

УДК 541.13.544.65

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК Sb_2Se_3 , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

© 2019 г. В. А. Меджидзаде^{1, *}, А. Ш. Алиев¹, И. Касумоглы², П. Г. Кулиев³, Д. Б. Тагиев¹

¹Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ 1143 Азербайджан

²Институт физики им. акад. Г. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 33, Баку, AZ 1143 Азербайджан

³Нахичеванский государственный университет, Университетский городок, Нахичевань, AZ 7012 Азербайджан

*e-mail: vuska_80@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

После доработки 09.04.2019 г.

Принята к публикации 16.04.2019 г.

Исследованы некоторые электрические свойства тонких полупроводниковых пленок Sb_2Se_3 , полученных из тартратных электролитов методом электрохимического осаждения. Установлено, что полученные пленки имеют *n*-тип проводимости. Кроме этого, определены некоторые полупроводниковые константы: коэффициент температурной чувствительности $B = 15100$ К, температурный коэффициент электросопротивления – при 300 К $\alpha = 0.167$ К⁻¹, при 400 К $\alpha = 0.094$ К⁻¹, а также ширина запрещенной зоны $E_g = 1.3$ эВ. Результаты показывают, что тонкие пленки Sb_2Se_3 могут быть использованы в преобразователях солнечной энергии и в термоэлементах.

Ключевые слова: поляризация, электроосаждение, электропроводность, сопротивление, термическая обработка

DOI: 10.1134/S0002337X19100105

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–5] проведен синтез и изучены свойства полупроводниковых материалов с высокой фотоэффективностью в видимой области спектра для использования в солнечных элементах [6].

Селенид сурьмы (Sb_2Se_3) является перспективным поглощающим материалом для тонкопленочных фотогальванических элементов из-за его оптических и электрических свойств. Это нетоксичный недорогостоящий материал с шириной запрещенной зоны 1.0–1.45 эВ и высоким коэффициентом поглощения $>10^5$ см⁻¹ [7–11].

Среди методов получения тонких пленок Sb_2Se_3 наиболее распространенными являются: термическое испарение [12–16], спиновое покрытие [8], химическое осаждение [17], методы адсорбции и ионного слоя [18], спрей-пиролиз [19], реактивное импульсное лазерное осаждение [20], электроосаждение [21–23] и др.

В литературе имеется ряд работ по изучению электрофизических свойств тонких пленок Sb_2Se_3 [24–28]: исследованы некоторые оптоэлектронные свойства [24, 27] и определена ширина запрещенной зоны Sb_2Se_3 , полученного в гидротермальных условиях, которая равна 1.78 эВ [25].

Теоретические расчеты показывают, что Sb_2Se_3 является полупроводником с непрямым переходом с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.036$ – 1.176 эВ при 300 К [26], что согласуется с экспериментальной шириной запрещенной зоны, полученной при измерении УФ-резонансной спектроскопии.

Как известно, полупроводники обладают рядом специфических свойств, резко отличающих их от проводников и диэлектриков, основным из которых является сильная зависимость удельной проводимости от воздействия внешних факторов (температуры, света, электрического поля и др.). Анализ литературных данных показывает, что метод получения влияет на электрофизические свойства Sb_2Se_3 .

Данная работа посвящена изучению электрофизических свойств тонких полупроводниковых пленок Sb_2Se_3 , полученных электрохимическим методом из тартратных электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение Sb_2Se_3 осуществлялось в потенциостатических условиях при потенциале -0.56 В (относительно хлорсеребряного электрода) из электролита состава 0.05 моль/л $SbOCl$ +

