

# МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

---

## SENSOR MATERIALS

---

---

УДК.621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136890>

### СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ZnSO, ОДЕРЖАНИХ ТЕРМІЧНИМ ОКИСНЕННЯМ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnS

*В. В. Хомяк*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
вул. Коцюбинського 2, v.khomyak@chnu.edu.ua

### СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ZnSO, ОДЕРЖАНИХ ТЕРМІЧНИМ ОКИСЛЕННЯМ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnS

*В. В. Хомяк*

**Анотація.** Тонкі плівки ZnS, вирощені високочастотним (ВЧ) розпилюванням на c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Si підкладках при 300°C та проведено їх термічне окислення на повітрі в інтервалі температур від 450°C до 800°C. Проведення відпалу плівок ZnS приводить до утворення як шарів ZnSO з різним вмістом сірки і кисню, так і шарів чистого ZnO, про що свідчать результати XRD аналізу та спектри оптичного пропускання. Для цих плівок із оптичного пропускання була визначена залежність ширини забороненої зони від умов їх термічного окислення на повітрі.

**Ключові слова:** ZnS, ZnO, магнетронне розпилювання, вирощування плівок, відпал

### STRUCTURE AND OPTICALLY PROPERTIES OF THE ZnSO LAYERS PREPARED BY THERMAL OXIDATION OF ZnS THIN FILMS

*V. V. Khomyak*

**Abstract.** We have grown ZnS thin films by means of the radiofrequency (RF) magnetron sputtering technique onto c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si substrates at a temperature of 300°C. An effect of thermal annealing on air in a temperature range from 450°C to 800°C on the properties of the deposited films was studied

and discussed. It was found that the annealing of the ZnS films leads to a formation both ZnSO layers with different sulfur/oxygen content and pure ZnO layers. It is evidenced by XRD data and optical transmission measurements. An analysis of the optical transmission spectra allowed determining a dependence of the band-gap energy of the films on the conditions of the thermal oxidations on air.

**Keywords:** ZnS, ZnO, magnetron sputtering, film growth, annealing

## СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ZnSO, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnS

*В. В. Хомяк*

**Аннотация.** Тонкие пленки ZnS, выращенные высокочастотным (ВЧ) распылением на  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Si подложках при  $300^\circ\text{C}$  и проведено их термическое окисление на воздухе в интервале температур от  $450^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$ . Проведение отжига пленок ZnS приводит к образованию как слоев ZnSO с различным содержанием серы и кислорода, так и слоев чистого ZnO, о чем свидетельствуют результаты XRD анализа и спектры оптического пропускания. Для этих пленок с оптического пропускания была определена зависимость ширины запрещенной зоны от условий их термического окисления на воздухе.

**Ключевые слова:** ZnS, ZnO, магнетронное распыление, выращивание плёнок, отжиг

### Вступ

Сульфід цинку (ZnS) – напівпровідник з великою шириною забороненої зони  $E_g \sim 3,4\text{--}3,8$  eV, що відповідає ультрафіолетовій області спектру, є перспективним матеріалом для створення різних оптоелектронних пристроїв, а саме: електролюмінесцентні екрани, світловипромінюючі діоди, прозорі вікна при виготовленні тонкоплівкових сонячних елементів через його високу оптичну ширину забороненої зони, що дає можливість, за рахунок прозорості у видимій і ближній ультрафіолетовій ділянках спектру, збільшити кількість проходження фотонів до поглинаючого шару [1,2]. Зазвичай питомий електричний опір, вирощуваних нелегованих шарів ZnS, знаходиться на рівні  $10^7$  Ом·см [1-3]. Однак на теперішній час актуальною задачею є отримання шарів ZnS з низьким опором через можливість розширення його використання для виготовлення прозорих електродів оптоелектронних пристроїв. Окрім того, можливість використання тонких шарів цього матеріалу для заміни високотоксичного CdS буферного шару в гетероперехідних сонячних елементах

