

# STRUCTURAL FEATURES OF $ZnO_xS_{1-x}$ NANOSTRUCTURED FILMS

Berestok T.O., Opanasyuk A.S., Opanasyuk N.M.  
Sumy State University  
2, Rymsky-Korsakov St, Sumy  
40000, Ukraine

Ph.: (0542) 334058, e-mail: taisia.berestok@ukr.net

**Abstract** — In this paper,  $ZnO_xS_{1-x}$  nanostructured flayers were obtained by chemical bath deposition from solutions of zinc acetate, ammonia and thiourea. Structural features of  $ZnO_xS_{1-x}$  films were studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. It is found the effect of condensation time on the elemental and phase composition of the thin layers, as well as their structural characteristics, such as lattice constants and growth texture.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК $ZnO_xS_{1-x}$

Бересток Т. А., Опанасюк А. С., Опанасюк Н. М.  
Сумский государственный университет  
ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40000, Украина  
тел.: (0542) 33-40-58, e-mail: taisia.berestok@ukr.net

**Аннотация** — В работе методом химического осаждения из растворов ацетата цинка, тиамочевины и аммиака получены наноструктурированные слои твердых растворов  $ZnO_xS_{1-x}$ . Структурные особенности пленок  $ZnO_xS_{1-x}$  исследованы методами растровой микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. В результате установлено влияние времени осаждения на элементный и фазовый состав тонких слоев, а также их структурные характеристики, такие как период решетки и качество текстуры.

### I. Введение

Твердые растворы  $ZnO_xS_{1-x}$  привлекают особый интерес исследователей в связи с возможностью контролируемого изменения ширины запрещенной зоны материала в широком интервале от 3,37 эВ (ZnO) до 3,68 эВ (ZnS). Это позволяет создавать эффективные фотодетекторы ультрафиолетового диапазона, сенсоры, устройства электролюминесценции и т.п. [1]. Использование буферных слоев  $ZnO_xS_{1-x}$  вместо ZnO может повысить эффективность преобразования тонкопленочных солнечных элементов на основе CdTe, Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> [2].

Существует большое количество различных методов получения твердых растворов  $ZnO_xS_{1-x}$  [3,4]. Однако, химическое осаждения из водного раствора является наиболее перспективным из них за счет простоты, экономичности и возможности получения конденсатов с контролируемыми структурными свойствами – сплошных пленок, нанонитей и наноточек [5-6].

### II. Техника эксперимента

Осаждение слоев твердых растворов  $ZnO_xS_{1-x}$  осуществлялось химическим методом из водного раствора ацетата цинка, тиамочевины и аммиака на предварительно очищенные стеклянные подложки с подслоем FTO (SnO<sub>2</sub>:F). Температура раствора прекурсоров составляла 90 °С. Продолжительность нанесения слоев варьировалась от 30 до 120 минут. В ряде случаев после получения проводился отжиг синтезированных слоев при  $T = 450$  °С.

Морфология поверхности образцов изучалась с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss Auriga Cross Beam. Химический состав пленок определялся методом энергодисперсионного анализа (EDAX). Структурные исследования слоев были выполнены на автоматизированном рентгенодифрактометре Bruker D8 Advance в Ni-фильтрованном  $K_{\alpha}$  излучении медного анода.

### II. Результаты исследований и их интерпретация

Снимки поверхности полученных конденсатов  $ZnO_xS_{1-x}$  до и после отжига представлены на рис 1.

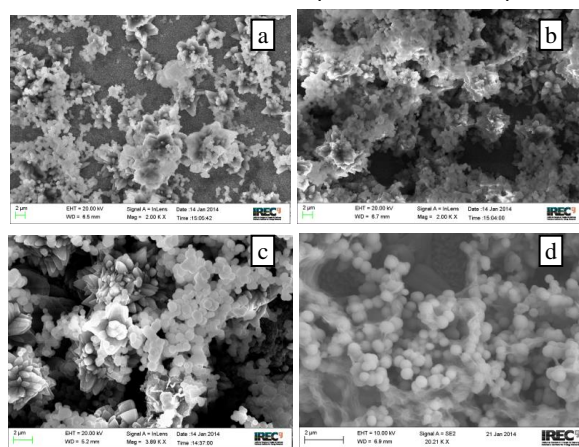


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности свежесоздаваемых конденсатов при продолжительности получения  $\tau$ , мин: 30 (а); 60 (б); 120 (с) и слоев после отжига 60 мин (д)