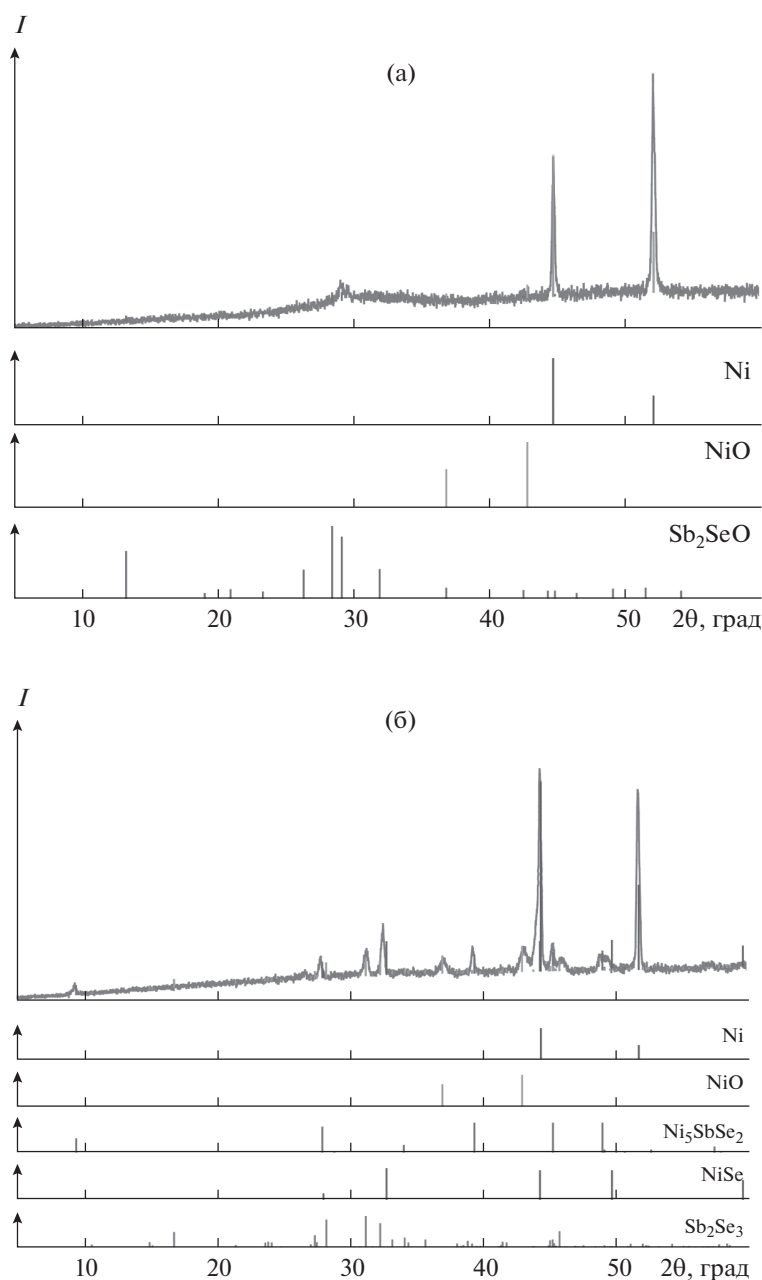


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа полученных пленок на поверхности Ni-электрода ($i = 2.5 \text{ А/дм}^2$) без термической обработки (а), с термической обработкой при $T = 703 \text{ К}$ (б).

+ 0.05 моль/л H_2SeO_3 + 0.007 моль/л $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ на Ni-подложке.

Электрические свойства тонких пленок Sb_2Se_3 изучали с помощью омметра марки Е6-10 и универсального вольтметра Б7-21.

Методом термозонда [28] определен тип проводимости полученных пленок.

Морфология, рельеф и элементный состав электроосажденных образцов изучены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss Sigma. Кроме этого, элементный состав определяли аналитическими ме-

тодами по соответствующим методикам для сурьмы [29] и селена [30] по отдельности.

Фазовый состав полученных тонких слоев был определен на рентгенофазовом анализаторе D2 Phaser компании Bruker ($\text{CuK}\alpha$ -излучение Ni-фильтр). Толщину тонких пленок Sb_2Se_3 определяли на микроскопе Линника марки МИИ-4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью потенциостатического метода при температуре 298 К получены тонкие пленки со-

