SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК 621.315.592

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ ШАРІВ СЕНСОРНОЇ СТРУКТУРИ $CdS\text{-}Cu_xS$

В. А. Борщак, В. А. Сминтина, Є. В. Бритавський

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна, email: borschak_va@mail.ru

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ ШАРІВ СЕНСОРНОЇ СТРУКТУРИ $CdS\text{-}Cu_xS$

В. А. Борщак, В. А. Сминтина, Є. В. Бритавський

Анотація. Проведено комплекс досліджень, направлених на з'ясування відхилень від стехіометрії сполуки Cu_xS при її формуванні та з подальшим плином часу для встановлення особливостей зміни хімічного складу компонентів гетеропереходу. Враховуючи, що питання про зв'язок ступеню та розподілу стехіометрії в шарі сульфіду міді з оптоелектричними властивостями гетероструктури є відкритим, інформативним та надзвичайно важливим для практичного впровадження розробленого сенсору, для великої вибірки зразків були проведені електрохімічний аналіз та дослідження методом рентгенівської дифрактометрії.

Ключові слова: неідеальний гетероперехід, сенсор зображень, фазовий склад, рентгеноструктурний аналіз

INVESTIGATION OF COMPONENT COMPOSITION OF $CdS\text{-}Cu_xS$ SENSORIC LAYERS

V. A. Borschak, V. A. Smyntyna, Ie. V. Brytavskyi

Abstract. A set of studies aimed at clarifying the deviation from the stoichiometry of Cu_xS compound during the formation and followed over time to establish the characteristics of changes in the chemical composition of the heterojunction components were carried out. The question of relationship between optoelectrical properties of heterostructures and distribution of stoichiometry in the layer of copper sulfide is open, informative and very important for the practical implementation of the developed sensor. Electrochemical analysis and study by X-ray diffraction for large samples set were conducted.

Keywords: nonideal heterojunction, image sensor, phase composition, XRD

© В. А. Борщак, В. А. Сминтина, Є. В. Бритавський, 2014

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СЛОЕВ СЕНСОРНОЙ СТРУКТУРЫ CdS-Cu_xS

В. А. Борщак, В. А. Смынтына, Е. В. Бритавский

Аннотация. Проведен комплекс исследований, направленных на выяснение отклонений от стехиометрии соединения Cu_xS при формировании и с последующим течением времени для установления особенностей изменения химического состава компонентов гетероперехода. Учитывая, что вопрос о связи степени и распределения стехиометрии в слое сульфида меди с оптоелектрическими свойствами гетероструктуры является открытым, информативным и чрезвычайно важным для практического внедрения разработанного сенсора, для большой выборки образцов были проведены электрохимический анализ и исследования методом рентгеновской дифрактометрии.

Ключевые слова: неидеальный гетеропереход, сенсор изображений, фазовый состав, рентгеноструктурный анализ

Вступ

Розвиток технологій синтезу тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів зумовив широкий діапазон застосування їх механічних та оптико-електричних властивостей у галузі приладової електроніки, тому подальше вивчення таких активно уживаних у технологічному аспекті напівпровідників має велике значення. Зокрема серед цих сполук приваблює інтерес для моделювання властивостей та розробки різноманітних прикладних застосувань гетероструктура на основі сульфіду кадмію (CdS) та сульфіду міді (Cu_2S), яка може служити в якості основного матеріалу фотоприймачів, для використання в оптичних комунікаційних приладах, особливо в ІЧ-області спектра. Крім того, відмічені деякі перспективи застосування зазначених неідеальних гетероструктур в пристроях фіксації рентгенівських зображень [1]. Ще одна область застосування матеріалу CdS-Cu_2S розвивається в напрямку розробки нових газохімічних датчиків [2]. Описуються головні переваги прототипів даних датчиків: селективна чутливість до виявлення газу і режими роботи при низьких температурах.

