




А. Омарова<sup>1</sup> , А.Л. Козловский<sup>1,2\*</sup> , И.Е. Кенжина<sup>1,2</sup> ,  
К.К. Кадыржанов<sup>1</sup> , Е.Ю. Канюков<sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Казахстан, г. Нур-Султан,

\*e-mail: artem88sddt@mail.ru

<sup>2</sup>Институт ядерной физики МЭ РК, Казахстан, г. Алматы

<sup>3</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Беларусь, г. Минск

## ВЛИЯНИЕ РАЗНОСТИ ПРИКЛАДЫВАЕМЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ CoCdSe ТОНКИХ ПЛЕНОК

Одними из перспективных материалов на сегодняшний день в области полупроводников являются структуры на основе кадмия, селена, теллура и их соединений, имеющих один структурный тип  $A^IVB^VI$ , интерес к которым обусловлен возможностью их применения в различных фотоэлектронных устройствах, солнечных элементах, светодиодах, катализаторах и т.д. Данная работа посвящена изучению свойств тонких пленок на основе CoCdSe. В качестве метода синтеза использовался метод электрохимического осаждения, который позволяет с высокой точностью получать тонкие пленки с заданными параметрами. Получены результаты влияния разности прикладываемых потенциалов на структурные особенности CoCdSe тонких пленок. В качестве подложек для получения тонких пленок использовались полимерные пленки полиэтилентерефталата, обладающие хорошими адгезионными свойствами, позволяющими получать равномерные по высоте и составу тонкие пленки. Установлено, что изменение разности прикладываемых потенциалов приводит не только к изменению толщины тонких пленок при заданном временном интервале синтеза, но и изменять стехиометрический и фазовый состав тонких пленок. С применением метода рентгенофазового состава установлено, что увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к увеличению фазы CoSe, а также структурным упорядочениям и снижению дислокационной плотности дефектов в пленках.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, допирование, структурные характеристики. электрохимический синтез, полупроводники.

A. Omarova<sup>1</sup>, A.L. Kozlovskiy<sup>1,2\*</sup>, I.E. Kenzhina<sup>1,2</sup>,  
K.K. Kadyrzhhanov<sup>1</sup>, E.Yu. Kanyukov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Nur-Sultan, \*e-mail: artem88sddt@mail.ru

<sup>2</sup>The Institute of Nuclear Physics, Kazakhstan, Almaty

<sup>3</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus, Belarus, Minsk

### Effect of the difference in applied potentials on the structural features of CoCdSe thin films

One of the promising materials in the field of semiconductors today is structures based on cadmium, selenium, tellurium and their compounds having one structural type  $A^IVB^VI$ , the interest in which is due to the possibility of their use in various photoelectronic devices, solar cells, LEDs, catalysts, etc. This work is devoted to the study of the properties of thin films based on CoCdSe. As a synthesis method, the electrochemical deposition method was used, which allows us to obtain thin films with specified parameters with high accuracy. Results of the effect of the applied potentials difference on the structural features of CoCdSe thin films are obtained. As substrates for producing thin films, polyethylene terephthalate polymer films were used, which have good adhesion properties, which make it possible to obtain thin films uniform in height and composition. It has been established that a change in the difference in applied potentials leads not only to a change in the thickness of thin films for a given synthesis time interval, but also to a change in the stoichiometric and phase composition of thin films. Using the method of X-ray phase composition, it was found that an increase in the applied potentials difference leads to an increase in the CoSe phase, as well as structural ordering and a decrease in the dislocation density of defects in the films.

**Key words:** thin films, doping, structural characteristics, electrochemical synthesis, semiconductors.

А. Омарова<sup>1</sup>, А.А. Козловский<sup>1,2\*</sup>, И.Е. Кенжина<sup>1,2</sup>,  
К.К. Кадыржанов<sup>1</sup>, Е.Ю. Канюков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Л. Н. Гумилев ат. Еуразия ұлттық университеті, Қазақстан, Нұр-Сұлтан қ.,  
\*e-mail: artem88sddt@mail.ru

<sup>2</sup>Ядролық физика институты ҚР ЭМ, Қазақстан, Алматы қ.