і фотоелектричних пристроях має важливе екологічне значення

З іншого боку, кілька останніх десятиліть, інтенсивно вивчається тонкоплівковий оксид цинку (ZnO) і його властивості вказують на можливість широкого використання в оптоелектроніці, спінтроніці, різного типу сенсорах, приладах функціональної електроніки, а також як прозорий провідний оксид для сонячних елементів внаслідок своєї високої прозорості і низького електричного опору [4-6]. Різні технологічні методи були використані для вирощування високоякісних плівок ZnO, зокрема, молекулярно-променева епітаксія, хімічне осадження з парової фази металоорганічних сполук, золь-гель осадження, радіочастотне і на постійному струмі магнетронне розпилення, спрей піроліз, імпульсне лазерне напилення [7]. Властивості і параметри отриманих цими методами матеріалів визначаються особливостями технологічних умов росту, впливом різного типу домішок, а також проведенням післяростового відпалу.

Великі екситонні енергії зв'язку в ZnS і ZnO можуть забезпечити ефективне екситонне випромінювання для оптоелектронних пристро-

їв на основі цих напівпровідників при температурах значно вище кімнатної [8].

Важливе значення при створенні сонячних елементів має інженерія забороненої зони  $E_g(x)$ , яка може відбуватися через зміну вмісту аніонів або катіонів у  $ZnO$ ,  $ZnSe$ ,  $ZnS$ , тобто утворення сплавів  $ZnO_{1-x}Se_x$ ,  $ZnO_{1-x}S_x$ , за рахунок введення ізоелектронних домішок [9-13]. Одним із методів інженерії забороненої зони може бути застосований термічний відпал на повітрі для виготовлення тонких плівок  $ZnO_{1-x}S_x$  із попередньо вирощених тонких плівок  $ZnS$  [14,15]. Однак в літературі, наскільки нам відомо, є незначна кількість теоретичних і експериментальних результатів стосовно отримання тонких плівок  $ZnO_{1-x}S_x$ , дослідження їх структурних, оптичних властивостей та визначення  $E_g(x)$  [16-20]. Причому, основні параметри, визначені різними авторами відрізняються між собою, що може бути зумовлено, на нашу думку, різними способами вирощування тонких плівок.

Враховуючи вищесказане, метою наших досліджень є одержання тонких плівок  $ZnS$  високочастотним (ВЧ) магнетронним розпиленням та вивчення впливу термічного відпалу на повітрі на процес введення аніонів кисню і утворення тонких плівок сплавів  $ZnO_{1-x}Se_x$  та їх структурні, електричні та оптичні властивості.

## Експеримент

Тонкі плівки  $ZnS$  були вирощені ВЧ магнетронним розпиленням на  $c-Al_2O_3$  та  $Si$  підкладках при  $300^\circ C$ . Частота ВЧ-генератора була  $13,56$  МГц. Використовувалась мішень (40 мм в діаметрі) на основі порошку  $ZnS$  (чистота 99,999%), яка була виготовлена з допомогою гідравлічного преса при тиску  $3000$  кг/см<sup>2</sup>. Перед початком процесу осадження, вакуумна камера відкачувалася до залишкового тиску  $2 \cdot 10^{-5}$  Тор. Тиск робочого газу в камері, яким слугував високочистий аргон (99.99%), під час процесу розпилення, становив  $\sim 10^{-3}$  Тор. Відстань мішень-підкладка складала 40 мм. Товщина одержаних плівок оцінювалася за допомогою інтерференційного мікроскопа МП-4, а також по піках інтерференції на кривих спектра пропускання. Кристалічна структура

і вміст сірки вирощених плівок досліджувалась аналогічно як і в роботі [12] на установці DRON-4 з допомогою X-променевої дифракції (XRD) і на основі спектрів X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) відповідно. Оптичні спектри пропускання  $T$  вимірювались при кімнатній температурі на удосконаленій універсальній установці МДР-23. Питомий опір плівок досліджувався чотиризондовим методом. Термічний відпал проводився при різних температурах на повітрі упродовж трьох годин.