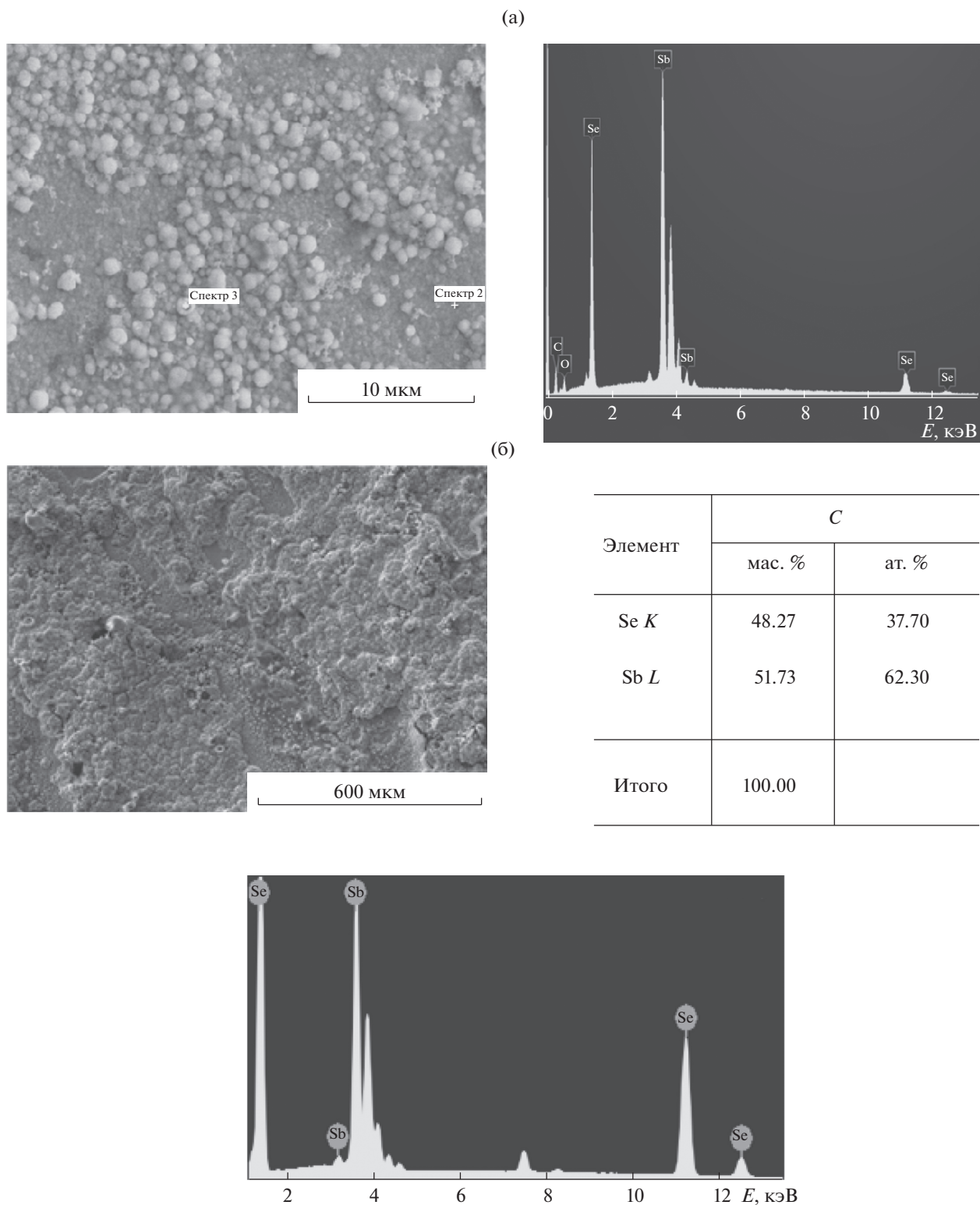


Рис. 2. Результаты СЭМ полученных тонких пленок без термической обработки (а), с термической обработкой при $T=703$ К (б).

става Sb_2SeO_5 (рис. 1а). После термической обработки при 703 К в течение 360 мин в атмосфере аргона эти пленки превращаются в кристаллические тонкие пленки Sb_2Se_3 (рис. 1б).

