

Таблица 2

Добавляемый фильтр	x_{\min}	x_{\max}	x_{cp}	y_{\min}	y_{cp}	y	δ
Без дополнительной фильтрации	0.69846	0.69923	0.69882	0.29634	0.29704	0.29663	0.00026
Удаление геометрического шума	0.69849	0.69937	0.69894	0.29618	0.29696	0.29666	0.00025
Усреднение по 10 измерениям	0.69952	0.69994	0.69973	0.29665	0.29681	0.29673	0.00013
Отсечка порогового значения на уровне 0.5	0.70533	0.70558	0.70545	0.29434	0.29458	0.29446	0.00007
Сплайн-фильтрация с весом 1	0.70540	0.70552	0.70549	0.29440	0.29452	0.29443	0.00003

Подводя итоги проделанному эксперименту по воспроизводимости результатов колориметрических измерений СИД, можно сделать вывод, что оптический спектрометр в режиме спектрофотометра позволяет достичь требуемой воспроизводимости результата при измерениях цветовых параметров СИД. Очевидно, что методы цифровой фильтрации сигнала позволяют кардинально улучшить качество полученных спектров излучения. Устранение шумов исключает эффект разбеливания цвета при колориметрических измерениях, а также повышает воспроизводимость результатов этих измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуревич М. М. Цвет и его измерение. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1950. 269 с.
2. Барченко В. Т., Быстров Ю. А., Колгин Е. А. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве. СПб.: Энергоатомиздат, 2001. 332 с.
3. Роджерс Д., Адамс Дж. Математические основы машинной графики. М.: Мир, 2001. 604 с.
4. Никифоров С. Температура в жизни и работе светодиодов// Компоненты и технологии. 2006. № 1. С. 18–23.

R. V. Yudin, D. K. Kostrin, D. I. Shishov, A. A. Uhov

INCREASING ACCURACY AND REPRODUCIBILITY OF RESULTS OF COLORIMETRIC MEASUREMENTS OF LIGHT-EMITTING DIODES

Correction of a spectral characteristic of an optical spectrometer is considered. Influence of different methods of digital filtering of a signal on quality of a received spectrum of radiation is shown. Reproducibility of colorimetric measurements of light-emitting diodes is researched in case of application of digital filtering of a signal.

Light-emitting diode, spectrometer, signal filtering, colorimetric measurements

УДК 544.72.023.26

**С. С. Туленин, Е. А. Федорова, Л. Н. Маскаева,
Ю. М. Спивак, В. А. Мошников, В. Ф. Марков**

МИКРОСТРУКТУРА ГИДРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК Cu–Ga–Se

С использованием атомно-силовой и растровой электронной микроскопии исследована структура поверхности тонких пленок Cu–Ga–Se, полученных совместным гидрохимическим осаждением селенидов меди (I) Cu_2Se и галлия Ga_2Se_3 . Показано изменение архитектуры слоев и их морфологии после термической обработки в воздушной атмосфере при 723 К.

Селенид меди (I), селенид галлия (III), гидрохимическое осаждение, тонкие пленки, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия

Диселенид меди (I) и галлия наряду с диселенидом меди (I) и индия являются перспективными материалами солнечной энергетики благодаря комплексу уникальных свойств, к числу которых можно отнести оптимальную ширину запрещенной зоны (1.6 эВ), высокий коэффициент поглощения солнечного излучения, радиационную устойчивость.

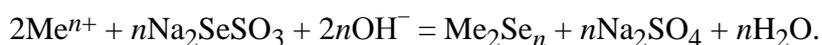
В то же время большинство существующих методов получения (термическое испарение в вакууме, пульверизация водных растворов с пиролизом на нагретой подложке, молекулярно-лучевая эпитаксия, высокочастотное ионное распыление) обладают рядом недостатков, связанных с использованием высоких температур, достаточно сложного технологического оборудования, создания глубокого вакуума. Значительный интерес в этой связи представляет метод химического осаждения пленок из водных растворов [1]. В литературе практически отсутствуют данные об использовании этого метода для получения тонких пленок в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

Понимая практическую важность полупроводниковых соединений на основе селенидов меди (I) и галлия для солнечной энергетики и отсутствие доступных и эффективных технологических приемов их выращивания, в работе была предпринята попытка использования гидрохимического синтеза для получения тонких пленок $\text{Cu}-\text{Ga}-\text{Se}$ путем совместного осаждения из реакционной смеси индивидуальных селенидов металлов.

