеличивается, а содержание серы соответственно уменьшается. Это означает, что в пленке существуют либо междоузельные атомы, либо вакансии

Табл.1. Элементный состав тонких пленок CdS, полученных при различной длительности осаждения

Образец	Cd, ат%	S, ат%	Cd/S	Соединение
CS5	28.26	71.74	0.39	$Cd_{0.56}S_{1.44}$
CS10	43.87	56.13	0.78	$Cd_{0.88}S_{1.12}$
CS15	41.29	58.71	0.70	$Cd_{0.83}S_{1.17}$

Cd, действующие как акцепторы и приводящие к снижению концентрации свободных носителей из-за высокой степени компенсации.

3.2. Анализ результатов SEM

Для исследования влияния времени осаждения на морфологические характеристики тонких пленок CdS был проведен анализ SEM изображений. Установлено, что продолжительность процесса осаждения (5, 10 и 15 мин) не играет существенной роли в морфологии тонких пленок. В качестве примера на рис.2 представлены SEM изображения поверхности и вид поперечного сечения пленок CdS, осажденных в течение 10 и 15 мин, соответственно. Микрофотографии демонстрируют плотную структуру пленок с гладкой, относительно свободной от пустот поверхностью без отверстий и трещин. Во всех образцах наблюдаются хорошо выраженные сферические зерна, приблизительно однородные по размеру, что обусловлено относительно низкой скоростью осаждения и ионно-ионным механизмом формирования пленки.

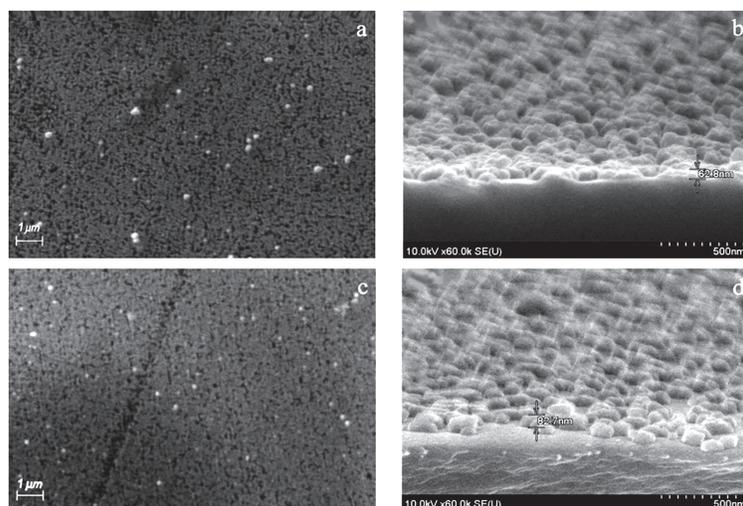


Рис.2. Микрофотографии SEM и поперечные сечения тонких пленок CdS, полученных за времена осаждения (a, b) 10 мин и (c, d) 15 мин.

Появление сферических гранул на SEM изображении может быть обусловлено сфероидальной структурой ионов серы. Между тем, присутствующие на изображении SEM несколько белых, агломерированных частиц с четко определенными границами на поверхности пленок, указывают на присутствие серы [19, 20].

Следует отметить, что увеличение времени осаждения не оказывает существенного влияния на размеры зерен. Во всех образцах однородно распределенные нанометровые зерна равномерно покрывают поверхность подложки. SEM-изображения показывают, что зерна имеют четкие очертания и распределены по размерам в пределах 124–132 нм.

3.3. Анализ AFM-изображений

AFM является одним из самых эффективных методов анализа наноструктурированных тонких пленок. Этот метод позволяет получать значения различных параметров, характеризующих поверхность пленок, таких как размеры зерна,

среднеквадратичная (R_{rms}) и среднеарифметическая (R_a) шероховатости, асимметрия (R_{sk}) и эксцесс (R_{ku}) профиля поверхности [21]. Двумерные и трехмерные AFM-изображения пленок CdS на ПМ подложках представлены на рис.3.

На рис.3а,с,е 2D-изображение, отсканированное на площади 5×5 мкм², показывает наличие сферических частиц для всех пленок. Зерна росли с различной ориентацией, что указывает на поликристаллическую природу пленок. Из рисунка видно, что частицы равномерно распределены по поверхности пленок, при этом поверхности состоят из наноразмерных зерен. Как видно, время осаждения значительно влияет на шероховатость поверхности. Различные топографические параметры поверхности, рассчитанные на основе данных AFM, приведены в табл.2. Полученные значения как среднеарифметической, так и среднеквадратичной шероховатостей указывают на то, что пленки характеризуются нанотопографической текстурой поверхности.