Эти результаты подтверждены данными СЭМ. Состав полученных при комнатной температуре пленок (без термической обработки) не соответствует составу Sb_2Se_3 (рис. 2а). А пленки стехио-

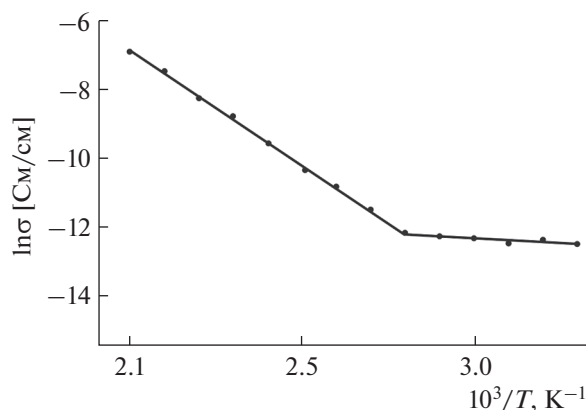


Рис. 3. Температурная зависимость собственной проводимости тонких пленок Sb_2Se_3 .

метрического состава Sb_2Se_3 получают при термической обработке при 703 К в атмосфере аргона в течение 360 мин (рис. 2б). Состав образцов также подтвержден аналитическими методами [29, 30].

Температурная зависимость собственной проводимости тонких пленок Sb_2Se_3 (рис. 3) характерна для полупроводников.

Представленная на рис. 3 зависимость характеризуется двумя прямолинейными участками. При относительно низких температурах электропроводность меняется незначительно, что соответствует примесной проводимости. С повышением температуры происходит переход примесной проводимости тонких пленок Sb_2Se_3 в собственную. Если сравнить полученные результаты с литературными данными (10^{-6} См/м [31]) видно, что значения электропроводности тонких пленок, полученных электрохимическим способом (3.6×10^{-4} См/м при 300 К), значительно выше, чем пленок, полученных термическим способом. Это можно объяснить разными размерами кристаллов, составляющих пленку, при получении разными способами.

Ширина запрещенной зоны, вычисленная по температурным зависимостям электропроводности по формуле $E_g = 2ktg\alpha$, для собственной проводимости равна 1.3 эВ, а для примесной – 0.1 эВ.

Кроме этого, по результатам экспериментов вычислен коэффициент температурной чувствительности по формуле $B = E_g/k$, характеризующий физические свойства тонких слоев. А по найденному значению B , используя формулу $\alpha = B/T^2$,

Таблица 1. Параметры тонких пленок Sb_2Se_3 , полученных электроосаждением

$E_g^{\text{собств}}$, эВ	$E_g^{\text{прим}}$, эВ	B , К	$\alpha(300 \text{ К})$, K^{-1}	$\alpha(400 \text{ К})$, K^{-1}
1.3	0.1	15100	0.167	0.094

вычислили температурный коэффициент электросопротивления α . Полученные значения E_g , B и α при 300 и 400 К приведены в табл. 1.

Тонкие полупроводниковые пленки Sb_2Se_3 толщиной 5–7 мкм, полученные методом электрохимического осаждения, имеют n -тип проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены электрические свойства тонких полупроводниковых пленок Sb_2Se_3 , электроосажденных из тартратных электролитов. Установлено, что полученные пленки имеют n -тип проводимости. Определены температурная зависимость электропроводности пленок и некоторые полупроводниковые константы (коэффициент температурной чувствительности B , температурный коэффициент электросопротивления α , ширина запрещенной зоны).