При цьому одною з характерних особливостей фоточутливих гетероструктур на основі CdS-Cu_2S є нестабільність їх фотоелектричних параметрів під час експлуатації. З часом спостерігається зменшення напруги холостого ходу та струму короткого замикання, тобто сигнал сенсору при однаковому рівні фотозбудження зменшується в процесі експлуатації. Отже, має місце деградація з часом гетеропереходу як фотоелектричного перетворювача, яка може бути пов’язана зі зміною як структури елементу, так і властивостей плівок-компонентів переходу. Саме це негативне явище стає перешкодою та проблемою при можливому використанні даних гетероструктур для практичних застосувань у сенсориці. При цьому жодна з технологій, що використовуються, не призводить до отримання фотоелементів, звільнених (без залучення спеціальних засобів захисту) від деградації.

Експериментально виявлено [3-5], що хімічні методи отримання сульфіду міді, які базуються на реакції заміщення на поверхні сульфіду кадмію призводять до формування нестехіометричної сполуки Cu_xS. В залежності від умов проведення реакції величина x може змінюватися від 1 до 2. Відомо, що при кімнатній температурі існують кілька стабільних фаз сульфіду міді: халькоцит – Cu_2S; дьюрліт – $Cu_{1.96}S$; дігенит – $Cu_{1.8}S$; аніліт – $Cu_{1.75}S$; ковеліт – CuS. Зазвичай, різні фази утворюють між собою твердий розчин. Кожна з фаз може мати відхилення від стехіометрії, котре

стає причиною зміни таких фізичних властивостей, як параметри кристалічної ґратки, оптичні та електричні сталі [4]. Ці зміни властивостей можуть бути використані для визначення складу об'ємних зразків та для варіації властивостей сенсорів на основі гетероструктури CdS-Cu_xS [6]. У випадку тонких плівок та малої кількості досліджуваного матеріалу використання прямих технік хімічного аналізу є дуже ускладненим.

Використанні методики дослідження

1. Електрохімічний аналіз

Для вивчення фазового складу поверхневого шару сульфіду міді тонкоплівкових зразків був використаний електрохімічний метод відновлення Cu_xS – Cu_2S – Cu [7].

В якості індиферентного електроліту використовувався водний розчин ацетату натрію 0,1 М (pH 8.8). Стала температура та однорідність концентрації електроліту по всьому об'єму електролітичної комірки забезпечувалися неперервним перемішуванням розчину магнітною мішалкою. Використана вимірювальна комірка являла собою еталонний електрод $S^{(II)}/Cu_xS/Pt$, де $S^{(II)}$ – сірка (у ступені окиснення – II), дисоційована у водному розчині нейтрального електроліту, та в залежності від pH може бути присутньою у формі H_2S, HS^- чи S^{2-}. Для відновлення до халькоциту (x=2) фаз із меншими значеннями x через комірку пропускався електричний струм. При цьому на границі Cu_xS/водний розчин відбувається реакція:

$$Cu_xS + (2-x)e^- \Rightarrow \frac{x}{2}Cu_2S + \frac{2-x}{2}S^{(-II)} . \quad (1)$$

Після закінчення цього енергетично більш вигідного процесу починається друга стадія – відновлення халькоциту в мідь:

$$\frac{x}{2}Cu_2S + xe^- \Rightarrow Cu + \frac{x}{2}S^{(-II)} . \quad (2)$$

Якщо кількість заряду, необхідна для проведення цих двох стадій відновлення, відповідно дорівнює q_1 та q_2, тоді величина відхилення від стехіометрії складу δ буде визначатися виразом:

$$2 - x = \delta = \frac{2q_1}{q_1 + q_2} . \quad (3)$$

Хід протікання заряду може бути спостереженим за допомогою вимірювання потенціалу електродів системи. Якщо t_1, t_2 – відповідно проміжки часу протікання першої та другої стадії реакції відновлення у гальваностатичному режимі, то відхилення від стехіометрії можна визначити з експериментальних кривих за формулою [7]:

$$2 - x = \delta = \frac{2t_1}{t_1 + t_2} . \quad (4)$$

Основуючись на законі Фарадею для електролізу та використовуючи отримані криві електрохімічного розкладу, можна отримати формулу для оцінки товщини шару Cu_xS [7]:

$$h_{Cu_xS} = 2.84 \cdot 10^{-4} \frac{It_2}{S} , \quad (5)$$

де I– сила струму; t_2 – час тривання другої стадії; S– площа зразку. Оцінка товщини шару Cu_xS для виготовлених зразків дала результати в діапазоні 1–2.2 мкм.