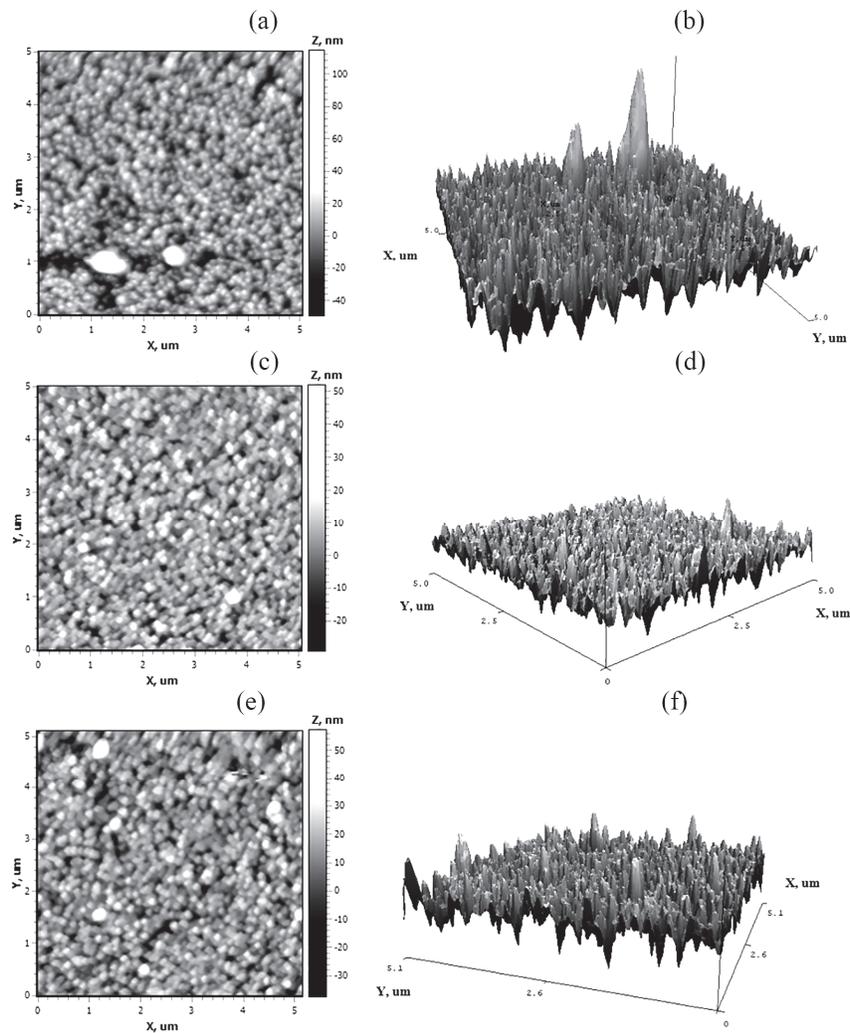


Рис.3. 2D и 3D AFM-изображения пленок CdS, полученных при разной продолжительности процесса осаждения: (а, b) 5 минут, (с, d) 10 минут и (е, f) 15 минут.

Табл.2. Топографические параметры поверхности тонких плёнок CdS, полученных при различных временах осаждения

Параметры	$t = 5$ мин	$t = 10$ мин	$t = 15$ мин
R_a , нм	9.2	5.2	6.9
R_{rms} , нм	12.8	6.8	9.1
R_{sk}	1.16	0.52	0.71
R_{ku}	6.36	3.84	5.18

Пленки CdS, выращенные при длительности осаждения 5 мин, показали более высокое значение R_a , чем пленки, осажденные за более длительные времена. Вероятно, это обусловлено недостаточной тепловой энергией, доступной адсорбированным атомам для поверхностной диффузии и образования большего количества центров зародышеобразования. В результате этого атомы, непрерывно поступающие из раствора, прикрепляются к существующим центрам, что приводит к образованию более холмообразных структур за меньшее время осаждения, а пленки соответственно демонстрируют более высокую шероховатость поверхности. С увеличением времени осаждения шероховатость поверхности уменьшается. Это может быть связано с образованием большего числа центров зародышеобразования за более длительный период, что способствует формированию более однородной плёнки на поверхности подложки. Известно, что параметр шероховатости поверхности, называемый асимметрией (R_{sk}) характеризует симметрию функции распределения амплитуды профиля вокруг средней линии, а эксцесс (R_{ku}) характеризует резкость плотности вероятности амплитуды профиля [21].

Значение R_{sk} осаждённых плёнок CdS оказалось положительным (табл.2), что указывает на преобладание впадин над выступами на поверхности плёнки, а также на лёгкую асимметрию распределения пиков по её профилю. При этом значение асимметрии профиля уменьшается с увеличением времени осаждения, что свидетельствует об изменении распределения амплитуды высоты профиля от слегка асимметричного к более симметричному. Что касается эксцесса, то при его значении меньше $R_{ku} < 3$ считается, что на поверхности присутствует относительно немного высоких пиков и глубоких впадин, и поверхность почти плоская (платокуртическая) [21]. Если же $R_{ku} = 3$, то профиль поверхности характеризуется гауссовым распределением амплитуд (мезокуртический). В нашем случае оказалось, что для всех плёнок CdS, осажденных на ПМ подложках, $R_{ku} > 3$ (табл.2), что указывает на наличие относительно многих высоких пиков и неглубоких впадин в профиле поверхности (лептокуртический).

Следует отметить, что при увеличении времени осаждения до 15 мин заметного изменения среднего размера кристаллов не наблюдается. АФМ-изображения показывают, что поверхность пленки имеет мозаичную структуру с крупными поверхностными структурными элементами со средним размером около 100 нм. Эта величина превышает средний размер зерна, рассчитанный по данным рентгеновской дифракции (XRD) (см. ниже).

Хорошо известно, что АФМ-изображение не позволяет определить средний

размер кристаллитов, получаемый из XRD-анализа, поскольку в последнем случае размер кристаллитов определяется по наименьшим кристаллитам, распределенным по всей толщине пленки (см. ниже).

3.4. Анализ результатов XRD

На рис.4 приведены дифрактограммы осажденных тонких пленок CdS. Видно, что рентгеноструктурный анализ различных образцов пленок CdS, осажденных за разное время, дает схожие по виду дифрактограммы.