Результаты показывают, что тонкие пленки Sb_2Se_3 могут быть использованы в преобразователях солнечной энергии и в термоэлементах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Азербайджана в рамках научно-исследовательских программ по приоритетным направлениям в 2019–2020 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aliyev A.S., Elrouby M., Cafarova S.F.* Electrochemical Synthesis of Molybdenum Sulfide Semiconductor// Mater. Sci. Semicond. Proc. 2015. V. 32. P. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.006>
2. *Huseynov G.M., Mammadova N.A., Imanov H.A.* Obtaining of Nanosized Compound Sb_2S_3 on the Basis of Tioacetamide and Antimony (III) Chloride// Chem. Problems. 2017. V. 15. № 3. P. 329–334. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2017-3-329-334>
3. *Eftekhari A.* Molybdenum Diselenide ($MoSe_2$) for Energy Storage, Catalysis, and Optoelectronics // Appl. Mater. Today. 2017. V. 8. P. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.01.006>
4. *Aliyev A.Sh., Eminov Sh.O., Sultanova T.Sh. et al.* Electrochemical Production of Thin Films of Cadmium Sulphide on Nickel Electrodes and Research into Their Morphology// Chem. Problems. 2016. V. 14. № 2. P. 139–145.
5. *Софронов Д.С., Стариков В.В., Новикова Т.В., Вакслер Е.А., Матейченко П.В., Лебединский А.М., Бондаренко Я.А., Гаман Д.А.* Структура и свойства пленок $ZnSe$, полученных методом электрохимического осаждения // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1279–1283. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16110178>
6. *Кулова Е.Л., Николаев И.И., Фатеев В.Н., Алиев А.Ш.* Современные электрохимические системы аккумулярования энергии // Chem. Problems. 2018. Т. 16. № 1. С. 9–34. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-1-9-34>