Известно [2], что микроструктура полупроводниковых соединений во многом определяет их функциональные свойства, в том числе величину фототока для материалов, используемых в качестве преобразователей солнечного излучения, а мощными современными инструментами исследования морфологии поверхности являются атомно-силовая и растровая электронная микроскопии.

Целью работы, результаты которой представлены настоящей статьей, являлось исследование микроструктуры и морфологии гидрохимически осажденных пленок $\text{Cu}-\text{Ga}-\text{Se}$ с использованием атомно-силовой и растровой микроскопии.

Формирование пленок селенидов металлов из водных растворов на диэлектрической матрице базируется на взаимодействии растворимых солей металлов с органическими или неорганическими селеносодержащими соединениями. Синтез слоев на основе селенидов меди (I) и галлия проводился из реакционной смеси, содержащей водные растворы солей хлорида меди CuCl_2 , нитрата галлия $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и селеносульфата натрия Na_2SeSO_3 . В качестве подложек использовали ситалл марки СТ-50-1. Осаждение пленок проводили при 333 К в течение 120 мин. Для прогнозирования условий совместного химического осаждения селенидов меди (I) и галлия, также их гидроксидов предварительно был проведен анализ ионных равновесий в системе с использованием известных термодинамических констант. Расчет условий образования гидроксидов металлов вызван тем, что их присутствие может оказать мешающее влияние на процесс, особенно это касается галлия, легко гидролизующегося в водном растворе с образованием устойчивых гидроксокомплексов. Проведенный анализ ионных равновесий позволил обоснованно выбрать начальные условия получения селенидов меди и галлия по реакции



Согласно расчетам ионных равновесий, выполненных ранее в соответствии с приведенным уравнением, для осаждения халькогенидов данных металлов при относительно малых концентрациях их солей оптимальными условиями следует считать диапазон $\text{pH} = 5 \dots 10$ и повышенную температуру синтеза.

Исходя из этого, в результате гидрохимического соосаждения селенидов меди и галлия были получены слои толщиной 120...215 нм, обладающие удовлетворительной адгезией к подложке. Отметим, что в реакционную смесь медь вводилась в двухвалентном состоянии Cu^{2+} в виде соли CuCl_2 , однако по результатам РФЭ-анализа осажденных пленок в их составе присутствует только ее одновалентная форма Cu^+ . Согласно работе [3], это связано с созданием восстановительной среды в реакционной смеси за счет высокого редокс-потенциала селеносульфата натрия $\phi_{\text{SeSO}_3^{2-}/\text{Se}^{2-}, \text{SO}_3^{2-}} = -0.87 \text{ \AA}$.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, проведенной на базе электронного спектрометра ESKALAB МК II с магниевым катодом в качестве источника немонахроматического рентгеновского излучения MgK_α (1253.6 эВ), в приповерхностных слоях пленок установлено 7.95 ат. % меди, 19.65 ат. % галлия, 4.97 ат. % селена и значительное количество кислорода в составе гидроксидных фаз.

Электронно-микроскопическое исследование морфологии химически синтезированных на ситалле пленок Cu-Ga-Se с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA с оценкой распределения микрокристаллитов по размерам показало (рис. 1), что наблюдаемый средний размер частиц в плоскости подложки составляет ~300 нм согласно гистограмме 1 и интегральной кривой 2 распределения частиц по размерам (рис. 1, б). Как видно из гистограммы, поперечный размер кристаллитов в целом находится в диапазоне 60...600 нм.

Из рис. 1, а, на котором представлено электронно-микроскопическое изображение поверхности пленки Cu-Ga-Se , видно, что кристаллиты являются, в свою очередь, агрегатами более мелких частиц (50...200 нм). Стоит отметить, что слой Cu-Ga-Se равномерно и практически полностью покрывает поверхность ситалловой подложки.