<sup>3</sup>Беларусь Ұлттық Ғылым академиясының материалтану жөніндегі  
ғылыми-практикалық орталығы, Беларусь, Минск қ.

### Жұқа пленкалардың CoCdSe құрылымдық ерекшеліктеріне әсер ететін берілетін потенциалдардың айырмашылығының әсері

Қазіргі таңда жартылай өткізгіштер саласындағы перспективті материалдардың бірі кадмий, селен, теллур және  $A^IVB^VI$  бір құрылымдық түрі бар олардың қосылыстары негізіндегі құрылымдар болып табылады, оларға қызығушылық әртүрлі фотоэлектронды құрылғыларда, күн элементтерінде, светодиодтарда, катализаторларда және тағы басқа құрылғыларда қолдану мүмкіндігіне негізделген. Бұл жұмыс CoCdSe негізіндегі жұқа пленкалардың қасиеттерін зерттеуге арналған. Синтез әдісі ретінде электрохимиялық тұндыру әдісі қолданылды, ол берілген параметрлері бар жұқа пленкаларды жоғары дәлдікпен алуға мүмкіндік береді. Жұқа пленкалардың CoCdSe құрылымдық ерекшеліктеріне әсер ету нәтижелері алынды. Сондай-ақ, жұқа пленкаларды алу үшін төсеніш ретінде биіктігі мен құрамы бойынша біркелкі жұқа пленкаларды алуға мүмкіндік беретін жақсы адгезиялық қасиеттері бар полиэтиленерефталаттың полимерлі пленкалары қолданылды. Қолданылатын потенциалдардың айырмасының өзгеруі синтездің берілген уақыт интервалында жұқа пленкалардың қалыңдығының өзгеруіне ғана емес, сонымен қатар жұқа пленкалардың стехиометриялық және фазалық құрамын өзгертуге әкеп соқтыратыны анықталды. Рентгенфазалық құрам әдісін қолдана отырып, берілетін потенциалдардың айырмашылығын арттыру CoSe фазасының ұлғаюына, сондай-ақ пленкалардағы ақаулардың құрылымдық ретке келтірілуіне және дислокациялық тығыздығының төмендеуіне әкеліп соғады.

**Түйін сөздер:** жұқа пленкалар, допирлендіру, құрылымдық сипаттамалар, электрохимиялық синтез, жартылай өткізгіштер.

#### Введение

Наиболее перспективными материалами в области полупроводников являются структуры на основе кадмия, селена, теллура и их соединений, имеющих один структурный тип  $A^IVB^VI$  [1-5]. Интерес к данному типу структур обусловлен возможностью их применения в различных фотоэлектронных устройствах, солнечных элементах, светодиодах, катализаторах и т.д. [3-6]. Основой для столь широкого применения подобных структур лежат не только их структурные особенности, но в первую очередь достаточно большой диапазон ширины запрещенной зоны (1.5-4.0 эВ), что позволяет данным структурам иметь достаточно высокие коэффициенты поглощения, гетеропереходы и т.д. Однако наиболее важным условием в их применимости, а также определении оптических характеристик играет стехиометрия состава, а также элементного распределение в структуре, оказывающие огромное влияние на размерные эффекты [7-9]. Наиболее распространенным типом данного класса структур являются тонкие пленки, полученные различными методами, такими как электрохимическое осаждение, магнетронное распыление, осаждение из газовой фазы и т.д. При этом одним из самых распространенных спосо-

бов получения тонких пленок не только заданной толщины, но и контролируемым фазовым и элементным составом является метод электрохимического синтеза. Также этот метод позволяет допировать структуры различными элементами и контролировать фазовый состав и структурные параметры путем изменения условий синтеза, таких как температура раствора электролита, разность прикладываемых потенциалов и т.д. [10-14]. Стоит также отметить, что не смотря на большое количество работ по данной тематике, интерес к данному классу материалов, а также способам их получения и исследования влияния различных факторов не ослабевает [13-17].

Данная работа посвящена исследованию влияния разности прикладываемых потенциалов на фазовый состав и структурные свойства тонких пленок на основе CoCdSe, полученных методом электрохимического осаждения.

