

Масив наночастинок золота на напівпровідникових плівках CdS: одержання, морфологія та оптичні властивості

В.В. Кусьнеж^{1,*}, Р.Ю. Петрусь¹, Г.А. Ільчук¹, О.І. Тузяк², І.Р. Зачек¹, В.М. Родич¹

¹ Національний університет „Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики твердого тіла, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

(Одержано 08.04.2014; опубліковано online 20.06.2014)

У роботі розглядається можливість створення масиву наночастинок Au на напівпровідникових плівках CdS термічним відпалюванням (673 К, 60 хв) у вакуумі (1,3 Па) плівок золота товщиною 6 нм. Досліджено морфологію поверхні плівок CdS, покритих масивом наночастинок золота, та визначено середні розміри наночастинок. Одержано спектри поглинання та пропускання зразків у видимій області, визначено довжини хвилі плазмонного резонансу. Встановлено вплив масиву наночастинок золота на ширину забороненої зони плівок CdS.

Ключові слова: Наночастинки золота, Напівпровідникові плівки, CdS, Оптичні властивості.

PACS numbers: 61.46.DF, 68.37.–d, 78.55.Et,
78.67.–n

1. ВСТУП

Основна задача напівпровідникової фотоелектроніки – збільшення ефективності перетворення сонячного світла у електричну енергію за умов збереження або незначного підвищення вартості виробництва і витрат на утилізацію сонячних елементів (СЕ) [1]. Одним із варіантів розв'язання цієї задачі для СЕ є використання нового механізму поглинання світла у тонких плівках, а саме використання непрямої взаємодії світла з твердим тілом шляхом збудження локалізованих квазічастинок – поверхневих плазмон-поляритонів. Підвищення ефективності роботи таких елементів пов'язане зі збільшенням оптичного поглинання тонкоплівковим шаром [2], яке зумовлене розсіюванням або поглинанням світла металевими наночастинками (НЧ) [3]. Таким чином можна значно підвищити загальну потужність [4] сонячних елементів (СЕ), що містять металеві НЧ.

ККД кращих плівкових СЕ CdS/CdTe становить 19,6 % [5] і теоретично може досягти 28-30 %. Подальше збільшення їх ефективності потребує застосування нових підходів, зокрема, необхідні більш ефективні механізми поглинання світла. Успішним прикладом збільшення ККД є використанням срібних НЧ у кремнієвих СЕ. Для СЕ CdS / CdTe НЧ срібла є непридатними, оскільки срібло утворює сполуки з сіркою, що зумовлює швидку деградацію властивостей НЧ. У зв'язку з цим виникає необхідність використання іншого хімічного елемента за умови локалізації власного плазмонного поглинання у межах спектральної робочої області (500–820 нм) СЕ CdS/CdTe. Таким умовам відповідають НЧ золота різного розміру і форми [6].

Метою роботи була перевірка можливості створення масивів НЧ Au на напівпровідникових підкладах CdS термічним відпалюванням плівок золота товщиною 6 нм за методикою розробленою нами для скляних підкладок [7].

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для одержання масивів НЧ золота в ролі підкладок використано плівки CdS товщиною 90-110 нм. Плівки CdS отримували хімічним поверхневим осадження (ХПО) з водного розчину кадмію йодиду CdI₂ на скляних пластинках 25,4 × 76,2 × 1,1 мм покритих провідним прозорим оксидом ІТО (питомий опір 100 Ом/см², NANOCS, США). Детально методику отримання тонких плівок CdS описано у [8]. Після осадження плівок CdS проводили їх термічний відпал за 673 К протягом 120 хв за тиску 1,3 Па у камері універсального вакуумного поста ВУП-2К.

Тонкі плівки золота масовою товщиною 6 нм наносили на отримані структури CdS / ІТО / скло. Використано установку Neo Coater MP-19020 NCTR (Jeol, Японія) обладнану магнетроном на постійному струмі, з золотою мішенню (999,99 проба). Отримані структури Au / CdS / ІТО / скло термічно відпалювали за 673 К протягом 60 хв у вакуумній камері за тиску 1,3 Па. Відпал приводив до візуальної зміни кольору плівок із темно-зеленого на жовто-зелений. Таким чином, отримано зразки НЧ Au / CdS / ІТО / скло – відпалені плівки золота товщиною 6 нм на напівпровідникових плівках CdS.