## Результати і обговорення

На рис. 1 наведені XRD спектри як щойно вирощених, так і відпалених на повітрі при різних температурах  $T_a$  від  $450^\circ C$  до  $800^\circ C$  тонких плівок  $ZnS$ . Спектр дифракції рентгенівських променів щойно вирощених  $ZnS$  тонких плівок показує один основний інтенсивний дифракційний пік при Брегівському куті  $2\theta = 28,55^\circ$ , що відповідає (111) орієнтації кубічного  $ZnS$  [21].

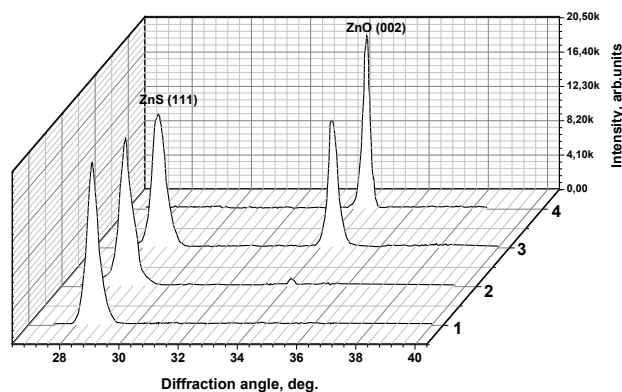


Рис. 1. XRD картина для щойно вирощених плівок  $ZnS$  – крива 1 та відпалених на повітрі при різних температурах  $T_a$ : 2 –  $450^\circ C$ ; 3 –  $600^\circ C$ ; 4 –  $800^\circ C$ .

Відмітимо, що не відбувалося ніяких істотних змін на рентгенограмах плівок  $ZnS$  при проведенні відпалу при  $350^\circ C$  і  $400^\circ C$ . Повна ширини на половині максимуму FWHM дифракційних піків знаходиться в межах від  $0,43^\circ$  до  $0,51^\circ$ , що свідчить про отримання високоякісних кристалічних плівок. Після відпалу при  $T_a = 450^\circ C$ , на XRD спектрі з'явився новий, слабкої інтенсивності, пік (002) при

$2\theta = 34,48^\circ$ . У відповідності зі стандартом XRD карт, ці піки належать змішаним ZnS і ZnO фазам [21, 22]. Коли плівки відпалювали при  $600^\circ\text{C}$ , ZnS починає інтенсивніше перетворюватися в ZnO і в спектрі XRD зростає інтенсивність піку (002), який характерний для гексагональної полікристалічної вюрцитної структури ZnO. При цих технологічних умовах приблизно половина ZnS в тонкій плівці переходить в ZnO, тобто проходить утворення сплаву  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ . Рентгенограма для зразка, відпаленого при  $T_a \geq 700^\circ\text{C}$  складається тільки з ZnO дифракційних піків, що вказує на те, що ZnS повністю переходить в ZnO з гексагональною полікристалічною структурою вюрциту. Для прикладу на рис. 1 наведено XRD спектр для зразка, відпаленого при  $T_a = 800^\circ\text{C}$ . Як видно з рентгенограми при таких температурах і часі відпалу піки стають більш вузькими та інтенсивнішими. Збільшення інтенсивності і зменшення повної ширини на половині максимуму ( $\text{FWHM} = 0,15^\circ$ ) дифракційних піків (002) вказує на високу кристалічну якість плівок ZnO, отриманих окисленням ZnS. Подібні результати спостерігалися Zhang та ін. [15], які повідомили, що повне окислення плівок ZnS, підготовлених малопотужним металлоорганічним хімічним осадженням парів, сталося після відпалу при  $T_a \geq 700^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 наведено спектри оптичного пропускання, щойно вирощених та відпалених в атмосфері повітря плівок ZnS товщиною  $d \approx 500$  нм. Різкий край в області фундаментального поглинання та чітка інтерференційна картина для всіх зразків є підтвердженням високої кристалічної якості отриманих плівок.