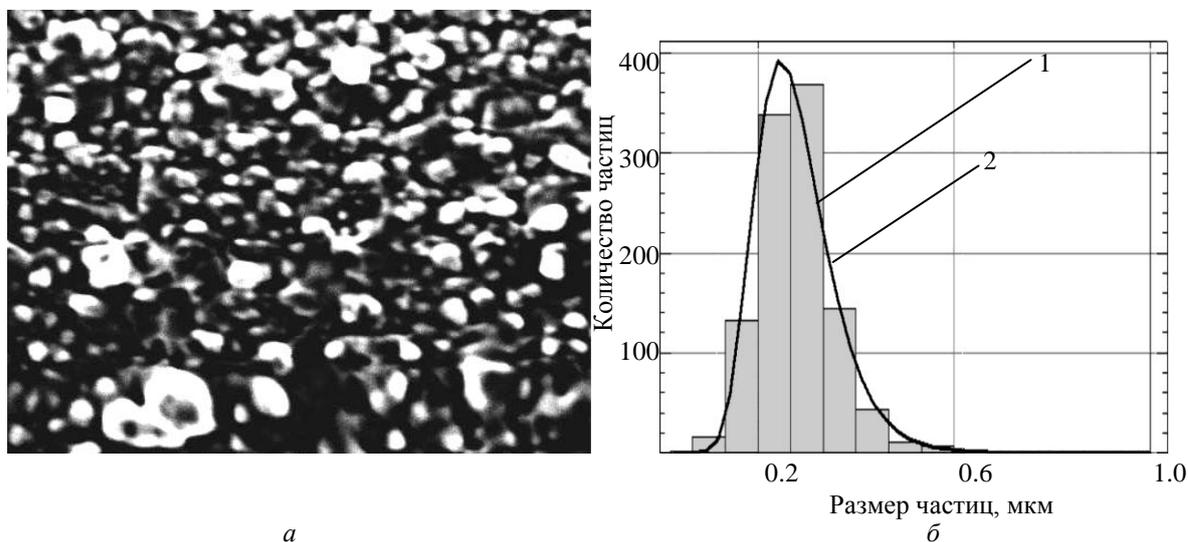


Рис. 1

В сравнении с растровым электронным микроскопом (РЭМ), который дает псевдо-трехмерное изображение поверхности образца, атомно-силовой микроскоп (АСМ) позволяет получить истинно трехмерный рельеф поверхности при более высоком разрешении. Кроме того, атомно-силовая микроскопия позволяет получать информацию об особенностях строения, фазовом составе на качественном уровне, электрофизических свойствах с высоким пространственным разрешением [4].

По данным атомно-силовой микроскопии участка поверхности пленки Cu–Ga–Se размером 5×5 мкм, выполненной сканирующим зондовым микроскопом «Ntegra Terma» (Россия, NT-MDT) при сканировании в контактном режиме на воздухе в условиях комнатной температуры, установлено, что структура поверхностного слоя сильно разупорядочена и сформирована из агрегатов различной архитектуры (рис. 2). Анализ полученного изображения образца с использованием программного пакета Nova позволил определить основные характеристики рельефа поверхности, характеризующие микроструктуру синтезированных слоев. К важной информации следует отнести резкие перепады высот (параметр, определяющий среднеквадратичную шероховатость (S_q), значительно ниже, чем максимальная высота профиля поверхности 351.5 нм). Это может указывать на неоднородность рельефа поверхности. Шероховатость по 10 наибольшим высотам и впадинам (S_z) составила 175.6 нм. Средний перепад высот рельефа (Average) составляет 133.3 нм. Средняя арифметическая (S_a) и средняя квадратичная S_q шероховатости равны 28.0 и 37.4 нм соответственно.

Коэффициент асимметрии структуры S_{sk} значительно больше нуля, что свидетельствует о неравномерном распределении кристаллитов относительно центра исследуемого участка. Эксцесс (S_{ka}), равный 2.97, характеризует значительную протяженность распределения и резко выраженную остроту вершин детектируемых элементов.