Fig. 1. SEM images of fresh-deposited  $ZnO_xS_{1-x}$  condensates at different duration  $\tau$ , min: 30 (a); 60 (b); 120 (c) and films after annealing 60 min (d)

Как видно из рисунка при длительности осаждения 30 мин (Рис. 1 а) на подложке происходит формирования островков твердого раствора, увеличение длительности осаждения до 60 мин (Рис. 1 б) приводит к зарастиванию промежутков между ними, и при 120 мин к формированию высокопористых лабиринтных структур (Рис. 1 с). Отжиг синтезированных конденсатов (Рис. 1 д) при  $T = 450$  °С приводит к сращиванию наноточек с диаметром 0,5-0,7 мкм в гроздь. Фазовый анализ показал (рис.2), что на дифрактограммах от полученных образцов доминируют

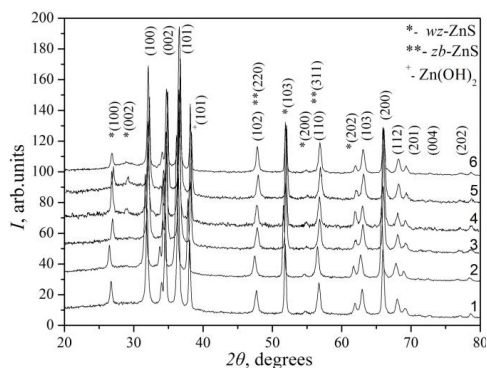


Рис. 2. Диффрактограммы от наноструктурированных пленок  $ZnO_xS_{1-x}$ , полученных при различной продолжительности осаждения.

Fig. 2. XRD patterns of  $ZnO_xS_{1-x}$  nanostructured films, obtained at different deposition time

линии на углах  $31,85^{\circ}$ ,  $36,35^{\circ}$ ,  $66,55^{\circ}$ , которые смещены относительно положения отражений от плоскостей (100), (101), (200) гексагональной фазы оксида цинка. Это свидетельствует о формировании твердого раствора  $ZnO_xS_{1-x}$  гексагональной модификации. Кроме того, на диффрактограммах присутствуют достаточно интенсивные линии соответствующие отражениям от плоскостей (100), (002), (103) вюрцитной фазы сульфида цинка.

Также на диффрактограммах был зарегистрирован пик от посторонней фазы  $Zn(OH)_2$ , что может быть результатом встраивания в процессе химической реакции в кристаллическую решетку конденсата атомов прекурсоров.

В таблице 1 представлены результаты определения элементного состава слоев. Как видно из таблицы, по мере увеличения длительности осаждения концентрация серы в образцах увеличивается. К аналогичному эффекту приводит отжиг образцов.

Таблица 1 – Элементный состав синтезированных слоев  $ZnO_xS_{1-x}$  при разной длительности осаждения до и после отжига.

Table 1 – Elemental composition of synthesized condensates  $ZnO_xS_{1-x}$  used different deposition time before and after annealing

|                  | $\tau, min$      |       |       |                 |
|------------------|------------------|-------|-------|-----------------|
|                  | Before annealing |       |       | After annealing |
| Concentration    | 30               | 60    | 120   | 60              |
| $C_O, at. \%$    | 61,35            | 58,25 | 22,79 | 41,10           |
| $C_S, at. \%$    | 9,86             | 12,26 | 14,06 | 20,66           |
| $C_{Zn}, at. \%$ | 28,79            | 29,49 | 63,15 | 38,24           |

Расчет полюсной плотности от слоев твердых растворов показал, что конденсаты имеют слабо выраженную аксиальную текстуру роста [200]. Данная текстура является не типичной для пленок оксида цинка, где в основном наблюдается текстура роста [002] [7]. Качество текстуры роста конденсатов зависело от продолжительности их осаждения.