2. Дифрактометричний аналіз

Використання вищезазначеного електрохімічного аналізу для прояснення механізмів зміни з часом стехіометрії шару Cu_xS виявилося фактично безрезультатним через присутність у досліджуваних шарах одночасно цілого ряду фаз з різними концентраціями Cu. То ж для зразків, які зазнали деградації, спричиненої зміною хімічного складу шару сульфіду міді, у протіканні реакції електрохімічного відновлення беруть участь одразу всі фази і відокремити сходинки потенціалу відновлення, обумовлені тою чи іншою фазою, практично неможливо, бо вони накладаються на початковій ділянці відновлення.

Тому для отримання додаткової інформації щодо зміни стехіометрії та розподілу фазового складу шару Cu_xS досліджуваної сенсорної структури при її деградації у часі була використана методика фазового дифрактометричного аналізу [8]. При цьому був задіяний рентгенівський дифрактометр D8 Advance (Bruker

AXS) з лінією випромінювання Cu K_α (довжина хвилі λ = 1.54183 Å, робочий потенціал на катоді U_a = 40 kV, катодний струм I_a = 40 mA).

Були використані режими геометрично симетричного сканування (Q/2Q) та сканування з ковзаючим променем падіння (GIXRD). В останньому випадку кут падіння Q фіксувався на значенні 0.5°. Дифрактограми вимірювалися в 2Q діапазоні від 20 до 80° в режимі покрокового сканування: розмір кроку (D2Q) 0.04°, час фіксації сигналу 5 сек. Обробка та аналіз дифракційних спектрів проводився за допомогою програмного забезпечення Bruker-AXS EVA (11.0.0.3), для моделювання спектрограм та подальшого визначення параметрів досліджених шарів використовувалася програма Bruker-AXS TOPAS 3.0. Особливості компонентного складу вивчалися з використанням патернів бази даних Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [8].

Для відокремлення дифракційних піків, обумовлених різними шарами присутніх у зразку сполук, тобто контактного шару SnO_2, базової області CdS та верхньої плівки Cu_xS, а в окремих випадках – верхнього контактного шару Cu чи Au, дифрактометричні сканування проводилися окремо для зразків тільки з шаром сульфіду кадмію, для зразків з попередньо напиленим на підкладку шаром SnO_2 і для зразків зі сформованим шаром сульфіду міді.

Отримані результати та їх обговорення

На рис. 1 наведена гістограма, що характеризує склад щойно отриманих шарів сульфіду міді. Видно, що при формуванні шару Cu_xS в твердій фазі з відпалюванням у вакуумі забезпечується високий ступінь стехіометрії складу. Максимальна кількість зразків мала склад з x = 1.987, при цьому зразки укладалися в досить вузький інтервал значень $1.96 < x < 1.991$.

Проведені дослідження показали, що виготовлені шари Cu_xS можна приводити до строго стехіометричного складу шляхом електрохімічного відновлення вихідних шарів (реакція 1). Таким чином, проведені дослідження стехіометрії складу щойно виготовлених шарів Cu_xS показали, що використана технологія формування гетеропереходу дозволяє отримувати плівки сульфіду міді з високим ступенем стехіометрії.