#### Экспериментальная часть

В качестве раствора электролита использовали 0.5 М  $CdSO_4$ , 5mM  $SeO_2$  и 0.1M  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ . Процесс получения тонких пленок контролировался путем контроля времени осаждения которое составило 10 минут, а изменение фазового состава и свойств тонких пленок контролирова-

лось изменением разности прикладываемых потенциалов от 1.0 до 1.5 В с шагом 0.25 В.

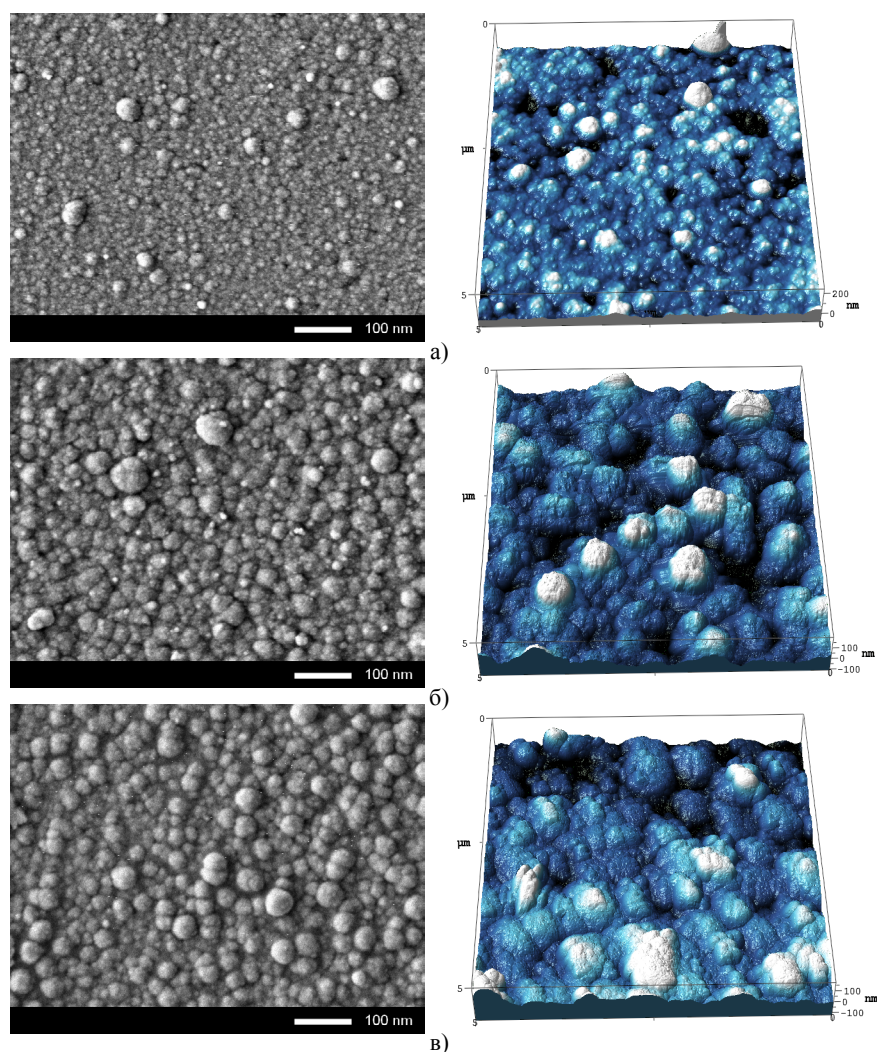
Исследование морфологии поверхности, а также степени шероховатости и волнистости проводилось с применением метода атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии.

Исследование кристаллографических характеристик, а также фазового состава синтезированных CoCdSe тонких пленок проводилось с применением метода порошковой дифрактометрии.

### Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты изменения морфологии поверхности синте-

зированных тонких пленок выполненных с применением метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Стоит отметить, что синтез проводился в течение 10 минут, время которого было обусловлено полноценным формированием пленок, толщиной более 0.5 мкм. При меньших временах осаждения процессы нуклеации приводят к формированию разрозненных сферообразных структур на поверхности темплата, без образования пленки. При этом увеличение разности потенциалов при данном времени осаждения приводит к формированию полноценных тонких пленок, без видимых трещин или разрывов на поверхности, толщина которых варьируется от 0.7 до 2.5 мкм.