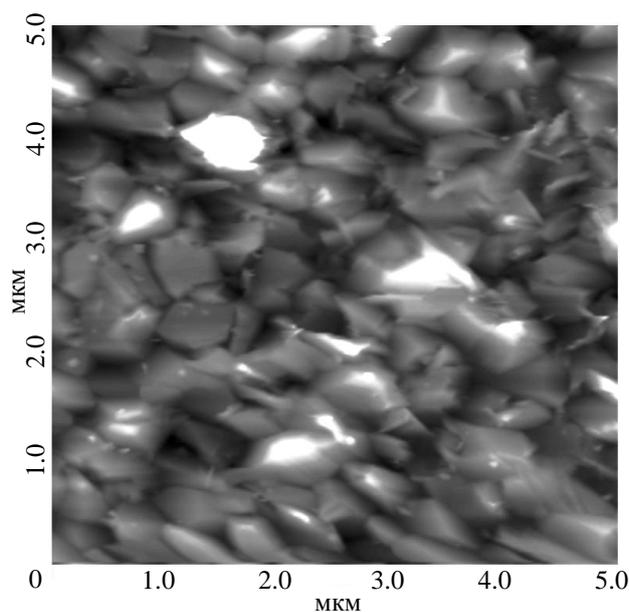


Рис. 2

Для более детального изучения поверхности синтезированных слоев использовалась атомно-силовая микроскопия в режиме отображения латеральных сил (ЛСМ) как разновидность сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), в которой в качестве аналитического сигнала выступала величина поперечного изгиба кантилевера. Также ЛСМ потенциально позволяет качественно определять количество фаз в случае относительно гладкого рельефа изучаемых объектов по изменению силы трения острия зонда об исследуемую поверхность, которая влияет на величину поперечного изгиба консоли зондового датчика [2].

Однако в случае развитой поверхности, как для тонкопленочного слоя Cu–Ga–Se, этот метод преимущественно позволяет выявлять наличие дефектов, а также проводить более подробный анализ морфологии исследуемой поверхности. Из-за поперечного закручивания зонда на резких перепадах высот возможно получать более четкие изображения границ, т. е. контрастные изображения формы зерен, границ, стыков, а также обнаруживать мелкие неоднородности на изучаемой поверхности, которые не обращают на себя внимание на изображениях рельефа поверхности (топографии) из-за общего относительно большого перепада по высоте.

На рис. 3, *a* приведено АСМ-изображение участка поверхности свежесозданной пленки Cu–Ga–Se, полученной при температуре синтеза 333 К, размером 800×800 нм, на рис. 3, *б* – трехмерная обработка данного участка. Благодаря съемке в режиме отображения латеральных сил отчетливо видно, что поверхность зерен состоит из упорядоченных глобулярных кластеров размером ~20 нм. Однако поверхность пленки неоднородна, наблюдаемые нанонеровности можно отнести к характерной особенности рельефа поверхности подложки.

Определение типа проводимости осажденных пленок Cu–Ga–Se по измерению знака термоЭДС при сравнительных измерениях с образцами допированного кремния *n*-типа свидетельствует о преобладании в них электронного типа носителей.