На рис. 3 представлены зависимости значений постоянных решетки материала от продолжительности осаждения пленок. Пунктирной линией на рисунке отмечены справочные данные для оксида цинка [8]. Как видно из рисунка, значения периода решетки слоев большой толщины ( $\tau = 60-120$  мин)

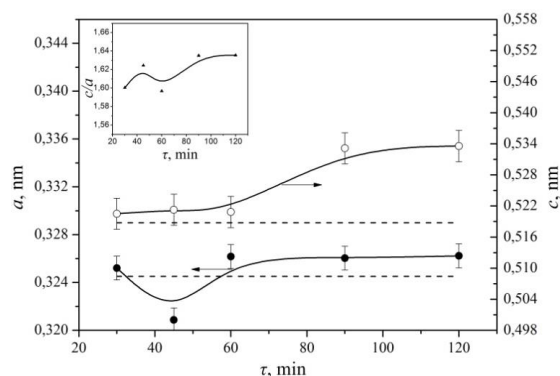


Рис. 3. Зависимость значений постоянных решетки  $a$ ,  $c$  и их отношения  $c/a$  (вставка) от времени осаждения слоев.

Fig. 3. Dependencies of lattice parameters,  $a$ ,  $c$  and their ratio  $c/a$ , on the deposition time

превышают значения приведенные в справочнике, что очевидно обусловлено присутствием в пленках  $ZnO$  атомов серы.

### III. Заключение

В результате исследований была установлена зависимость элементного состава и структурных свойств слоев твердых растворов  $ZnO_xS_{1-x}$ , полученных методом химического осаждения из раствора, от времени осаждения. Показано, что конденсаты имеют гексагональную структуру с постоянными решетки,  $a=0,32486$  нм,  $c=0,52086$ ,  $c/a=1,603$ , и текстурой роста [200], качество которой зависит от длительности осаждения и элементного состава конденсатов.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Украины (№ 0113U000131 и 0112U000772).

### IV. References

- [1] Bhargava R.N., Haranath D., Mehta A. Bandgap Engineering and Doping of ZnO and  $ZnO_xS_{1-x}$ . Nanocrystals Journal of the Korean Physical Society, 2008, vol. 53, No. 5, pp. 2847-2851.
- [2] Fan X.F., Shen Z.X., Lu Y.M., Kuo J.L. A theoretical study of thermal stability and electronic properties of wurtzite and zincblende  $ZnO_xS_{1-x}$ . New Journal of Physics, 2009, vol. 11, pp. 093008.
- [3] Yoo Y.Z., Jin Zh.W., Chikyow T.S doping in ZnO film by supplying ZnS species with pulsed-laser-deposition method. Appl. Phys. Lett., 2002, vol. 81, No. 20, pp.3798-3800.
- [4] He Y., Zhang L., Wang L., Li M., Shang X., Liu X., Lu Y., Meyer B. Solubility limits and phase structures in epitaxial  $ZnO_xS_{1-x}$  alloy films grown by pulsed laser deposition. Journal of Alloys and Compounds, 2012, vol. 534, pp. 81–85.
- [5] Berestok T.O., Kurbatov D.I., Opanasyuk A.S., Opanasyuk N.M., Kuznetsov V.M., 2013 22<sup>nd</sup> Int. Crimean Conf "Microwave and Telecommunication Technology"(CriMiCo'2012), Sevastopol, 2012, pp. 693-694.
- [6] Opanasyuk A.S., Berestok T.O., Fochuk P.M., Bolotnikov A.E., James R.B. Structural and sub-structural features of chemically deposited Zinc-oxide thin films. Proc. of SPIE, 2013, vol. 8823, pp.88230Q-1-6.
- [7] Berestok, T.O., Kurbatov, D.I., Opanasyuk, N.M., Pogrebnjak, A.D., Manzhos, O.P., Danilchenko, S.M. Structural properties of ZnO thin films obtained by chemical bath deposition technique. Journal of Nano- and Electron Physics, 2013, vol. 5, № 1, pp. 01001-01004.
- [8] Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards), Published by the International Centre for diffraction data, 432 (1997). JCPDS# 79-0205.

*Structural features of ZnOxS1- nanostructured films [Text] / T.O. Berestok, A.S. Opanasyuk, N.M. Opanasyuk // 23rd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology», (CriMiCo-2014), Sevastopol', 7-13 September. - Sevastopol, 2014. - P. 777-778.*