Досліджено морфологію поверхні зразків за допомогою настільного растрового електронного мікроскопа JCM-5000 (Jeol, Японія). Морфологію поверхні також досліджували на атомно-силовому мікроскопі Solver P47 PRO (НТ-МДТ, Росія) у контактному режимі та режимі періодичного контакту з частотою розгортки 1 Гц. Усі дослідження виконували на повітрі. З використанням оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes, Нідерланди) досліджено оптичні спектри пропускання $T(\lambda)$ та поглинання $A(\lambda)$ плівок для довжин хвиль від 400 до 900 нм з кроком 0,5 нм.

* v.kusnezh@gmail.com

3. МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ

Досліджено морфологію поверхні ХПО плівок CdS. За збільшень $\times 600$ (не наведено) в різних місцях на поверхні зразків встановлено, що плівки гомогенні і повністю покривають підкладку. У процесі дослідження спостерігалось накопичення заряду на плівках, що пов'язано з їх низькою електричною провідністю, характерною для широкозонних напівпровідникових сполук. На поверхні плівок виявлено макродефекти у вигляді частинок та їх конгломератів (див. рис. 1).

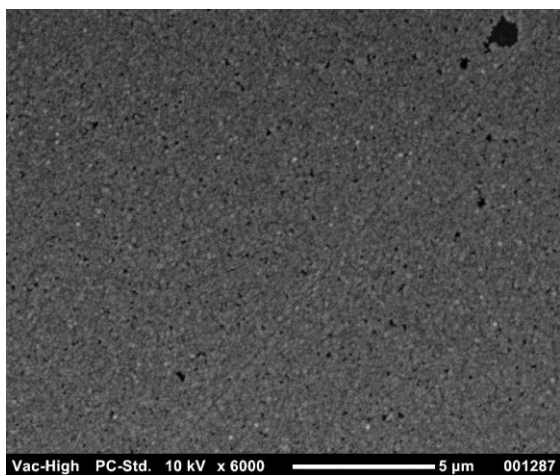


Рис. 1 – Морфологія поверхні плівок CdS на підкладках ITO / скло після термічного відпалу

За результатами цифрової обробки фотографій обчислено середнє арифметичне значення концент-

рації макродефектів на поверхні плівок. В результаті відпалу концентрація макродефектів зменшилась від $6 \cdot 10^7$ до $5,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Не спостерігається зв'язку між розташуванням дефектів та текстурою підкладки, їх розподіл по площі плівки – рівномірний. Причиною виникнення дефектів може бути неоднорідність температурного поля, що ініціює ріст плівок з водного розчину.

Отримано зображення поверхні плівок CdS (див. рис. 2) покритих масивом НЧ Au, після термічного відпалу, за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ). На зображеннях бачимо, що зразок сформований із щільно упакованих зерен. Проведено статистичну обробку АСМ-зображень. Розподіли положення центрів зерен (не наведено) у повздовжньому (вісь OX) і поперечному (вісь OY) напрямках виявились лінійними, тобто зерна розподілені рівномірно по площині. Розподіли розміру зерен визначали з використанням апроксимації дисками, тобто визначали розподіл по радіусу еквівалентних дисків. Обчислено такі параметри поверхні як середня висота точок над нульовою поверхнею (Z_{ave}), середньоквадратична шорсткість (R_q) і середній діаметр НЧ (d), табл. 1. Середньоквадратична шорсткість плівок R_q обчислювалася за формулою:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}, \quad (1)$$

де Z_i – висота точки, Z_{ave} – середня висота по поверхні, N – кількість точок.