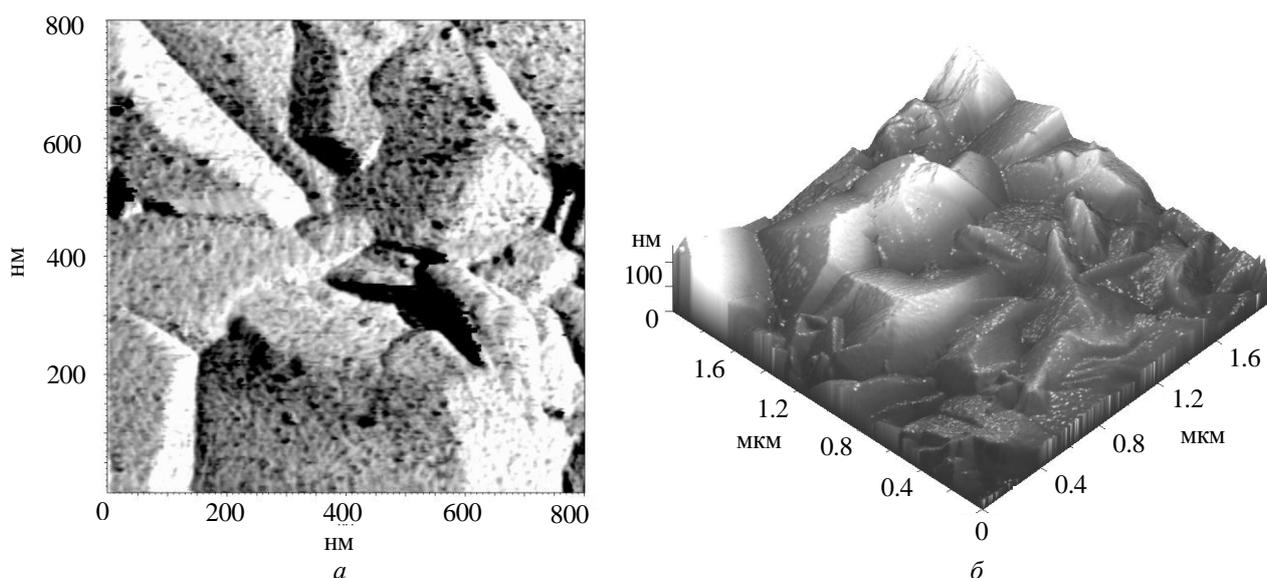


Рис. 3

Известно, что термический отжиг полупроводниковых пленок играет двоякую роль: приводит к рекристаллизации и упорядочению их структуры [5], а также обеспечивает в определенных пределах изменение фазового состава за счет появления примесных кислородсодержащих фаз [6]. Влияние продуктов окисления на электрофизические свойства слоев может проявляться через образование локализованных на межфазных границах кристаллитов центрах, выступающих ловушками для неосновных носителей. Проведенная в работе термообработка тонкопленочных образцов Cu–Ga–Se в печи SNOL 8.2/1000 путем их нагрева на воздухе до температуры 723 К с последующим медленным остыванием в течение 12 ч вместе с отключенной печью показала изменение типа проводимости пленок с «*n*» на неустойчивый «*p*».

Рельеф поверхности термообработанных пленок диселенида меди и галлия по данным атомно-силовой микроскопии имеет более однородный характер. На рис. 4, *a* приведено АСМ-изображение (контактный режим) участка пленки Ga–Cu–Se размером 1000×1000 нм, термообработанной при 723 К, на рис. 4, *б* – его трехмерное представление. Пленка преимущественно состоит из частиц сферической формы диаметром от 120 до 180 нм. Сравнение полученных данных с микроизображением для свежесозданных слоев Cu–Ga–Se, представленных на рис. 2, свидетельствует, что размеры кристаллитов существенно уменьшились. В то же время на поверхности выявлены локальные выступы с резкими перепадами высот, вызванные более крупными образованиями, состоящими из сравнительно мелких

частиц (параметр, определяющий среднеквадратическую шероховатость значительно ниже, чем наибольшая высота профиля поверхности 355.6 нм). Высота подобных выступов варьируется от 350 до 650 нм. Средний перепад высот рельефа составил 149.9 нм.

Достигнутое при съемке разрешение позволяет сделать важный вывод о том, что шарообразные агрегаты на поверхности пленки состоят из более мелких зерен с размерами до 40...50 нм, ориентированных друг относительно друга приблизительно под углом 120°, что характеризует относительную устойчивость такой структуры.