7. *Im S., Lim C.S., Chang J., Lee Y., Maiti N., Kim H.J., Nazeeruddin M., Gratzel M., Seok S.* Toward Interaction of Sensitizer and Functional Moieties in Hole-Transporting Materials for Efficient Semiconductor-Sensitized Solar Cells // *Nano Lett.* 2011. № 11. P. 4789–4793.
<https://doi.org/10.1021/nl2026184>
8. *Choi Y.C., Mandal T.N., Yang W.S., Lee Y.H., Im S.H., Noh J.H., Seok S.I.* Sb₂Se₃ – Sensitized Inorganic–Organic Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Singlesource Precursor // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 126. P. 1353–1357.
<https://doi.org/10.1002/ange.201308331>
9. *Ngo T.T., Chavhan S., Kosta I., Miguel O., Grande H.-J., Tena-Zaera R.* Electrodeposition of Antimony Selenide Thin Films and Application in Semiconductor Sensitized Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. № 6. P. 2836–2841.
<https://doi.org/10.1021/am405416a>
10. *Patrick C.E., Giustino F.* Structural and Electronic Properties of Semiconductor Sensitized Solar-Cell Interfaces // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. P. 4663–4667.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201101103>
11. *Caracas R., Gonze X.* First-Principles Study of the Electronic Properties of A₂B₃ Minerals, with A = Bi, Sb and B = S, Se // *Phys. Chem. Miner.* 2005. V. 32. № 4. P. 295–300.
<https://doi.org/10.1007/s00269-005-0470-y>
12. *El-Sayad E.A.* Compositional Dependence of the Optical Properties of Amorphous Sb₂Se₃ – _xS_x thin films // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. V. 354. № 32. P. 3806–3811.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.05.004>
13. *Li Z., Chen X., Zhua H., Chen J., Guo Y., Zhang C., Zhang W., Niu X., Mai Y.* Sb₂Se₃ Thin Film Solar Cells in Substrate Configuration and the Back Contact Selenization // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2017. V. 161. P. 190–196.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.11.033>
14. *Liu X., Chen J., Luo M., Leng M., Xia Z., Zhou Y., Qin S., Xue D.-J., Lv L., Huang H., Niu D., Tang J.* Thermal Evaporation and Characterization of Sb₂Se₃ Thin Film for Substrate Sb₂Se₃/CdS Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 13. № 6. P. 10687–10695.
<https://doi.org/10.1021/am502427s>
15. *Li Z., Zhu H., Guo Y., Niu X., Chen X., Zhang C., Zhang W., Liang X., Zhou D., Chen J., Mai Y.* Efficiency Enhancement of Sb₂Se₃ Thin-Film Solar Cells by the Coevaporation of Se and Sb₂Se₃ // *Appl. Phys. Express.* 2016. V. 9. № 5. P. 052302.
<https://doi.org/10.7567/APEX.9.052302>
16. *Zhou Y., Wang L., Chen S., Qin S., Liu X., Chen Jie, Xue D.-J., Luo M., Cao Y., Cheng Y., Sargent E.H., Tang J.* Thin-Film Sb₂Se₃ Photovoltaics with Oriented Onedimensional Ribbons and Benign Grain Boundaries // *Nat. Photon.* 2015. № 9. P. 409–415.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.78>
17. *Rodríguez-Lazcano Y., Peña Y., Nair M.T.S., Nair P.K.* Polycrystalline Thin Films of Antimony Selenide via Chemical Bath Deposition and Post Deposition Treatments // *Thin Solid Films.* 2005. V. 493. № 1. P. 77–82.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.238>
18. *Lokhande C.D., Sankapal B.R., Sartale S.D., Pathan H.M., Giersig M., Ganesan V.* A Novel Method for the Deposition of Nanocrystalline Bi₂Se₃, Sb₂Se₃ and Bi₂Se₃–Sb₂Se₃ Thin Films SILAR // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V. 182. № 3. P. 413–417.
19. *Rajpure K.Y., Bhosale C.H.* Effect of Se Source on Properties of Spray Deposited Sb₂Se₃ Thin Films // *Mater. Chem. Phys.* 2000. V. 62. № 2. P. 169–174.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00173-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00173-X)
20. *Xue M.-Z., Fu Z.-W.* Pulsed Laser Deposited Sb₂Se₃ Anode for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloy. Compd.* 2008. V. 458. № 1. P. 351–356.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.109>
21. *Torane A.P., Bhosale C.H.* Preparation and Characterization of Electrodeposited Sb₂Se₃ Thin Films from Non-Aqueous Media // *J. Phys. Chem. Solids.* 2002. V. 63. № 10. P. 1849–1855.
22. *Fernandez A.M., Merino M.G.* Preparation and Characterization of Sb₂Se₃ Thin Films Prepared by Electrodeposition for Photovoltaic Applications // *Thin Solid Films.* 2000. V. 366. № 1. P. 202–206.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00167-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00167-1)
23. *Majidzade V.A.* The Effect of Various Factors on the Composition of Electrolytic Thin Films Sb–Se // *Chem. Problems.* 2018. V. 16. № 3. P. 331–336.
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-3-331-336>
24. *Chao Chen, David C. Bobela, Ye Yang, Shuaicheng Lu, Kai Zeng, Cong Ge, Bo Yang, Liang Gao, Yang Zhao, Matthew C. Beard, Jiang Tang.* Characterization of Basic Physical Properties of Sb₂Se₃ and Its Relevance for Photovoltaics // *Front. Optoelectron.* 2017. V. 10. № 1. P. 18–30.
<https://doi.org/10.1007/s12200-017-0702-z>
25. *Jyotiranjan Ota, Suneel Kumar Srivastava.* Synthesis and Optical Properties of Sb₂Se₃ Nanorods // *Opt. Mater.* 2010. V. 32. № 11. P. 1488–1492.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.007>
26. *Chao Chen, Weiqi Li, Ying Zhou, Cheng Chen, Miao Luo, Xinsheng Liu, Kai Zeng, Bo Yang, Chuanwei Zhang, Junbo Han, Jiang Tang.* Optical Properties of Amorphous and Polycrystalline Sb₂Se₃ Thin Films Prepared by Thermal Evaporation // *Appl. Phys. Lett.* 2015. № 107. 043905 (5).
<https://doi.org/10.1063/1.4927741>
27. *Kamruzzaman M., Chaoping Liu, A.K.M. Farid Ul Islam, J.A. Zapien.* A Comparative Study on the Electronic and Optical Properties of Sb₂Se₃ Thin Film // *Физика и техника полупроводников.* 2017. V. 51. № 12. P. 1615–1624.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2017.12.45184.8396>
28. *Гаркуша Ж.М.* Основы физики полупроводников. М.: Высш. школа, 1982. 243 с.
29. *Немодрук А.А.* Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978. 224 с.
30. *Назаренко И.И., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. 251 с.
31. *Shuo Chen, Xvsheng Qiao, Zhuanghao Zheng, Michel Cathelinaud, Hongli Ma, Xianping Fan, Xianghua Zhang.* Enhanced Electrical Conductivity and Photoconductive Properties of Sn-Doped Sb₂Se₃ Crystals // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 24. № 6. P. 6465–6470.