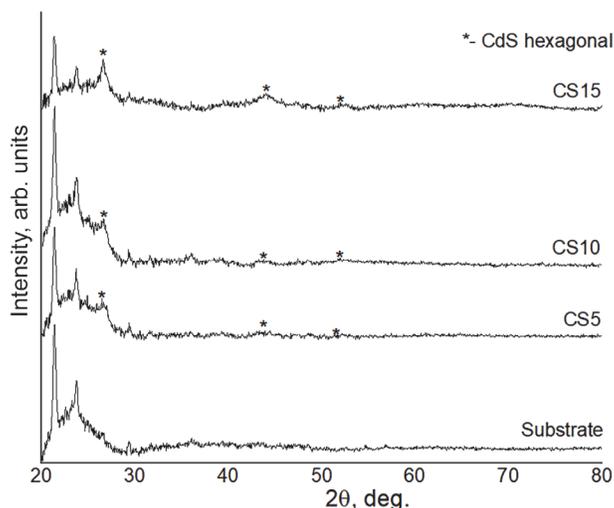


Рис.4. Дифрактограммы пленок CdS, в зависимости от времени осаждения: (CS5) – 5 мин; (CS10) – 10 мин; (CS15) – 15 мин.

Все дифрактограммы свидетельствуют о поликристаллической природе пленок с преобладающими дифракционными пиками при углах ~ 26.6 , ~ 44.4 и $\sim 52.2^\circ$. Преобладание пика (002) показывает, что *c*-осевая текстура пленки вюрцита преимущественно ориентирована перпендикулярно поверхности подложки. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными литературными данными [22, 23].

Наличие дополнительных дифракционных пиков и достаточно большая полуширина (FWHM) основного пика (002), составляющая около 1.2° , свидетельствуют о поликристаллической природе с возможным присутствием аморфных областей. Результаты также подтверждают, что пленкам CdS, осажденным методом CBD, не нужна кристаллическая основа для формирования сильно упорядоченной текстуры. Этот вывод особенно примечателен, так как ПМ подложки при осаждении находились при сравнительно низкой температуре.

Средний размер кристаллитов (*L*) рассчитывали с использованием уравнения Шеррера [19, 24]:

$$L = (0.9 \lambda) / \beta \cos \theta, \quad (1)$$

где λ – длина волны падающего рентгеновского излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β – FWHM пика в радианах, θ – угол дифракции Брэгга.

Межплоскостное расстояние (*d*), параметры решетки (*a* и *c*), величина микронапряжений решетки (ϵ) и плотность дислокаций (δ) для доминирующего пика

(002) рассчитывались по уравнениям [19, 25, 26]:

$$2d\sin\theta=n\lambda, \quad (2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = (\beta \cos\theta)/4, \quad (4)$$

$$\delta = \frac{1}{L^2}. \quad (5)$$

Здесь h, k, l – индексы Миллера.

Хорошо известно, что CdS имеет две кристаллические структуры: метастабильную кубическую фазу (цинковая обманка) и высокостабильную гексагональную фазу (вюрцит), которые в зависимости от условий роста могут образовываться в процессе CBD. Мы обнаружили, что для всех образцов CS5, CS10 и CS15 интенсивный дифракционный пик наблюдается при угле Брэгга (2θ) около 26.5° , что соответствует плоскости (002) гексагональной фазы CdS (H) или плоскости (111) кубической фазы (C). Однако появление пиков, соответствующих плоскостям (110)H около 44.4° и плоскости (112)H около 52.2° , указывает на то, что кристаллическая структура пленок относится к гексагональной фазе либо представляет собой смесь гексагональной и кубической фаз. Отсутствие других фаз свидетельствует о высоком качестве синтезированных тонких пленок. Из дифрактограмм также видно, что интенсивность и высота преобладающего пика (002)H при 26.5° , а также пиков (110)H и (112)H около 44.4 и 52.2° , соответственно, увеличиваются с ростом времени осаждения. Это связано с увеличением количества осажденного материала, что, в свою очередь, приводит к возрастанию толщины плёнки CdS.

Положение пика (002)H при $2\theta = 26.42^\circ$ для пленок, осажденных в течение 5 мин, смещается в сторону больших углов и достигает 26.64° при увеличении времени осаждения до 15 мин. Это свидетельствует о стабильном формировании кристаллической структуры плёнок CdS даже при сравнительно коротком времени осаждения (5 мин).

В табл.3 приведены результаты расчетов структурных параметров на основе данных для пика (002)H, выполненные с использованием программы FullProf. Гексагональная кристаллическая решетка синтезированных пленок CdS была удостоверена согласно данным JCPDS №80-0006 с заданными постоянными решетки: $a = 4.1002 \text{ \AA}$, $c = 6.6568 \text{ \AA}$ и $c/a = 1.62$, которые хорошо совпадают с рассчитанными значениями, приведенными в табл.3.

Табл.3. Рассчитанные структурные параметры тонких пленок CdS на основе данных для пика (002)H

Образец	(002) позиция пика, 2θ ($^\circ$)	FWHM β ($^\circ$)	Размер крист., L (нм)	Плотность дисл. $\delta \times 10^{-3} \text{ м}^{-2}$	Микронапряжение $\varepsilon \times 10^{-3}$	Параметры решетки		
						a , \AA	c , \AA	c/a
CS5	26.42	1.062838	10.29	9.401	4.73	3.981	6.533	1.64
CS10	26.64	1.061967	10.31	9.401	4.59	4.051	6.610	1.63
CS15	26.60	1.083616	10.11	9.791	4.91	4.121	6.610	1.62

Как уже было отмечено выше, существует некоторое расхождение между результатами по оценке среднего размера структурных элементов, полученными по SEM, AFM и по формуле Шеррера на основе данных XRD, причем в последнем случае размеры, как правило, получаются во много раз меньше. Причина такого, на первый взгляд, несоответствия обусловлена тем, что SEM и AFM не позволяют выявить субструктуры поликристаллической пленки и они дают средний размер зерен (кластеров), которые, в свою очередь, состоят из более мелких, распределенных по всему объему пленки, кристаллитов, наименьший размер которых и проявляется при исследовании XRD [27, 28].