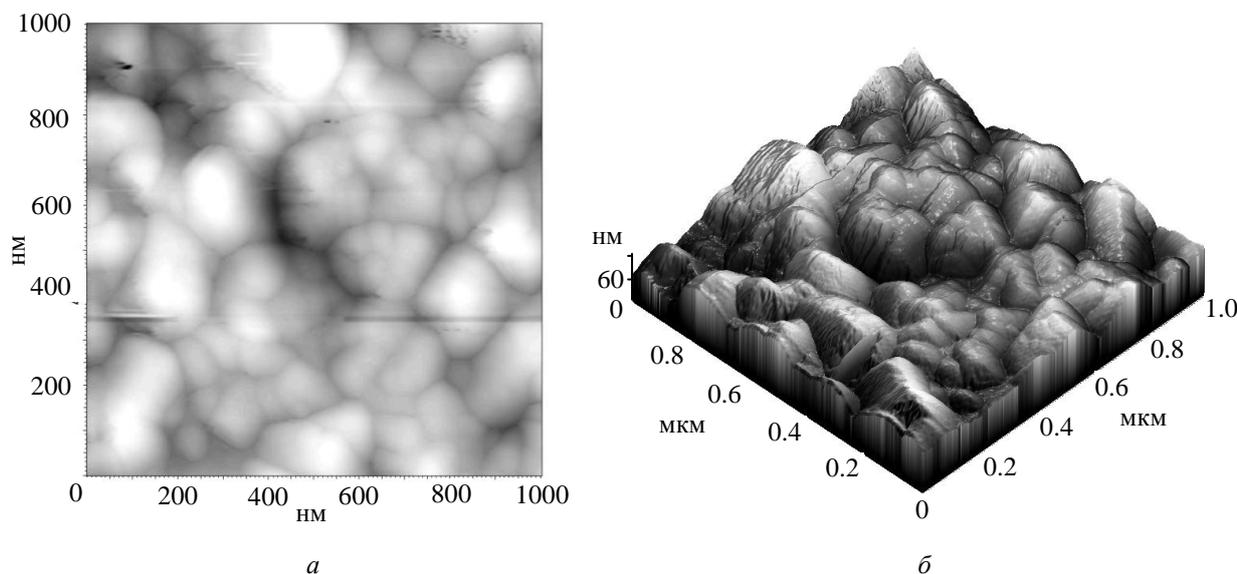


Рис. 4

Данные ЛСМ термически обработанных слоев также указывают на относительную однородность поверхности исследуемой тонкопленочной структуры, несмотря на более крупные включения. В то же время наноструктурный характер строения зерен по результатам ЛСМ не был обнаружен. По всей вероятности, изменение морфологических характеристик после термической обработки связано с окислением поверхности пленки, сопровождающимся образованием оксидных «шапок» на ее поверхности.

На основе проведенного анализа результатов использования атомно-силовой и растровой электронной микроскопии удалось с высоким разрешением выявить различия в поверхностной организации свежесажженных и термообработанных слоев диселенида меди и галлия. Было установлено, что морфология свежесажженных и термообработанных пленок кардинально различается. Эти изменения затрагивают как размер и форму кристаллитов, так и их внутреннюю структурную организацию.

Таким образом, метод совместного гидрохимического осаждения индивидуальных селенидов меди (I) и галлия с последующим термическим отжигом полученных пленок можно рассматривать как способ создания упорядоченных наноструктурных тонкопленочных слоев Cu–Ga–Se. Целенаправленное управление процессами структурообразования может быть осуществлено как изменением химического состава реакционной ванны, так и варьированием условий синтеза и термического отжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
2. Мошников В. А., Спивак Ю. М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики микро- и наноэлектроники. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. 80 с.

3. Рубинская Т. Б. Определение различных форм селена методами вольтамперометрии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2007. 22 с.

4. Спивак Ю. М., Мошников В. А. Особенности строения фоточувствительных поликристаллических слоев на основе PbCdSe сетчатого типа // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 1. С. 97–102.

5. Термосенсибилизация химически осажденных пленок селенида свинца / В. М. Баканов, З. И. Смирнова, Л. Н. Маскаева и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 4. С. 401–408.

6. Голубченко Н. В., Мошников В. А., Чеснокова Д. Б. Исследование микроструктуры и фазового состава поликристаллических слоев селенида свинца в процессе термического окисления // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 3. С. 464–478.

S. S. Tulenin, E. A. Fedorova, L. N. Maskaeva, Y. M. Spivak, V. A. Moshnikov, V. F. Markov

MICROSTRUCTURE OF CHEMICAL BATH DEPOSITED CU–GA–SE THIN FILMS

The surface structure of Cu–Ga–Se thin films prepared by collateral chemical bath deposition of copper (I) Cu_2Se and gallium selenides Ga_2Se_3 was investigated by means of an atomic-force microscopy and scanning electron microscopy. The change of the layers architecture and morphology after thermal processing in air atmosphere at 723 K was showed.

Gallium selenide (III), copper selenide (I), chemical bath deposition, thin films, atomic-force microscopy, scanning electron microscopy