

ПОШАРОВЕ ХІМІЧНЕ ПОВЕРХНЕВЕ ОСАДЖЕННЯ ПЛІВОК CdS З ВОДНОГО РОЗЧИНУ CdCl₂

Г. А. Ільчук¹, В. В. Кусьнеж¹, П. Й. Шаповал², В. О. Українець¹, С. В. Лукашук¹,
А. М. Коструба³, Р. Я. Серкіз⁴

¹Національний університет "Львівська політехніка", кафедра фізики, вул. С. Бандери 12, 79013, Львів

²Національний університет "Львівська політехніка", кафедра аналітичної хімії, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів

³Львівська комерційна академія, кафедра хімії і фізики, вул. У. Самчука, 9, 79011, Львів

⁴Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна

(Отримано 8 грудня 2008 р.; в остаточному вигляді — 30 червня 2009 р.)

Розвинуто метод шарового хімічного поверхневого осадження (ХПО) для синтезу плівок CdS з використанням розчину солі CdCl₂ на скляні та покриті ІТО скляні підкладки, отримано плівки CdS. Продемонстровано можливість одержати плівки CdS із товщинами в діапазоні від 40 до 100 нм для використання їх як вікон при створенні сонячних комірок на основі гетеропереходів CdS/CdTe. Дослідженням структурних та оптичних властивостей плівок CdS показано, що вони мають аморфну структуру з включеннями кубічної фази. Плівки CdS характеризуються наявністю краю фундаментального поглинання, який формується прямими міжзонними оптичними переходами.

Ключові слова: плівки CdS, хімічне поверхнєве осадження, структура та морфологія тонких плівок.

PACS number(s): 71.55.Gs, 81.16.Be, 68.55.–a

I. ВСТУП

Покращання ефективності фотоперетворення в сонячних комірках типу CdS/CdTe, у яких плівка CdS виконує функцію вікна, вимагає зменшити втрати на оптичне поглинання фотонів з енергіями $h\nu < 2.5$ eV. Цього досягають за використанням тонких плівок CdS. Для виготовлення ультратонких (від 30 до 100 нм) та суцільних плівок CdS використовують технологію осадження з хімічних ванн (ОХВ), де плівки CdS осаджують у ванні на потрібні підкладки з розчину, що містить солі кадмію та сполук сірки [1, 2].

У нашій роботі для одержання тонких плівок CdS використано метод хімічного поверхневого осадження (ХПО). Він полягає у використанні поверхні зразка як джерела тепла, що дає змогу локалізувати область осадження плівки CdS на поверхні підкладки. Ми розвинули метод ХПО для осадження плівок CdS з водного розчину солі CdCl₂, отримано тонкі плівки CdS та досліджено їхні властивості. Уперше показано, що товщина ХПО плівок лінійно зростає зі збільшенням кількості осаджених шарів при використанні хлориду кадмію [3].

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для ХПО використано свіжовиготовлений 0.015M розчин хлориду кадмію CdCl₂, 1.5M розчин тіомочевини CS(NH₂)₂, 14.28M розчин гідроксиду амонію NH₄OH і дистильовану воду. Вихідні молярні концентрації компонентів робочого розчину дорівнювали: $C(\text{CdCl}_2) = 0.001$ моль/л; $C(\text{CS}(\text{NH}_2)_2) = 0.1$ моль/л; $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 1.8$ моль/л, а значення pH = 12. Перед

осадженням відповідно підготували підкладки (скло та ІТО/скло, 16мм×20мм). Процес осадження та попередня підготовка відбувалися за відпрацьованою методикою [4].

Товщини плівок CdS та швидкість їх зростання визначали за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М, обробкою експериментальних даних за зміною поляризаційних характеристик випромінювання після його відбивання від межі розділу повітря–плівка CdS.

Із використанням растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 в режимах відбитих та вторинних електронів досліджено морфологію поверхні плівок. Для знімання заряду при дослідженні морфології використовували плівки CdS на електропровідних підкладках ІТО/скло.