3.5. Рамановская спектроскопия

На рис.5а приведены спектры РРС для тонких пленок CdS, нанесенных на ПМ подложки. В табл.4 приведены значения частот и ширины на полувысоте (FWHM) наблюдаемых пиков рассеяния, полученные при измерениях на двух различных участках образцов. Каждый спектр имеет три пика: интенсивный пик при $\sim 302 \text{ см}^{-1}$ соответствует продольной оптической моде первого порядка (1LO), сопровождаемой обертонами второго (2LO) и третьего (3LO) порядков при ~ 604 и $\sim 912 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

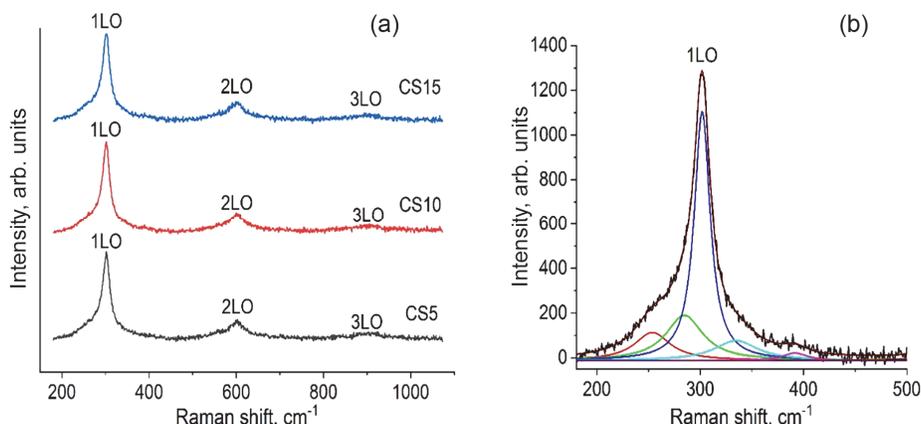


Рис.5. Спектры (а) РРС тонких пленок CdS, полученных при разных длительностях осаждения, и (б) разложение пика 1LO образца CS10.

Заметим, что в спектрах РРС объемных образцов CdS со структурой вюрцита также часто наблюдаются доминирующий пик фонона 1LO при 305 см^{-1} и его первое повторение при 611 см^{-1} [6, 29].

В результате разложения спектра РРС пленки CS10 с использованием гауссовских функций (рис.5b) установлено, что асимметричный пик 1LO в области $\sim 302 \text{ см}^{-1}$ состоит из нескольких компонент с максимумами при 254, 289, 302, 335 и 392 см^{-1} . Компоненты спектра рассеяния, наблюдаемые в области ниже 302 см^{-1} , различными авторами интерпретируются присутствием поверхностных фононов (SP) и/или поперечных оптических фононов (TO) [30–33].

Известно, что в пленках толще 100 мкм в геометрии обратного рассеяния, где ось z направлена перпендикулярно поверхности образца (001), согласно правилам отбора в спектрах РРС могут наблюдаться только продольные оптические

Табл.4. Частота и полуширина рамановских мод тонких пленок CdS

Образец	1LO		2LO		3LO	
	Частота пика, см^{-1}	FWHM, см^{-1}	Частота пика, см^{-1}	FWHM, см^{-1}	Частота пика, см^{-1}	FWHM, см^{-1}
CS5	302	20.9	604	25.5	912	–
	302	20.3	603	27.9	912	–
CS10	302	21.5	603	28.1	912	–
	303	21.6	604	30.9	913	–
CS15	302	20.1	604	23.6	917	–
	302	20.6	605	28.8	916	–

фононы, тогда как поперечные оптические и поверхностные фононные моды из-за ограничений симметрии и малой интенсивности обычно не проявляются [30]. Соответственно, если в спектрах РРС тонких пленок CdS наблюдаются дополнительные компоненты, можно предположить, что речь идет о наноструктурированных пленках, в которых могут проявляться поверхностные и ограниченные фононные моды, LO и TO фононные моды кубической модификации CdS и т.д. [34, 35].

Небольшое ($\sim 2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$) смещение мод в сторону меньших частот относительно 1LO моды объемного образца CdS, вероятно, обусловлено эффектами деформации или пространственного ограничения фононов. Также известно, что причиной наблюдаемого смещения пиков могут быть механические напряжения, возникающие на границе пленка–подложка [33]. Однако, поскольку все процессы осаждения проводились при одинаковой температуре и на подложках одного типа, этим эффектом можно пренебречь.

3.6. Оптические свойства

На рис.6 представлены спектры пропускания (T) и отражения (R) тонких пленок CdS в диапазоне длин волн от 420 до 1020 нм. Синтезированные образцы демонстрируют высокий коэффициент пропускания (до 80–95%) и низкий коэффициент отражения (менее 9%) в видимой и ближней инфракрасной областях

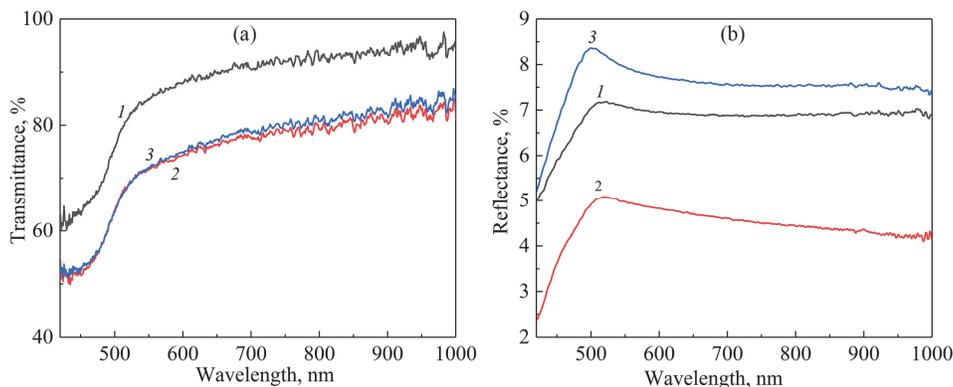


Рис.6. Спектры (а) пропускания и (б) отражения пленок CdS при различном времени осаждения: 1 – CS5, 2 – CS10, 3 – CS15.