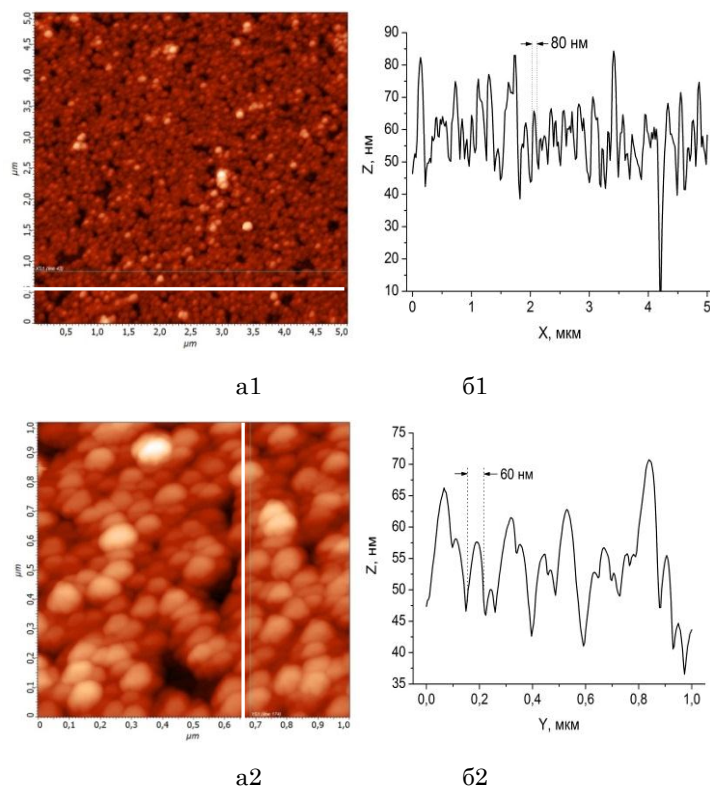


Рис. 2 – Масиви НЧ золота на плівці CdS: двовимірні АСМ-зображення (a1, a2) та профілі для ділянок $5 \times 5 \text{ мкм}$ (b1 – переріз вздовж осі OX) та $1 \times 1 \text{ мкм}$ (b2 – переріз вздовж осі OY)

Після відпалу плівки золота товщиною 6 нм перетворюються у масиви НЧ з середньою висотою 7,5 нм – на скляних підкладках та 54,6 нм – на плівках CdS, за початкових значень 3,2 та 11,9 нм для чистих підкладок, відповідно. Діаметр НЧ, одержаних на плівках CdS з $R_q = 10,2$ нм, майже утричі більший за діаметр НЧ на порівняно гладких ($R_q = 2,9$ нм) скляних підкладках. Таким чином, шорсткість поверхні підкладки має значний вплив на розміри отриманих НЧ та їх фізичні властивості.

Таблиця 1 – Параметрів морфології поверхні масивів наночастинок Au на різних підкладках

Зразок	Z_{ave} , нм	R_q , нм	d , нм	λ_p , нм
скло	3,2	1,1	–	–
Au / скло	7,5	2,9	22±3	512
CdS / ITO / скло	11,9	10,2	–	–
Au / CdS / ITO / скло	54,6	13,8	61±3	593

λ_p – довжина хвилі плазмонного резонансу

4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Спектральні залежності оптичного пропускання та поглинання у видимій та близькій інфрачервоній області свідчать про існування сполуки CdS у осаджених плівках (див. рис. 3а крива 1). Існує очевидне переважальне поглинання в околі 500 нм (близько до ширини забороненої зони CdS, 2,4 еВ за кімнатної температури [9]), що відповідає світлому жовто-зеленому кольору зразків.

Досліджено пропускання та поглинання напиленних плівок золота та отриманого після відпалу масиву НЧ золота на плівках CdS. Нанесення плівок золота приводить до селективного зменшення поглинання у вигляді смуги з максимумом $\lambda_p = 704$ нм, що може бути зумовлена плазмон-поляритонним резонансом (див. вставка рис. 3б крива 2). Виявлення плазмонного поглинання у плівках товщиною 6 нм вказує на те, що вони є не суцільним, а наноструктурованими. Після термічного відпалу пропускання зразків зменшується, що, на нашу думку, зумовлене не збільшенням поглинання, а зростанням розсіювання падаючого випромінювання. Смуга плазмонного поглинання пересувається у короткохвильову ділянку спектра з максимумом за $\lambda_p = 593$ нм.