**Рисунок 1** – РЭМ и АСМ изображения поверхности тонких пленок в зависимости от условий синтеза: а) 1.0 В; б) 1.25 В; в) 1.5 В

Установлено, что увеличение разности прикладываемых потенциалов до 1.25 В приводит к увеличению не только толщины тонких пленок, но и размеру зерен из которых оно формируется. Данное изменение обусловлено процессами кристаллизации зерен, а также изменением скорости восстановления ионов металлов из раствора электролитов, о чем свидетельствует увеличение плотности тока в процессе синтеза. При разности прикладываемых потенциалов 1.5 В, для которых толщина пленок превысила почти в 3 раза толщину пленок полученных при разности потенциалов 1.0 В. Однако увеличение разности прикладываемых потенциалов до 1.5 В приводит к снижению волнистости и шероховатости поверхности, а также изотропности поверхности тонких пленок. На рисунке 2 представлена диаграмма изменения элементного состава в зависимости от условий синтеза.

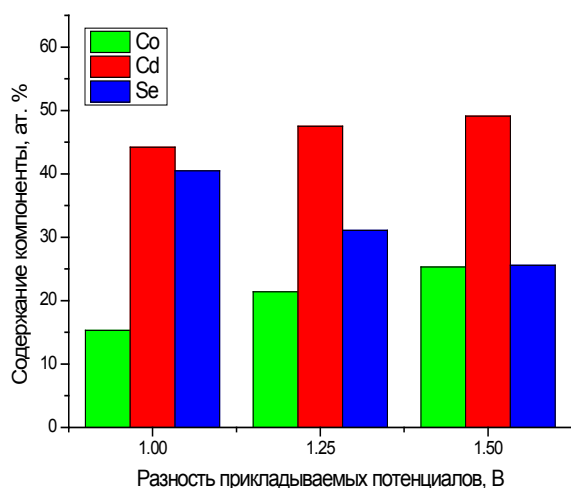


Рисунок 2 – Диаграмма изменения элементного состава

Как видно, из представленных данных, увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к увеличению концентрации кобальта и кадмия в структуре, что обусловлено преобладанием их потенциалов восстановления над потенциалом восстановления селена.

На рисунке 3 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных тонких пленок в зависимости от условий синтеза. Общий

вид дифрактограмм свидетельствует о поликристаллической структуре синтезированных тонких пленок, состоящих из наноразмерных зерен. При этом наличие сильно уширенных дифракционных пиков свидетельствует о сильных искажениях в структуре и большой плотности дислокационных дефектов, связанных с размерным фактором.

Согласно оценке фазового состава синтезированных структур проведенной с применением метода Ритвельда, установлено, что кристаллическая структура тонких пленок представляет собой смесь двух фаз твердых растворов замещения характерных для тетрагональной фазы CoSe и гексагональной фазы CdSe. При этом увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к изменению фазового состава и процентного соотношения фаз в структуре тонких пленок. Так установлено, что увеличение разности прикладываемых потенциалов с 1.0 В до 1.5 приводит к увеличению вклада тетрагональной фазы CoSe с 47 до 60 %. При этом увеличение разности прикладываемых потенциалов с 1.0 до 1.25 В и выше приводит к появлению нового узкого дифракционного рефлекса в области  $2\theta=38.5-39.0^\circ$  характерного для гексагональной фазы CdSe. Появление нового пика свидетельствует о формировании в структуре тонких пленок выделенного направления ориентации кристаллитов вдоль оси а, причем размеры кристаллитов в данном случае резко увеличиваются. Данное изменение может быть связано с процессами направленной кристаллизации за счет увеличения скорости роста, а также увеличения толщины синтезированных пленок, что приводит к возникновению новых ориентаций текстуры. Стоит отметить также, что увеличение разности прикладываемых потенциалов, приводящее к появлению новых дифракционных рефлексов и изменению ширины ранее наблюдаемых рефлексов привело к увеличению размеров зерен, и, следовательно, снижению дислокационной плотности дефектов. Причем наибольшее изменение дислокационной плотности наблюдается для фазы CoSe, формирование которой с увеличением разности потенциалов приводит к доминированию в структуре, а также частичному упорядочению с увеличением содержания кобальта.