спектра, а также характеризуются резким оптическим краем в области ~ 520 нм. Высокая прозрачность и отсутствие интерференционных полос во всех пленках CdS указывают на значительное рассеяние света при взаимодействии с пленкой, обусловленное шероховатостью и неоднородностью её поверхности.

На основе спектров пропускания и отражения был рассчитан коэффициент поглощения (α) с учетом многократных внутренних отражений в плоскопараллельном образце на границах раздела, согласно выражению [18]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right), \quad (6)$$

где d – толщина пленки, T и R – коэффициенты пропускания и отражения света, соответственно.

Оптическую ширину запрещенной зоны (E_g) пленок CdS можно оценить, предполагая наличие прямых разрешенных переходов между валентной зоной и зоной проводимости, и используя зависимость $(ahv)^2 = A(hv - E_g)^2$ для коэффициента собственного поглощения света от энергии фотонов, где A – константа, $h\nu$ – энергия фотона. Путем экстраполяции линейного участка графика зависимости $(ahv)^2 = f(h\nu)$ к оси энергии фотонов, согласно методу Тауца, была определена ширина запрещенной зоны, которая составила 2.37, 2.30 и 2.32 эВ для пленок CS5, CS10 и CS15, соответственно (рис.7). Такая немонотонная вариация ширины запрещенной зоны может быть обусловлена многими факторами [4, 14], но в нашем случае, по-видимому, она обусловлена изменением стехиометрии синтезированных пленок, когда с увеличением времени осаждения от 5 до 15 мин соотношение Cd/S сначала возрастает от 0.39 до 0.78, далее падает до значения 0.7 (см. табл.1).

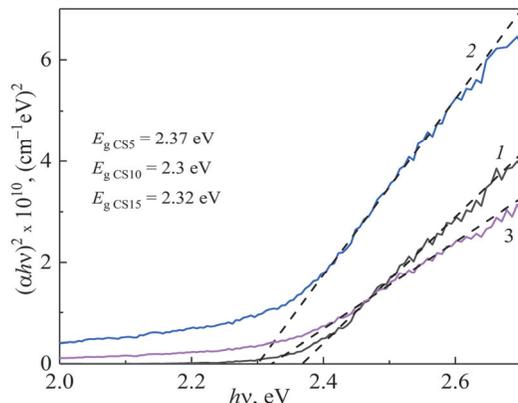


Рис.7. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdS, рассчитанная по методу Тауца для: 1 – CS5, 2 – CS10, 3 – CS15.

Качество поликристаллических тонких пленок CdS с точки зрения их фотоэлектрических свойств в значительной степени определяется наличием центров рекомбинации, связанных с примесями, дефектами решетки, межграницными и поверхностными состояниями, и может быть оценено с помощью исследования их фотолюминесценции (ФЛ). Кроме того, такие исследования позволяют получить информацию о локализованных энергетических состояниях, обусловленных отклонением от стехиометрии и приводящих к образованию вакансий или междоузельных атомов кадмия и/или серы, которые, в основном, ответственны за

излучательную рекомбинацию неравновесных носителей заряда. Существует много работ по изучению ФЛ кристаллов и пленок CdS [36,37]. Известно, что полосы излучения ФЛ, наблюдаемые в диапазоне энергии фотонов 2.18–2.54 эВ (что близко к ширине запрещенной зоны CdS), называются «зелеными» полосами. Полосы излучения в интервале 2.07–2.18 эВ обычно называют «желтыми», «оранжевая» полоса располагается в области 2.00–2.07 эВ, а ФЛ, наблюдаемая в диапазоне 1.54–2.00 эВ, называется «инфракрасной/красной».

На рис.8 показаны спектры ФЛ тонких пленок CdS, осажденных при постоянной температуре (62°C) в течение различного времени – от 5 до 15 мин.

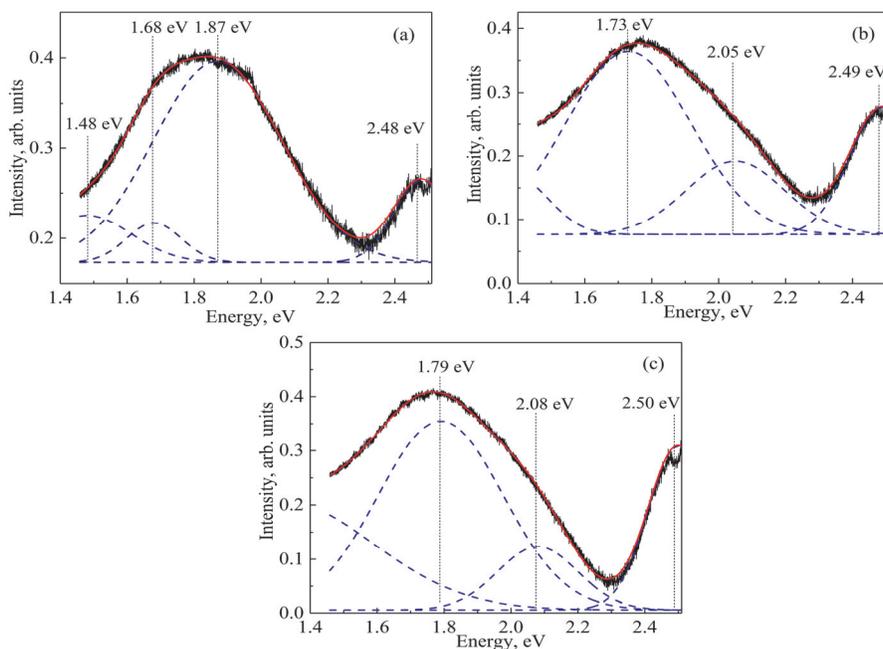


Рис.8. Спектры ФЛ пленок CdS после вычитания фонового излучения ПМ подложки и их пиковые разложения: (a) CS5; (b) CS10; (c) CS15.