Спектральні залежності поглинання плівок CdS у координатах $(\alpha \cdot hv)^2, hv$ демонструють наявність краю фундаментального поглинання (див. рис. 3б), локалізованого в області 2,30-2,40 еВ. Проведено екстраполяцію лінійних ділянок кривих $(\alpha \cdot hv)^2$ до перетину з віссю енергій та визначено оптичну ширину забороненої зони плівок (E_g), табл. 2. Лінійний характер залежностей $(\alpha \cdot hv)^2$ від hv вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними оптичними переходами.

Оптична ширина забороненої зони плівок CdS не змінюється внаслідок напилення на їх поверхню плівки золота. Після утворення в результаті відпалу масиву НЧ E_g зменшилась на 80 меВ до 2,28 еВ.

Зменшення ширини забороненої зони плівки CdS може бути наслідком зміни електронної структури

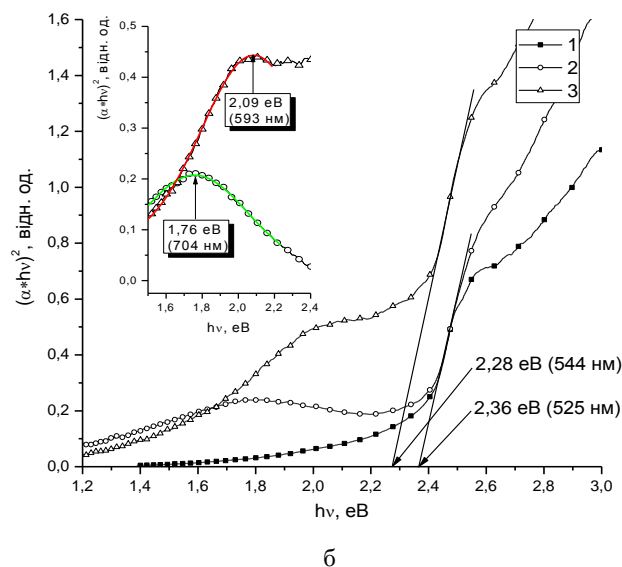
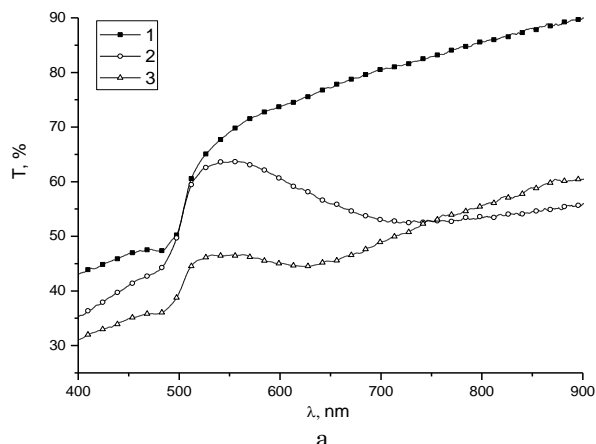


Рис. 3 – Спектри пропускання (а) та поглинання (б) у координатах $(\alpha \cdot hv)^2, hv$ плівок CdS (1), плівок CdS, покритих суцільною плівкою золота (2) та плівок CdS, покритих масивами наночастинок золота (3). На вставці виокремлені піки резонансного плазмонного поглинання

Таблиця 2 – Оптична ширина забороненої зони плівок CdS з різним покриттям

Тип покриття	Без покриття	Плівка Au товщиною 6 нм	Масив НЧ Au
E_g , eV	2,36	2,36	2,28

плівок, яка, у свою чергу, може бути зумовлена виникненням полів контактної різниці потенціалів (контакт НЧ Au і плівки CdS). Електронні зони, що утворюються поверхневими станами, перекриваються з кристалічними зонами і можуть змінювати їх електронну структуру, що супроводжується зменшенням E_g навіть на 550 меВ [10]. Однак, для остаточного з'ясування причин зменшення E_g плівок покритих масивом НЧ Au, потрібні подальші детальні дослідження їх зонної структури.