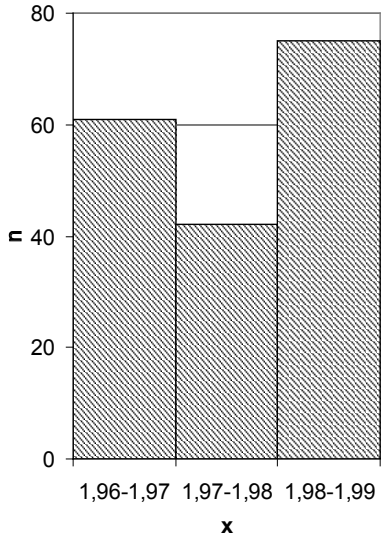

Рис. 1. Гістограма встановленого електрохімічним методом розподілу хімічного складу шару сульфіду міді у зразках щойно виготовлених за методом вакуумного термічного випаровування, n – кількість досліджених зразків x – діапазон значень параметру вмісту міді у сполуці Cu_xS.

Рентгенометричні дослідження зразків базового шару CdS на скляній підкладці з попередньо напиленим шаром оксиду олова дозволили виділити чітко виражені дифракційні піки, відповідні до вказаних сполук. Для спектру по сульфіду кадмію найбільш відповідним виявився JCPDS-файл 41-1049 відповідний гексагональній ґратці CdS зі значеннями сталих a=4.14092 Å, c=6.7198 Å (рис. 2). Відповідно до даних порівняльного шаблону JCPDS 41-1049, чіткі піки віддзеркалень спостерігалися для кристалографічних площин з наступними індексами: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (004), (203), (114), (105).

Під час вивчення зразків зі сформованим гетеропереходом виявлений розподіл нестехіометричних фаз в шарі сульфіду міді, характерний для зразків певного віку. У даній серії дослідів використовувалися сенсорні зразки, отримані за методом ВТВ при однакових технологічних параметрах. Для встановлення особливостей фазового складу плівок Cu_xS вивчалися нові щойно виготовлені зразки, що не зазнавали впливу інтенсивного освітлення та оточуючого середовища, та старі зразки з

попередніх партій віком до 5 років, що повноцінно використовувалися як сенсорні елементи, то ж піддавалися тривалій фотоекспозиції, проходженню струму та впливу атмосфери. Таким чином уможливлювалося порівняння отриманих дифрактограм та визначення змін у хімічному складі світлопоглинаючого шару сульфіду кадмію з протіканням часу.

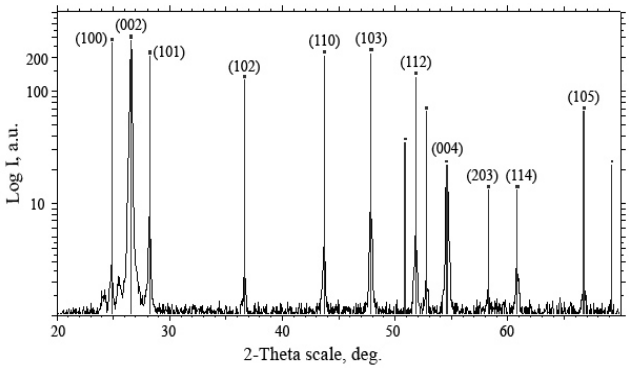

Рис. 2. Дифракційні піки для шару CdS на скляній підкладці, отриманого методом електрогідродинамічного розпилення. Відмічені положення піків для гексагонального CdS та відповідні їм кристалографічні індекси за даними порівняльного файлу JCPDS 41-1049.

В процесі аналізу на кожну з отриманих дифрактограм накладалися шаблони з бази каталогу JCPDS, відповідні до потенційно наявних сполук та фіксувалися збіжності у положеннях експериментальних дифракційних піків з даними каталогу [8]. Використані порівняльні файли відносилися до сполук сірки, міді, кисню, хлору (міг частково залишатися у шарі при неповному протіканні реакції заміщення), кисню (можливе окиснення сульфіду міді киснем атмосфери): JCPDS 33-490 (Cu_2S), JCPDS 29-0578 ($Cu_{1.96}S$), JCPDS 34-0660 ($Cu_{31}S_{16}$), JCPDS 30-0502 ($Cu_{1.92}S$), JCPDS 41-0959 ($Cu_{1.81}S$), JCPDS 23-0958 (Cu_7S_4), JCPDS 06-0464 (CuS), JCPDS 44-4750 (CuCl), JCPDS 36-5511 (Cu_2O). Приклад типового виду розподілу відносних інтенсивностей дифракційних піків від куту дифракції, отриманий в ході сканування щойно виготовленого та старого зразків CdS-Cu_xS, представлений на рис. 3, де також відмічені положення піків для сполук гексагонального CdS та різноманітних фаз Cu_xS.