Зарегистрированные спектры ФЛ для всех осажденных пленок CdS (после вычитания фонового излучения от ПМ подложки) демонстрируют два основных пика: «зеленый» пик, при энергии фотонов в области 2.49 эВ и широкий «красный» пик с максимумом вблизи 1.75 эВ. Отметим, что аналогичные спектры ФЛ были получены и во многих других работах для поликристаллических слоев CdS, выращенных методом CBD на различных подложках [36, 37].

При интерпретации полученных спектров следует учитывать, что пленки CdS не были легированы и весьма вероятно, что пленки содержат собственные дефекты, обусловленные отклонениями от идеальной стехиометрии. Результаты EDS указывают на обогащение образцов серой, что может свидетельствовать о наличии доминирующих акцепторных уровней, обусловленных междоузельными атомами серы или вакансиями атомов кадмия.

Красная полоса ФЛ отчетливо проявляет субструктуру. Проведенное разложение пиков и их аппроксимация с помощью суммы индивидуальных полос гауссовой формы [38] позволяет выявить несколько субполос излучения, сосредоточенных в энергетических областях, указанных на рис.8.

Происхождение инфракрасного пика ФЛ при 1.48 эВ, как предполагается в работе [37], может быть связано с изолированными вакансиями Cd. Красная субполоса излучения, расположенная в диапазоне 1.68–1.79 эВ, обусловлена переходами электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни междоузельной серы [4, 36, 37]. Желтая субполоса в диапазоне 1.87–2.08 эВ, вероятно, обусловлена излучательными переходами электронов с донорных уровней на акцепторные уровни, что указывает на механизм донорно-акцепторной рекомбинации. Заметим, что положение пика зеленого излучения вблизи 2.48–2.50 эВ в пределах средней тепловой энергии совпадает со значением оптической ширины запрещенной зоны поликристаллического CdS. Эта полоса может быть обусловлена излучательными переходами свободных электронов из зоны проводимости в валентную зону или переходами с мелких донорных уровней в валентную зону. Наличие интенсивной зеленой полосы излучения в спектрах ФЛ указывает на лучшую кристалличность материала, синтезированного в течение более длительного времени и характеризуемого меньшим количеством границ зерен и минимальной плотностью собственных дефектов.

4. Заключение

Тонкие пленки CdS с хорошими структурными и морфологическими качествами были успешно синтезированы на ПМ подложках методом CBD при различном времени осаждения и без какой-либо обработки после роста. Полученные поликристаллические пленки характеризуются дефицитом кадмия, гексагональной структурой с предпочтительной ориентацией вдоль направления (002), а размер кристаллитов варьируется от 10.1 до 10.3 нм.

SEM изображения показывают плотную структуру, относительно гладкую и свободную от пустот поверхность без отверстий и трещин; размер зерен составляет 124–132 нм. Среднеквадратичная шероховатость пленок CdS, определенная методом AFM, находится в пределах 9–13 нм, что указывает на компактность и однородность распределения зерен.

Спектры РРС выявили три пика, соответствующих оптической моде 1LO решеточных колебаний CdS и ее обертонам 2LO и 3LO. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок находилась в диапазоне 2.30–2.37 эВ, а их пропускание в видимом диапазоне составляло от 80 до 95%. Спектры ФЛ всех тонких пленок CdS, нанесенных на ПМ подложки, показали относительно узкий пик при 2.49 эВ (зеленая полоса излучения) и широкую полосу дефектной эмиссии с максимумом при 1.75 эВ (красная полоса). С удлинением времени осаждения увеличивается соотношение интенсивностей зеленого и красного пиков, что подтверждает улучшение кристалличности материала.

Основной вывод данной работы заключается в том, что метод CBD при относительно низкой температуре (62°C) позволяет выращивать на подложках из ПМ тонкие пленки CdS высокого кристаллического качества. Мы полагаем что эта недорогая технология открывает перспективы для нанесения тонких слоев на различные пластичные подложки, пригодные для использования в гибких солнечных элементах и оптоэлектронных приборах.

Работа поддержана Комитетом науки МОНКС Республики Армения (грант № 21 SC-BRFFR-1C003) и Белорусским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № T21APM-003).