Кристалічність структури плівок CdS вивчали з використанням даних із відбивання, отриманих на автоматичному рентгенівському дифрактометрі HZG-4A. Експериментальні масиви інтенсивностей малокутової рентгенівської дифракції випромінювання CuK_α отримували методом послідовного сканування. Для різних зразків підбирали оптимальну експозицію. Оптичні спектри поглинання плівок CdS одержали за допомогою комп'ютеризованого монохроматора МДР-23. Порівняльний сигнал проходив через пластинки, ідентичні з підкладками для досліджуваних плівок.

III. ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdS

Виготовлено серії зразків із різною кількістю шарів CdS, осаджених при однакових технологічних умовах. Типові дані еліпсометричних вимірювань товщин плівок та усереднені швидкості їх осадження наведено на рис. 1. Процес елементарного осадження припинявся

після трьох хвилин, не виходячи на насичення товщини плівки. Рис. 1 демонструє практично лінійну залежність товщин плівок від тривалості осадження. Швидкість першого осадження плівки на скляну підкладку найбільша, ~ 12 нм/хв. На другому та наступних етапах пошарового осадження швидкість зменшується до 8 нм/хв, оскільки в ролі підкладки виступає вже первинно сформована плівка CdS. Завдяки цьому швидкості зростання наступних послідовно осаджуваних шарів — однакові і товщина загальної плівки збільшується на однакові величини. Ця обставина дає змогу з високою точністю керувати їхньою товщиною. Точність еліпсометричних вимірювань товщини збільшувалася в міру зростання загальної товщини плівки, так що абсолютна похибка змінювалася від ± 10 нм до ± 5 нм (рис. 1).

| № зразка | к-сть осаджень | час одного осадження, хв | сумарний час осадження, хв |
|----------|----------------|--------------------------|----------------------------|
| 9 | 4 | 3 | 12 |
| 18 | 1 | 3 | 3 |
| 19 | 2 | 3 | 6 |
| 20 | 3 | 3 | 9 |

Таблиця 1. Умови ХПО тонких плівок CdS із водного розчину CdCl₂ при 70°C.

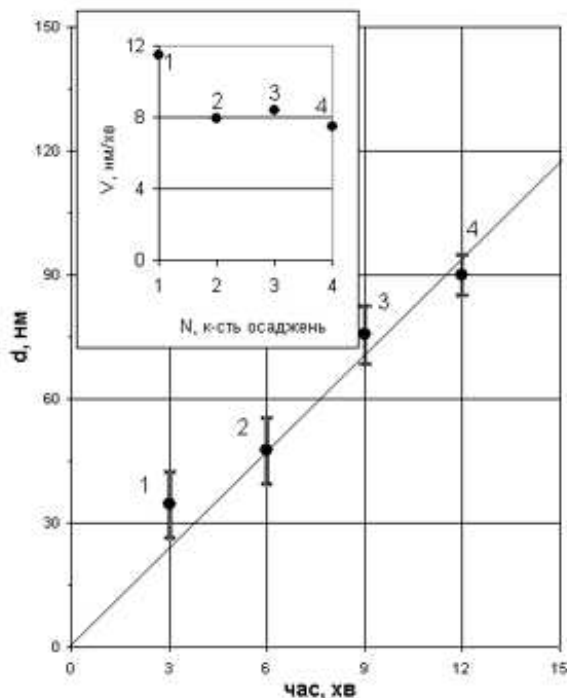


Рис. 1. Узагальнена залежність товщини d плівок CdS, осаджених із водного розчину солі CdCl₂ методом ХПО, від часу та кількості елементарних осаджень для зразків № 9 (точка 4), №18 (точка 1), №19 (точка 2), №20 (точка 3). Тривалість осадження одного шару 3 хв. На вставці — усереднені швидкості осадження CdS.