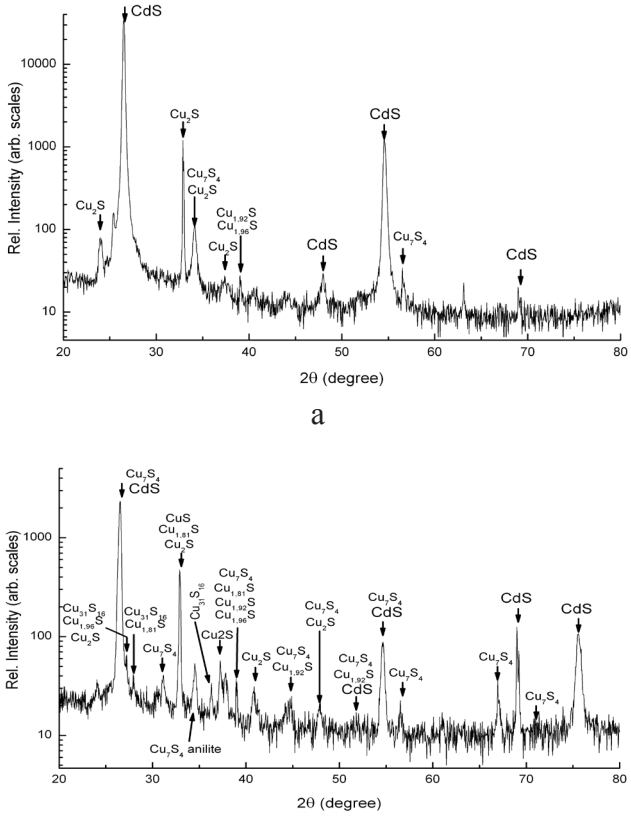

Рис. 3. Рентгенограма, отримана для щойно виготовленого зразку ГП (а) та зразку ГП віком 3 роки (б), з промаркерованими піками, що відповідають вказаним сполукам. Положення піків взяте з каталогу JCPDS.

Таким чином, був проведений порівняльний аналіз отриманих дифрактограм на предмет ідентифікації присутніх сполук у зразках різного віку. У нових зразках були детектована можлива присутність наступних фаз сульфіду міді: Cu_2S, $Cu_{1.96}S$, $Cu_{1.92}S$, Cu_7S_4. Для старих зразків спостерігався більш широкий спектр дифракційних піків, що відповідали таким фазам: Cu_2S, $Cu_{1.96}S$, $Cu_{31}S_{16}$, $Cu_{1.92}S$, $Cu_{1.81}S$, Cu_7S_4, CuS. Піків, відповідних до сполук CuCl та Cu_2O, не виявлено.

Після підрахунку усіх відповідних піків була отримана порівняльна таблиця 1, де вказана кількість піків кожної з фаз Cu_xS для нового зразку та зразку віком 3 роки. Наочна відмінність у складі нових та старих сенсорних елементів. Це свідчить про наявність процесу поступової зміни фазового складу в шарі сульфіду міді, а відтак і ймовірного відтоку міді зі складу сполуки Cu_xS з часом. Саме цей процес

може відповідати за зміну стехіометричного складу шару Cu_2S гетеропереходу CdS-Cu_2S.