ЛИТЕРАТУРА

1. **L. Jie, X. Gao, X. Cao, Sh. Wu, X. Long, Q. Ma, J. Su.** *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **176**, 108288 (2024).
2. **O. Vigil-Galán, F.A. Pulgarín, F. Cruz-Gandarilla, M. Courel, G. Villarreal-Ruiz, Y. Sanchez, D. Jimenez-Olarte, E. Saucedo.** *Materials and Design*, **99**, 254 (2016).
3. **J. Maricheva, S. Bereznev, R. Naidu, N. Maticiuc, V. Mikli, J. Kois.** *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **54**, 14 (2016).
4. **S. Hariech, J. Bougrida, M. Belmahi, G. Medjahdi, M.S. Aida, A.Zertal.** *Bull. Mater. Sci.*, **45**, 78 (2022).
5. **K. Abbas, A. Muhammad, R.F. Mehmood, M. Sher, J. Akhtar.** *Mater. Today*, **53**, 339 (2022).
6. **I.O. Oladeji, L. Chow, J.R. Liu, W.K. Chu, A.N.P. Bustamante, C. Fredricksen, A.F. Schult.** *Thin. Sol. Films*, **359**, 154 (2000).
7. **A.A.I. Lakmal, R.K.K.G.R.G. Kumarasinghe, V.A. Seneviratne, J-Y. Chen, J-M. Song, B.S. Dassanayake.** *Mater. Sci. Engin.: B*, **273**, 115406 (2021).
8. **S. Jassim, A.M. Abbas, M. Al-Shakban, L.M. Ahmed.** *Egypt. J. Chem.*, **64**, 2533 (2021).
9. **V.H. Martínez-Landeros, N. Hernandez-Como, G. Gutierrez-Heredia, M.A. Quevedo-Lopez, F.S. Aguirre-Tostado.** *Thin Solid Films*, **682**, 24 (2019).
10. **N.K. Das, J. Chakrabartty, S.F.U. Fahrads, A.K. Sen Gupta, E.M.K. Ikbali Ahamed, K.S. Rahman, A. Wafi, A.A. Alkahtani, M.A. Matin, N. Amin.** *Results in Physics*, **17**, 103132 (2020).
11. **N.R. Paudel, Ch. Xiao, Y. Yan.** *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **25**, 1991 (2014).
12. **M. Tsuji, T. Aramoto, H. Ohyama, T. Hibino, K. Omura.** *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 3902 (2000).
13. **M.G. Faraj, M.H. Eisa, M.Z. Pakhuruddin.** *Int. J. Electrochem. Sci.*, **14**, 10633 (2019).
14. **K. Rodríguez-Rosales, J.G. Quiñones-Galván, A. Guillén-Cervantes, E. Campos-González, J. Santos-Cruz, S.A. Mayén-Hernández, J.S. Arias-Ceron, M. de la L Olvera, O. Zelaya-Angel, L.A. Hernández-Hernández, G. Contreras-Puente, F. de Moure-Flores.** *Mater. Res. Express*, **4**, 075904 (2017).
15. **M. Ouafi, B. Jaber, L. Laanab.** *Superlattices and Microstructures*, **129**, 212 (2019).
16. **Y. Park, E.K. Kim, S. Lee, J. Lee.** *J. Nanosc. Nanotechn.*, **14**, 3880 (2014).
17. **X. Li, P. Li, Zh. Wu, D. Luo, H-Y. Yu, Zh-H. Lu.** *Mater. Rep. Lett.*, **1**, 100001 (2021).
18. **V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, A.V. Stanchik, K.P. Buskis, S.T. Pashayan, A.S. Tokmajyan, A.M. Musayelyan, S.G. Petrosyan.** *Optics and Spectroscopy*, **132**, 145 (2024).
19. **A. Ashok, G. Regmi, A. Romero-Núñez, M. Solis-López, S. Velumani, H. Castaneda.** *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31**, 74996 (2020).
20. **F. Rahman, J. Hossain, A.B. Md. Ismail.** *SN Appl. Sci.*, **2**, 1956 (2020).
21. **E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, L.M. Elewa, H.H. Soliman.** *J. Mater. Proces. Techn.*, **123**, 133 (2002).
22. **F. Lisco, P.M. Kaminski, A. Abbas, K. Bass, J.W. Bowers, G. Claudio, M. Losurdo, J.M. Walls.** *Thin Solid Films*, **582**, 323 (2015).
23. **D.M.C.U.Ch. Dissanayake, P. Samarasekara.** *J. Sci. Univ. Kelaniya*, **10**, 13 (2015).
24. **B.E. Warren.** *X-ray Diffraction*, New York: Dover Publications, 1990.

25. G.K. Williamson, R.E. Smallman. *Phil. Mag.*, **1**, 34 (1956).
26. S. Rasool, K. Saritha, K.T.R. Reddy, M.S. Tivanov, V.F. Gremenok, S.P. Zimin, A.S. Pipkova, L.A. Mazaletskiy, I.I. Amirov. *Mater. Res. Express*, **7**, 016431 (2020).
27. R.I. Chowdhury, M.A. Hossen, G. Mustafa, S.Hussain, S.N. Rahman, S.F.U. Farhad, K. Murata, T.Tambo, A.B.M.O. Islam. *Intern. J. Modern Phys.*, **24**, 5901 (2010).
28. K.P. Acharya, J.R. Skuza, R.A. Lukaszew, C. Liyanage, B. Ullrich. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 196221 (2007).
29. J. Trajić, M. Gilić, N. Romčević, M. Romčević, G. Stanišić, B. Hadžić, M.Petrovic, Y.S. Yahia. *Sci. Sinter.*, **47**, 145 (2015).
30. M.F. Saleem, H. Zhang, Y. Deng, D. Wang. *J. Raman Spectrosc.*, **48**, 224 (2016).
31. M.V.V. Prasad, K.Thyagarajan, B.R. Kumar. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **149**, 012051 (2016).
32. T.T.K. Chi, G. Gouadec, Ph. Colomban, G. Wang, L. Mazerolles, N.Q. Liem. *J. Raman Spectrosc.*, **42**, 1007 (2011).
33. R. Keshav, A. Rao, M.G. Mahesha. *Opt. Quant. Electron.*, **50**, 186 (2018).
34. A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, V. Sivasubramanian. *J. Raman Spectrosc.*, **38**, 604 (2007).
35. Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременок, К.П. Бускис, О.В. Королик, С.Т. Пашаян, А.С. Токмаджян, А.С. Мусаелян, С.Г. Петросян. *Журнал приклад. спектроск.*, **91**, 32 (2024).
36. J. Aguilar-Hernandez, J. Sastre-Hernandes, N. Ximello-Quiebras, R. Mendoza-Perez, O. Vigil-Galan, G. Contreras-Puente, M. Cardenas-Garcia. *Thin Sol. Films*, **511-512**, 143 (2006).
37. A.E. Abken, D.P. Halliday, K. Durose. *J. Appl. Phys.*, **105**, 064515 (2009).
38. A.V. Kovalenko, S.M. Vovk, Ye.G. Plakhtii. *J. Appl. Spectrosc.*, **88**, 357 (2021).