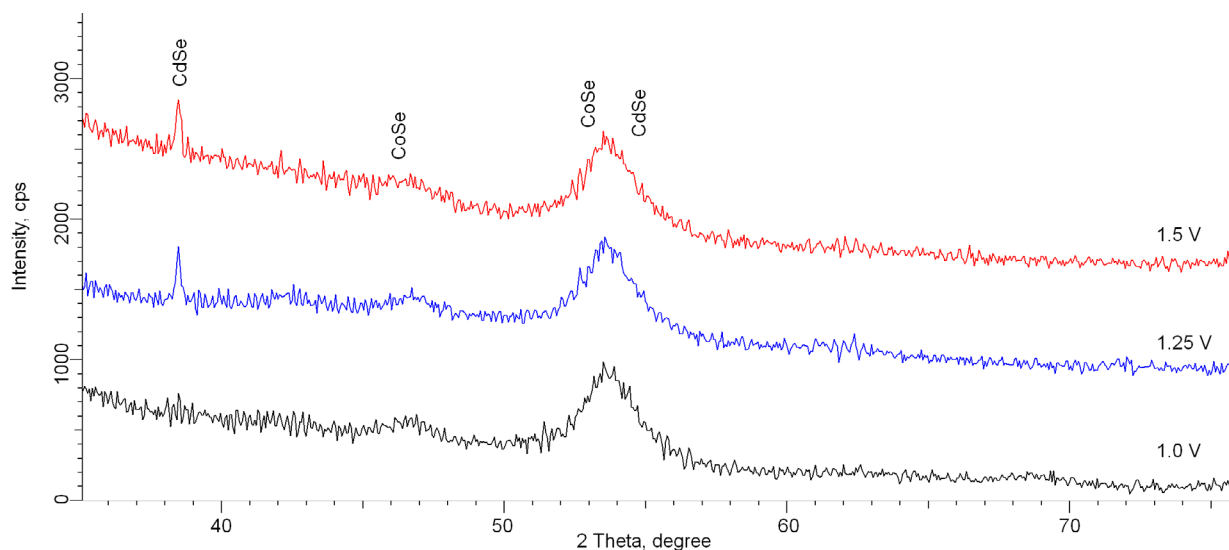


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы синтезированных тонких пленок

### Заключение

В статье представлены результаты влияния разности прикладываемых потенциалов на структурные особенности CoCdSe тонких пленок, полученные с применением метода электрохимического синтеза. Установлено, что изменение разности прикладываемых потенциалов приводит не только к изменению толщины тонких пленок при заданном временном интервале синтеза, но и изменять стехиометрический и фазовый состав тонких пленок. С примени-

ем метода рентгенофазового состава установлено, что увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к увеличению фазы CoSe, а также структурным упорядочениям и снижению дислокационной плотности дефектов в пленках.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках Программно-целевого финансирования МОН РК No. BR05235921.

### Литература

- 1 Thanikaikarasan S., et al. Physical, chemical and optical properties of CdSe and CdSe: Zn thin films obtained through low cost electrochemical route //Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 21. – P. 73-77.
- 2 Sahebi, Ramezan, Mahmood Rezaei Roknabadi, and Mohammad Behdani. Semi-transparent Schottky junction solar cell based on evaporated CdSe thin Films: Influence of post-deposition air-annealing //Optik. – 2020. – P. 164204.
- 3 Wang, Taowen, et al. Incorporation of metal selenide thin films as the secondary absorber in the CdTe solar cells //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 828. – P. 154415.
- 4 Hassen, Mohamed, et al. Optical and surface properties of CdSe thin films prepared by sol-gel spin coating method //Surfaces and Interfaces. – 2020. – Vol. 18. – P. 100408.
- 5 Shornikova E.V., et al. Negatively charged excitons in CdSe nanoplatelets //Nano Letters. – 2020. – Vol. 20.2. – P. 1370-1377.
- 6 Slejko, E. A., L. Cozzarini, and V. Lughì. Engineering of colloidal nanocrystal thin films and their optoelectronic properties: A simple and effective route //Nano-Structures & Nano-Objects. – 2020. – Vol. 22. – P. 100432.
- 7 Sahebi, Ramezan, Mahmood Rezaei Roknabadi, and Mohammad Behdani. Effect of Ag-doping on the structural, optical, electrical and photovoltaic properties of thermally evaporated Cadmium Selenide thin films //Materials Research Express. – 2020. – Vol. 6.12. – P. 126453.
- 8 Chavan, G. T., et al. Quaternary schematics for property engineering of CdSe thin films. //Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 426. – P. 466-479.
- 9 Li, Changlin, et al. Enhanced photoelectrochemical performance based on conformal and uniform ZnO/ZnSe/CdSe heterostructures on Zn foil substrate //International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45.15. – P.8257-8272.