Відомо [9], що атоми міді в кристалічній ґратці CdS мають властивість утворювати акцепторні центри, що можуть компенсувати донорні домішки, що початково присутні в базовому шарі. Також вказаний процес дифузії міді вздовж границь мікрокристалічних зерен може спричиняти ефект шунтування базової області. Відмітимо, що в досліджуваних гетероструктурах достовірно спостерігається зміна стехіометричного складу світлопоглинаючого шару сульфіду міді з появою ряду фаз Cu_xS. Наявними для цього процесу шляхами є: окиснення Cu_2S до Cu_2O киснем повітря, електричне розкладення Cu_2S з виділенням вільних атомів міді та дифузія міді з ґратки Cu_2S у кристалічну ґратку CdS у вигляді міжвузельних атомів та утворення комплексів.

Таблиця. 1

Спостережені дифракційні піки фаз Cu_xS та їх кількість у зразках

Фаза Cu_xS	Новий зразок	Старий зразок
моноклінний Cu_2S (chalcocite)	4	5
тетрагональний $Cu_{1.96}S$	1	2
моноклінний $Cu_{31}S_{16}$ (djurleite)	0	3
гексагональний $Cu_{1.92}S$	1	3
тетрагональний $Cu_{1.81}S$	2	3
гексагональний Cu_9S_5 (digenite)	0	0
моноклінний Cu_7S_4 (roxbyite)	1	10
орторомбічний Cu_7S_4 (anilite)	0	1
гексагональний CuS (covellite).	0	1

Висновки

Використана методика дифрактометричних досліджень дозволила достовірно встановити наявність ряду нестехіометричних фаз у шарі сульфіду міді та зробити порівняльний аналіз розподілу цих фаз для зразків різного віку та різного ступеню деградації. Продемонстровано, що використані у даній роботі методики аналізу фазового складу шарів сульфіду міді дають однозначну характеризацію ступеню деградації з часом сенсорних зразків, зумовленої дифузією атомів міді з шару Cu_xS до базового шару CdS.

Список використаної літератури

[1] V.A. Smyntyna. Sensor based on a non-ideal heterojunction to indicate X-ray images / V.A. Smyntyna, V.A. Borschak, M.I. Kutalova, N.P. Zatovskaya, A.P. Balaban // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2004. – V. 7. - N 2. - P. 222-223.

[2] A. Galdikas. Room-temperature-functioning ammonia sensor based on solid-state Cu_xS films / A. Galdikas, A. Mironas, V. Strazdiene, A. Setkus, I. Ancutiene, V. Janickis // Sensors and Actuators. – 2000. - B 67. – P. 76–83.

[3] B. Lepley. Copper diffusion and photovoltaic mechanisms at Cu-CdS contact / B. Lepley, P.H. Nguyen, C. Boutrit and S. Ravelet // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1979. – V. 12. – P. 1917-1928

[4] K. Moitra. Degradation of the performance of Cu_2S/CdS solar cells due to a two-way solid state diffusion process / K. Moitra, S. Deb // Solar Cells. – 1983. – no. 9. - P. 215-228.

[5] H.C. Hsieh. The effect of Cu diffusion in CuS/CdS heterojunction solar cells / H.C. Hsieh // J. Appl. Phys. – 1982. - v. 53. - P. 1727-1733.

[6] V. A. Borschak. Dependence of Conductivity of an Illuminated Nonideal Heterojunction on External Bias / V. A. Borschak, V. A. Smyntyna, E. V. Brytavskyi, A. P. Balaban, and N. P. Zatovskaya // Semiconductors. – 2011. - V. 45, no. 7. - P. 894–899.

[7] E. Castel. Determination electrochimique de la composition des couches minoes de sulfure de cuivre non stoechidrétrique / E. Castel and J . Vedel // Analysis. – 1975. – V. 3, No 9. – P. 487-490.

[8] В.И. Пунегов. Динамическая дифракция в слоисто-неоднородных системах / В.И. Пунегов // Письма в ЖТФ. – 1994. – Т. 20, в. 2. – С. 25-29

[9] Katsuhito Shima. Diffusion of Copper in Cadmium Sulfide Single Crystals / Katsuhito Shima // Jpn. J. Appl. Phys. – 1976. – V. 15. – P. 195-197

Стаття надійшла до редакції 07.07.2014