Отриманим плівкам  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  властива висока прозорість у видимій області спектра ( $60 \div 90\%$ ). На основі результатів оптичного пропускання були розраховані значення коефіцієнта поглинання  $\alpha$  з використанням наступного співвідношення [23]:

$$\alpha = 2,303 \log(1/T)/d, \quad (1)$$

де  $T$  – коефіцієнт пропускання,  $d$  – товщина плівки.

В області довгохвильового краю поглинання залежність коефіцієнта поглинання ( $\alpha$ ) від енергії фотонів ( $h\nu$ ) добре описується відомим

виразом для прямих міжзонних переходів [23]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

де  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $\alpha_0$  – параметр, що не залежить від  $h\nu$ .

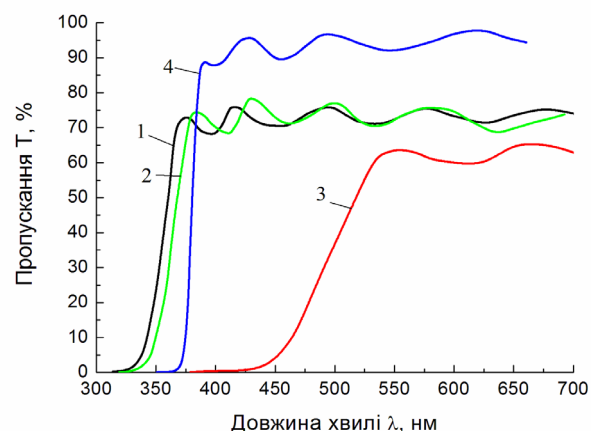


Рис. 2. Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі як щойно вирощеної плівки (крива 1 – ZnS), так і зразків, відпалених на повітрі при різних температурах  $T_a$ : 2 – ZnS+ZnO,  $T_a$  –  $450^\circ\text{C}$ ; 3 – ZnS+ZnO,  $T_a$  –  $600^\circ\text{C}$ ; 4 – ZnO,  $T_a$  –  $800^\circ\text{C}$ .

Використовуючи розраховані спектральні залежності коефіцієнта поглинання, шляхом екстраполяції прямолинійних ділянок кожної кривої  $\alpha^2(h\nu)$  до значення  $\alpha^2 = 0$  (рис.3) були отримані значення  $E_g$  для досліджуваних зразків. Виявлено, що край фундаментального поглинання зміщується в бік довших довжин хвиль зі збільшенням товщини плівок, що вказує на зменшення  $E_g$ .

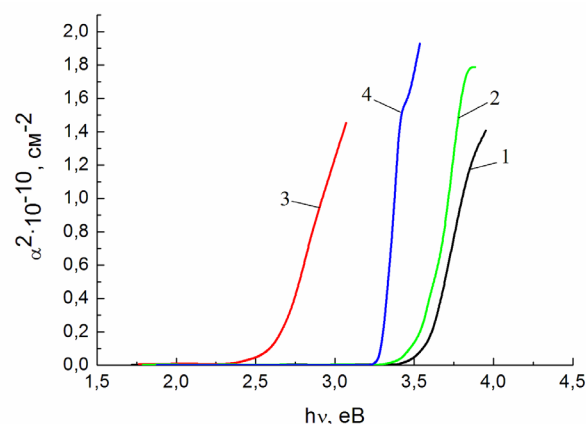


Рис. 3. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона в координатах  $\alpha^2 = f(h\nu)$  для щойно вирощених та відпалених на повітрі при різних температурах тонких плівок ZnS (нумерація кривих відповідає рис. 2).