- 10 Patel S.L., et al. An approach to MgCl<sub>2</sub> activation on CdSe thin films for solar cells. // *Current Applied Physics*. 2018. – Vol. 18.7. – P.803-809.
- 11 Raut, Vanita S., Chandrakant D. Lokhande, and Vilas V. Killedar. Synthesis and studies on effect of indium doping on physical properties of electrodeposited CdSe thin films // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – Vol. 28.4. – P.3140-3150.
- 12 Bayramoglu H., and Peksoz A. Electronic energy levels and electrochemical properties of co-electrodeposited CdSe thin films // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2019. – Vol. 90. – P.13-19.
- 13 Thanikaikarasan S., Perumal R., and Venkatamuthukumar J. Influence of Zinc incorporation in electrodeposited CdSe thin films from aqueous acidic media // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Vol. 30.2. – P.1500-1509.
- 14 Choudhary, Ritika, and Chauhan R.P. Nitrogen ion implantation effects on the structural, optical and electrical properties of CdSe thin film // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29.15. – P.12595-12602.
- 15 Castelli Andrea, et al. Core/Shell CdSe/CdS Bone-Shaped Nanocrystals with a Thick and Anisotropic Shell as Optical Emitters // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – Vol. 8.1. – P.1901463.
- 16 Rose, I.R. Celine, and A. Jeya Rajendran. Exploring the effect of morphology of Ni and Co doped cadmium selenide nanoparticles as counter electrodes in dye-sensitized solar cell // *Optik*. – 2018. – Vol. 155. – P.63-73.
- 17 Gangawane S.A., Malekar V.P., and Fulari V.J. Surface Deformation of Cadmium Selenide Thin Films By DEHI Technique // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 23. – P.276-283.

### References

- 1 S. Thanikaikarasan et al., *Materials Today: Proceedings*, 21, 73-77 (2020).
- 2 S. Ramezan, M. Rezaei Roknabadi, M. Behdani, *Optik*, 164204 (2020).
- 3 W. Taowen, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154415 (2020).
- 4 Hassen Mohamed, et al., *Surfaces and Interfaces*, 18, 100408 (2020).
- 5 S.V. Shornikova et al., *Nano Letters*, 20.2, 1370-1377 (2020).
- 6 E.A. Slejko, L. Cozzarini, and V. Lughì, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 22, 100432 (2020).
- 7 S. Ramezan, M. Rezaei Roknabadi, and M. Behdani, *Materials Research Express*, 6.12, 126453 (2020).
- 8 G.T. Chavan, et al., *Applied Surface Science*, 426, 466-479 (2017).
- 9 Li Changlin, et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 45.15, 8257-8272 (2020).
- 10 S.L. Patel, et al., *Current Applied Physics*, 18.7, 803-809 (2018).
- 11 Raut Vanita S., Chandrakant D. Lokhande, and Vilas V. Killedar, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28.4, 3140-3150 (2017).
- 12 H. Bayramoglu, and A. Peksoz, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 90, 13-19 (2019).
- 13 S. Thanikaikarasan and J. Venkatamuthukumar, *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, 30.2, 1500-1509 (2019).
- 14 Choudhary Ritika, and R.P. Chauhan, *Journal. of Materials Science: Materials in Electronics*, 29.15, 12595-12602 (2018).
- 15 A. Castelli, et al., *Advanced Optical Materials*, 8.1, 1901463 (2020).
- 16 Rose IR Celine, and A. Jeya Rajendran. *Optik*, 155, 63-73 (2018).
- 17 S.A. Gangawane, V. P. Malekar, and V. J. Fulari, *Materials Today: Proceedings*, 23, 276-283 (2020).