5. ВИСНОВКИ

Експериментально показано, що термічний відпал плівок золота товщиною 6 нм, отриманих магнетрон-

ним напиленням на підкладках CdS/ITO/скло, забезпечує їх перетворення на острівцеві плівки, які складаються із масиву НЧ діаметром 61 нм та висотою 55 нм. Положення максимумів піків плазмонного резонансу знаходяться в робочій спектральній області сонячних елементів CdS/CdTe за довжини хвилі 593 нм.

Встановлено, що оптична ширина забороненої зони плівок CdS, після утворення у результаті відпалу масивів наночастинок на їх поверхні, зменшується на 80 меВ, що є новим ефектом, який потребує подальшого дослідження.

Массив наночастиц золота на полупроводниковых пленках CdS: получение, морфология и оптические свойства

В.В. Кусьнеж¹, Р.Ю. Петрусь¹, Г.А. Ильчук¹, О.Я. Тузяк², И.Р. Зачек¹, В.М. Родич¹

¹ *Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина*

² *Львовский национальный университет им. И.Франка, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина*

В работе рассматривается возможность создания массивов наночастиц Au на полупроводниковых пленках CdS термическим отжигом (673 K, 60 мин) в вакууме (1,3 Па) пленок золота толщиной 6 нм. Исследована морфология поверхности пленок CdS, покрытых массивом наночастиц золота, и определены средние размеры наночастиц. Получены спектры поглощения и пропускания образцов в видимой области, определены длины волны плазмонного резонанса. Установлено влияние массива наночастиц золота на ширину запрещенной зоны пленок CdS.

Ключевые слова: Наночастицы золота, Полупроводниковые пленки, CdS, Оптические свойства.

The Gold Nanoparticles Array on CdS Semiconductor Films: Fabrication, Morphology and Optical Properties

V. Kusnezh¹, R. Petrus¹, H. Il'chuk¹, O. Tuziak², I. Zachek¹, V. Rodych¹

¹ *Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine*

² *Ivan Franko National University of Lviv, 50, Dragomanova Str., 79005 Lviv, Ukraine*

The possibility of fabrication of gold nanoparticles arrays on CdS semiconductor films by thermal annealing (673 K, 60 min) in vacuum ($P \sim 1,3$ Pa) of gold films with the thickness of 6 nm was considered. The surface morphology of CdS films covered by gold nanoparticles array was investigated and the average sizes of nanoparticles were determined. The absorption and transmission spectra of the samples in the visible region were measured, and the wavelengths of plasmon resonance were defined. The influence of gold nanoparticles array on the energy gap of CdS films was found.

Keywords: Gold nanoparticles, Semiconductor films, CdS, Optical properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M.A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion* (Berlin: Springer: 2003).
2. M.D. Yang, Y.K. Liu, J.L. Shen, C.H. Wu, C.A. Lin, W.H. Chang, H.H. Wang, H.I. Yeh, W.H. Chan, W.J. Parak, *Opt. Express* **16**, 15754 (2008).
3. B.J. Soller, D.G. Hall, *J. Opt. Soc. Am.* **19**, 2437 (2002).
4. A. Feltrin, T. Meguro, E. Van Assche, T. Suezaki, M. Ichikawa, T. Kuchiyama, D. Adachi, O. Inaki, K. Yoshikawa, G. Koizumi, H. Uzu, H. Ueda, T. Uto, T. Fujimoto, T. Irie, H. Hayakawa, N. Nakanishi, M. Yoshimi, K. Yamamoto, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **119**, 219 (2013).
5. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop, *Prog. Photovoltaics: Research and Application* **22**, 1 (2014).
6. В.В. Климов, *Наноплазмоника* (Москва: Физматлит: 2009).
7. V. Kusnezh, A. Danylov, H. Il'chuk, R. Petrus', *phys. status solidi b* (2014) [in Progress].
8. *Solar Cells-Thin-Film Technologies* (Ed. by L.A. Kosyachenko) (Rijeka: InTech: 2011).
9. Landolt-Börnstein, *Semiconductors; II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, Group III, Vol. 41b. (Berlin: Springer-Verlag: 1999).
10. F.W. Herbert, A. Krishnamoorthy, K.J. Van Vliet, B. Yildiz, *Surf. Sci.* **618**, 53 (2013).