Значення  $E_g$  зменшується від 3.72 еВ до 3.52 еВ при збільшенні товщини від 100 до 1000 нм. Для зразків плівок 1; 2; 3; 4 – ширина забороненої зони  $E_g$  дорівнює 3,60 еВ; 3,48 еВ; 2,61 еВ; 3,30 еВ відповідно. Отримані значення  $E_g$  для ZnS, ZnO,  $ZnO_{1-x}S_x$  добре корелюють з відомими літературними даними [1, 5, 7-10, 14, 17]. Ширина забороненої зі зменшенням вмісту сірки, а відповідно зі збільшенням вмісту кисню, в ZnS спочатку зменшується, проходить через мінімум і в подальшому знову зростає при переході до ZnO. Зміна ширини забороненої зони потрійного напівпровідника  $ZnO_{1-x}S_x$  може бути описана таким співвідношенням [17]

$$Eg_{ZnOS}(x) = x Eg_{ZnS} + (1 - x) Eg_{ZnO} - b(1 - x)x, \quad (3)$$

де  $Eg_{ZnS}$  і  $Eg_{ZnO}$  є енергіями забороненої зони при 300 К бінарних сполук і дорівнюють 3.6 і 3,3 еВ відповідно, а  $b$  – оптичний параметр нахилу (“bowing” параметр). За нашими даними його величина становить 3.5 еВ. З іншого боку, використовуючи вираз (3) та визначивши  $Eg$  зі спектрів оптичного поглинання, можна оцінити якому значенню  $x$  відповідає склад  $ZnO_{1-x}S_x$ .

Всі щойно вирощені та відпалені плівки характеризуються досить високим питомим опором ( $\rho \geq 10^6$  Ом·см), що є перешкодою для використання їх при виготовленні сонячних елементів та прозорих електродів оптоелектронних пристроїв. Для отримання прозорих провідних плівок хорошої якості, після відпалу магнетронним розпиленням наносився на них тонкий шар ZnO з малим поверхневим електричним опором.

## Висновки

Ми отримали полікристалічні вюрцитні плівки ZnO за допомогою окиснення на повітрі плівок ZnS, вирощених ВЧ магнетронним розпиленням. XRD і XPS дослідження свідчать про поступову трансформацію плівок ZnS в ZnO через заміну аніонів кисню на аніони сірки при проведенні відпалу на повітрі за різних температур і часу. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання, отримані з ви-

мірів оптичного пропускання, були використані для визначення енергії ширини забороненої зони. Показано, що енергію забороненої зони можна плавно регулювати від 3,60 еВ до мінімального значення 2,61 еВ і з подальшим зростанням до 3,30 еВ, проведенням відпалу на повітрі при температурах від 450°C до 800°C. Приведено вираз, який описує зміну ширини забороненої зони потрійного напівпровідника  $ZnO_{1-x}S_x$ .

Отже, отримані результати дають можливість цілеспрямовано керувати оптичними і електричними властивостями плівок на основі ZnS, вирощених ВЧ-магнетронним розпиленням, за допомогою вибору оптимальних технологічних параметрів, зокрема, товщини, температури, часу відпалу тощо.

## Список використаної літератури

- [1]. H. Ke, S. Duo, T. Liu, Q. Sun, C. Ruan, X. Fei, J. Tan, S. Zhan. Effect of temperature on structural and optical properties of ZnS thin films by chemical bath deposition without stirring the reaction bath // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 18, pp.28-35 (2014).
- [2]. K. Nagamani, P. Prathap, Y. Lingappa, R. W. Miles, K.T. R. Reddy. Properties of Al-doped ZnS films grown by chemical bath deposition // *Physics Procedia*, 25, pp. 137-142 (2012).
- [3]. P. Prathap, N. Revathi, Y.P.V. Subbaiah, K.T. Ramakrishna Reddy, R. W. Miles. Preparation and characterization of transparent conducting ZnS:Al films // *Solid State Sciences*, 11, pp. 224-232 (2009).
- [4]. M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, M. Wuttig. The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cell // *J. Appl. Phys*, 101, pp. 074903-(1-11) (2007).
- [5]. Ü. Özgür, Ja. I. Alilov, C. Lin, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoe. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J.Appl.Phys.*, 98, pp. 041301-(1-103) (2005).
- [6]. V.A. Karpina, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Dobrowolski, L.I. Kopylova, V.A. Baturin, S.A. Pustovoytov, A. Ju, Karpenko, S.A. Eremin, P.M. Lytvyn, V.P. Ovsyannikov, E.A. Ma-