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԱՆՆԱՅԻՑ ՊՈԼԻԻՄԻԴԱՅԻՆ ՏԱԿԴԻՐԻ ՎՐԱ
ՁԵՎԱՎՈՐՎԱԾ CdS ԲԱՐԱԿԹԱՂԱՆԹՆԵՐ

Ս.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա.Ս. ՄՈՒՍԱՅԵԼՅԱՆ, Ա.Ս. ԹՈՔՄԱՋՅԱՆ,
Վ.Ֆ. ԳՐԵՄԵՆՈԿ, Օ.Վ. ԿՈՐՈԼԻԿ, Ա.Վ. ՍՏԱՆՉԻԿ, Կ.Բ. ԲՈՒՍԿԻՍ

Կադմիումի սուլֆիդի (CdS) բազմաբյուրեղական բարակ թաղանթները ձևավորվել են պոլիիմիդային (PI) պլաստիկ տակդիրների վրա քիմիական վաննայից նստեցման եղանակով՝ լուծույթի ֆիքսված ջերմաստիճանում (62±1)°C: Ներկայացվում են արդյունքներ, որոնք վերաբերում են նստեցման ժամանակի ազդեցությանը ստացված բարակ թաղանթների կառուցվածքային և օպտիկական հատկությունների վրա: Ռենտգենյան դիֆրակցիայի արդյունքները ցույց են տվել, որ թաղանթները հիմնականում բաղկացած են հեքսագոնային CdS ֆազայից, իսկ բյուրեղիկների չափը մոտ 10 նմ է, ինչը փոքր-ինչ նվազել է նստեցման ժամանակի հետ: Թաղանթների միջին քառակուսային անհարթությունները չափվել են ատոմային ուժային մանրադիտակի օգնությամբ: Տեսաձրող էլեկտրոնային միկրոգրաֆները ցույց են տալիս թաղանթների միատարր, կոմպակտ և հարթ մակերեսների առկայությունը: Ռամանյան ցրման չափումները բացահայտել են երեք հիմնական պիկերի առկայությունը, որոնք համապատասխանում են CdS-ի բյուրեղական ցանցի 1LO, 2LO և 3LO տատանողական մոդերին:

Ուլտրամանուշակագույն-տեսանելի տիրույթներում չափումները ցույց են տալիս, որ թաղանթներն օժտված են լույսի բարձր թափանցելիությամբ (~85%) և ոչ մեծ անդրադարձումով (4-7)%՝ (520–1000) նմ սպեկտրային տիրույթում: Բաղադրության փոփոխության պատճառով CdS թաղանթների օպտիկական արգելցած գոտու լայնությունը փոփոխվում է նստեցման ժամանակի մեծացման հետ, և այն գտնվում է 2.30–2.37 eV միջակայքում: Սենյակային ջերմաստիճանում չափված թաղանթների ֆոտոլյումինեսցենսային սպեկտրները բացահայտում են լույսի ճառագայթման երկու հիմնական տիրույթներ, որոնց մաքսիմումները տեղակայված են 500 նմ (2.49 էՎ) և 708 նմ (1.75 էՎ) վրա, և որոնք, համապատասխանաբար, կարող են վերագրվել ազատ լիցքակիրների և/կամ էքսիտոնների վերամիավորմանը, կամ էլեկտրոնների այլ ճառագայթային անցումներին, որոնք իրենց մեջ ներառում են դոնորային և ակցեպտորային տիպի մակարդակները: Արդյունքները ցույց են տալիս, որ քիմիական վանայից PI տակդիրների վրա համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում CdS-ի բարակ թաղանթների նստեցումը՝ առանց հետաձային որևէ մշակման անհրաժեշտության, կարող է հանգեցնել թաղանթների ֆիզիկական հատկու-թյունների բարելավմանը և ճանապարհ հարթել նման CdS-ի բարակ թաղանթները ձկուն օպտոէլեկտրոնային սարքերում ինտեգրելու համար:

THIN FILMS OF CdS FORMED ON A POLYIMIDE SUBSTRATE BY CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD

S.G. PETROSYAN, A.S. MUSAYELYAN, A.S. TOKMAJYAN,
V.F. GREMENOK, O.V. KOROLIK, A.V. STANCHIK, K.P. BUSKIS

Polycrystalline cadmium sulfide (CdS) thin films were deposited onto polyimide (PI) plastic substrates using the chemical bath deposition technique at a fixed solution temperature of $(62 \pm 1)^\circ\text{C}$. The study of the effect of deposition time on the structural and optical properties of as deposited thin films was carried out. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that the films primarily consist of the hexagonal CdS phase, and the crystallite size was about 10nm and slightly decreased with deposition time. The root mean square roughness of the films was measured by atomic force microscopy. Scanning electron micrographs show homogeneous, compact and smooth surface of films. The Raman measurements revealed three main peaks corresponding to the 1LO, 2LO, and 3LO modes of CdS. The optical analyses based on the UV–Visible measurements reveal the highest transmittance (~85%) and low reflectance (4–7)% in the spectral range of (520–1000) nm. Due to the change in the stoichiometry of the CdS films, the optical band gap varied within the range of 2.30–2.37 eV with increasing deposition time. The room temperature photoluminescence spectrum of films shows two emission peaks located at 500 nm (2.49 eV) and 708 nm (1.75 eV), which may be attributed, respectively, to the free carrier recombination, excitonic or radiative transitions involving donor and acceptor type levels. The results demonstrate that the deposition of CdS from chemical bath on PI substrates at the low temperature without need any post-deposition treatment can result in improved physical properties of the films and paves the way to integrate CdS thin films in flexible optoelectronic devices.