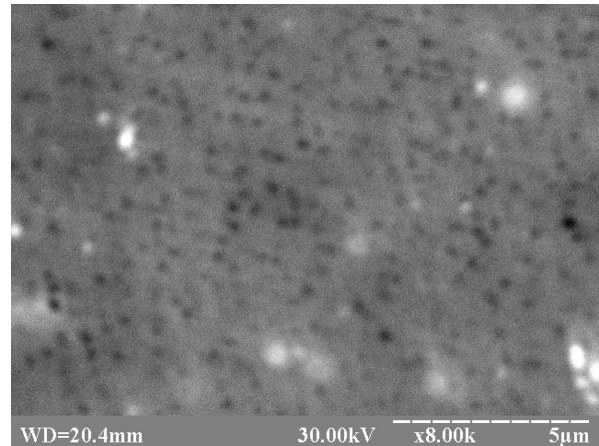


Рис. 2. Морфологія поверхні плівки CdS, осадженої з розчину солі CdCl₂ (зразок №10) у режимі відбитих електронів РЕММА-102-02. Прискорююча напруга 30 кВ, $\times 8000$.

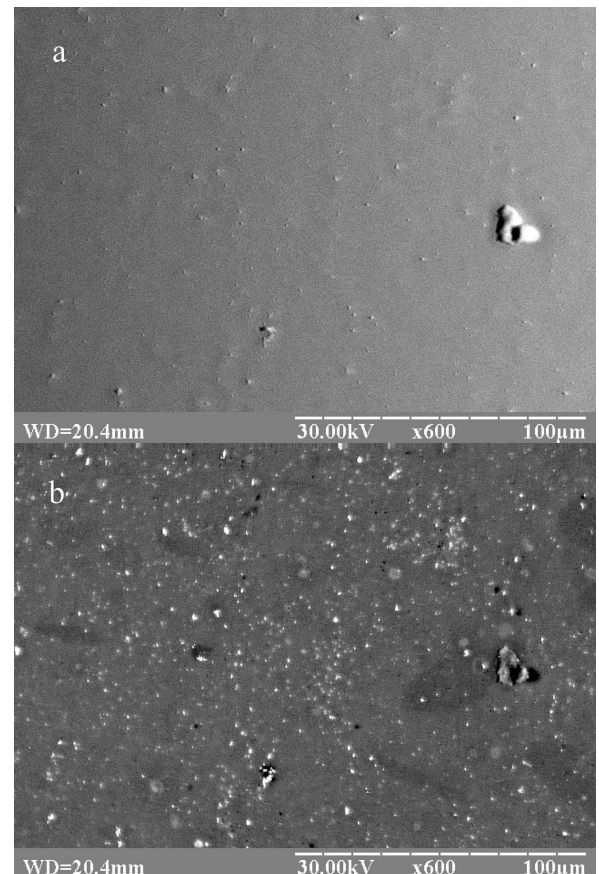


Рис. 3. Морфологія поверхні плівки CdS, осадженої з розчину солі CdCl₂ (зразок №10), зображено той самий квадрат поверхні плівки в режимі: а — вторинних електронів, б — відбитих електронів. Прискорююча напруга 30 кВ, $\times 600$.

Результати дослідження морфології поверхні плівок CdS на растровому електронному мікроскопі наведено на рисунках: у режимі відбитих електронів (рис. 2, рис. 3б) — якісно відображає склад поверх-

хні (чим світліша точка, тим важчий елемент), та (рис. 3а) — у режимі вторинних електронів (відображає рельєф поверхні). Як видно з рис. 3а, плівка CdS ($d = 95$ нм) повністю покриває підкладку і по всій площі зразка є однорідною й суцільною. У режимі відбитих електронів на фотографіях спостерігаються білі крапки, що вказують на місця локалізації важчої, порівняно з плівкою, фази.