- zurenko. Zinc oxide – analog of GaN with new perspective possibilities // *Cryst. Res. Technol.*, 39, pp. 980-992 (2004).
- [7]. C. Jagadish, S.J Pearton. *Zinc Oxide Bulk: Thin Films and Nanostructures*. Elsevier, Oxford, (2006).
- [8]. V.V. Khomyak, M.M. Slyotov, I.I. Shtepliuk, G.V. Lashkarev, O.M. Slyotov, P.D. Marianchuk, V.V. Kosolovskiy. Annealing effect on the near-band edge emission of ZnO // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74, pp.291-297 (2013).
- [9]. C-Y. Moon, S-H Wei, Y. Z. Zhu, G. D. Chen. Band-gap bowing coefficients in large size-mismatched II-VI alloys: first-principles calculations // *Phys. Rev. B*, 74, pp. 233202-(1-4) (2006).
- [10]. B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer, C. Wang. Structural properties and bandgap bowing of ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> thin films deposited by reactive sputtering // *Appl. Phys. Lett.*, 85, pp. 4929-4931 (2004).
- [11]. X. F. Fan, Z. X. Shen, Y. M. Lu, J.-L. Kuo. A theoretical study of thermal stability and electronic properties of wurtzite and zinblende ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> // *New Journal of Physics* 11, pp. 093008 (2009).
- [12]. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtepliuk, O. Slyotov and V. Kosolovskiy. Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO // *Acta Physica Polonica A.*, 122, pp. 1039-1041 (2012).
- [13]. V. V. Khomyak, O. M. Slyotov, S. M. Chupyra. Optical and photoluminescence properties of ZnO<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> thin films // *Applied Optics*, 53(10), pp. B110- B115 (2014).
- [14]. T. K. Chaudhuri, B. Pathak. A non-vacuum method for synthesis of ZnO films by thermal oxidation of ZnS films in air // *Mater. Lett.*, 61, pp. 5243-5246 (2007).
- [15]. X. T. Zhang, Y. C. Liu, L. G. Zhang, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, G. Z. Zhong, X. W. Fan, and X. G. Kong. Structure and optically pumped lasing from nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films // *J. Appl. Phys.*, 92, pp. 3293-3298 (2002).
- [16]. S. Locmelis, C. Brünig, M. Binnewies, A. Börger, K. D. Becker, T. Homann, T. Bredow. Optical band gap in the system ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>. An experimental and quantum chemical study // *J. Mater. Sci.*, 42, pp. 1965-1971 (2007).
- [17]. H. Rozale, L. Beldi, B. Bouhafs, P. Ruterana. A theoretical investigation of ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> alloy band structure // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244, pp. 1560-1566 (2007).
- [18]. Y.-Z. Yoo, Zheng-Wu Jin, T. Chikyow, T. Fukumura, M. Kawasaki, H. Koinuma. S doping in ZnO film by supplying ZnS species with pulsed-laser-deposition method // *Appl. Phys. Lett.*, 81, pp. 3798-3780 (2002).
- [19]. C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl, M. Edoff. Strong valence-band offset bowing of ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> enhances p-type nitrogen doping of ZnO-like alloys // *Phys. Rev. Lett.* 97, pp. 146403-(1-4) (2006).
- [20]. C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler, L. Stolt. Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient // *J. Appl. Phys.* 100, pp. 044506-(1-9) (2006).
- [21]. 1999 Powder Diffraction Files Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, Card 12-0688.
- [22]. 1999 Powder Diffraction Files Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, Card 01-1136.
- [23]. J. I. Pankove. *Optical Processes In Semiconductors*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey. (1971).

Стаття надійшла до редакції 14.05.2018 р.

## STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF THE ZnSO LAYERS PREPARED BY THERMAL OXIDATION OF ZnS THIN FILMS

*V. V. Khomyak*

Fedkovich Chernivtsi National University, 2 Kotsubinsky str., 58012 Chernivtsi, Ukraine  
e-mail: [v.khomyak@chnu.edu.ua](mailto:v.khomyak@chnu.edu.ua)

### Summary

**The purpose** of this paper is the growth of ZnS thin films using the radio-frequency (rf) magnetron sputtering; studying the effect of thermal annealing in air on the process of incorporation of oxygen anions into ZnS matrix; formation of  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$  alloy films and investigation of their structural, electrical and optical properties.

**Methods of research.** The crystalline structure and concentration of sulfur in grown films were investigated using DRON-4 technique within X-ray diffraction (XRD) and X-ray photo electronic spectroscopy (XPS), respectively. The optical transmission spectra were measured at 300 K using the advanced universal MDR-23 technique. The annealing was carried out in air at temperature  $T_a$ , varying from 350 °C to 800 °C, during three hours.

**Results of research.** The XRD spectrum of newly grown ZnS films has the only one peak, which is characteristic for the cubic ZnS. At  $T_a$  varying from 450 °C to 700 °C, the mixed ZnS and ZnO phases are observed. Only at  $T_a \geq 700$  °C, ZnS completely transforms into ZnO with wurtzite structure. The grown  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  films exhibit high transparency in the visible region of the spectrum (60 ÷ 90%). The value “bowing” of the parameter  $b = 3.5$  eV, which characterizes the change in the width of the band gap  $E_g(x)$ , determined from the optical absorption spectra, was obtained.

**Conclusions.** The presented results prove the possibility of guided control of the properties of ZnS films grown by rf-magnetron sputtering by choosing the optimal technological parameters, in particular, temperature, annealing time, etc.

**Keywords:** ZnS, ZnO, magnetron sputtering, film growth, annealing

УДК.621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136890>**СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ZnS<sub>0</sub>, ОДЕРЖАНИХ  
ТЕРМІЧНИМ ОКИСНЕННЯМ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnS***В. В. Хомяк*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
вул. Коцюбинського 2, v.khomyak@chnu.edu.ua**Реферат**

**Мета** роботи одержання тонких плівок ZnS реактивним височастотним (ВЧ) магнетронним розпиленням і дослідження впливу термічного відпалу на повітрі на процес введення аніонів кисню в матрицю ZnS і утворення плівок сплавів ZnO<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> та дослідження їх структурних, електричних та оптичних властивостей.

**Методи дослідження.** Кристалічна структура і вміст сірки вирощених плівок досліджувалась на установці DRON-4 з допомогою X-променевої дифракції (XRD) і X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) відповідно. Оптичні спектри пропускання вимірювались при 300 K на удосконаленій універсальній установці МДР-23. Відпал проводився на повітрі при різних температурах  $T_a$  від 350 °C до 800 °C упродовж трьох годин.

**Результати дослідження.** Спектр XRD щойно вирощених ZnS плівок показує тільки один пік, характерний для кубічного ZnS. При  $T_a$  від 450 °C до 700 °C спостерігаються змішані ZnS і ZnO фази. І тільки при  $T_a \geq 700$  °C ZnS повністю переходить в ZnO зі структурою вюрциту. Отриманим плівкам ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> властива висока прозорість у видимій області спектра (60 ÷ 90%). Отримано величину “bowing” параметра  $b = 3.5$  eV, що характеризує зміну ширини забороненої зони  $E_g(x)$ , визначену зі спектрів оптичного поглинання.

**Висновки.** Представлені результати вказують на можливість цілеспрямованого керування властивостями плівок ZnS, вирощених ВЧ-магнетронним розпиленням, шляхом вибору оптимальних технологічних параметрів, зокрема, температури, часу відпалу тощо.

**Ключові слова:** ZnS, ZnO, магнетронне розпилювання, вирощування плівок, відпал