Зіставлення зображень плівки CdS, одержаних у режимах відбитих і вторинних електронів (рис. 3), дає змогу переконатися, що вкраплення важчої фази є на поверхні плівки. Отже, ці вкраплення (частинки на поверхні), швидше за все, утворюються на кінцевому етапі осадження плівок. Концентрація частинок на поверхні в досліджених плівках CdS становить 10^7 см $^{-2}$ (зразок №10). Для порівняння, найкращі результати для концентрації частинок на поверхні при осадженні з розчину в об'ємі становлять 10^8 см $^{-2}$ [3].

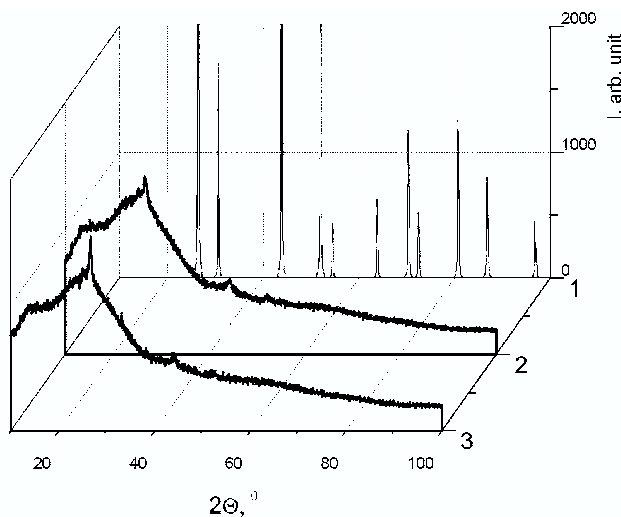


Рис. 4. Нормовані за часом експозиції дифрактограми плівок CdS на скляних підкладках. Криві 2 і 3 відповідають плівкам CdS до та після відпалу (400°C , 30 хв) у замкнутому об'ємі відповідно. Для порівняння, крива 1 — дифрактограма кубічної модифікації монокристалу CdS.

Експериментальні дифрактограми, одержані від плівок CdS на склі, показано на рис. 4. У досліджених зразках (криві 2 і 3) вираженою є аморфність плівок CdS з помітною наявністю кубічної фази. Перший пік 26.45° для кубічної фази (крива 2) слабо виражений та зсунутий стосовно наведеного для порівняння відповідного піка дифрактограми від монокристалу CdS (крива 1). Цей зсув можна пояснити малими розмірами зерен у плівках CdS, оскільки ймовірність механічних напружень у плівках через невеликі швидкості осадження (12–8 нм/хв) дуже мала. Окрім піка 26.45° , на кривій 2 видно два додаткові, слабо виражені піки — 43.90° та 52.00° , що відповідають кубічній фазі. Виконана термічна обробка [5, 6] у замкнутому об'ємі плівки CdS (400°C , 30 хв, зразок №9) приводить до суттєвого збільшення інтенсивності першого піка (крива 3), а інтенсивність двох інших залишаєть-

ся майже незмінною. Це вказує на зменшення вмісту аморфної фази, яка переходить у кристалічну фазу.

Очевидно, що досліджувана плівка CdS не може бути повністю кристалічною з огляду на відсутність орієнтуючої дії скляної підкладки, на яку вона осаджується. Відпал, який ми провели, спричинив лише незначну перебудову плівки, а її структура при досліджених товщинах визначається підкладкою.

Спектральні залежності поглинання плівок CdS у координатах $(\alpha \times h\nu)^2$, $h\nu$ демонструють наявність краю фундаментального поглинання (рис. 5), локалізованого в області 2.5 eV, що узгоджується з літературними даними (2.4–2.5 eV) для монокристалів CdS кубічної модифікації [7]. Лінійний характер залежності $(\alpha \times h\nu)^2 = f(h\nu)$ в області краю поглинання для всіх досліджених зразків CdS вказує, що цей край формується прямими міжзонними оптичними переходами, аналогічно, як це відбувається в монокристалі CdS. Величина коефіцієнта поглинання в області фундаментального поглинання для всіх досліджуваних зразків CdS була близько 10^5 см $^{-1}$.

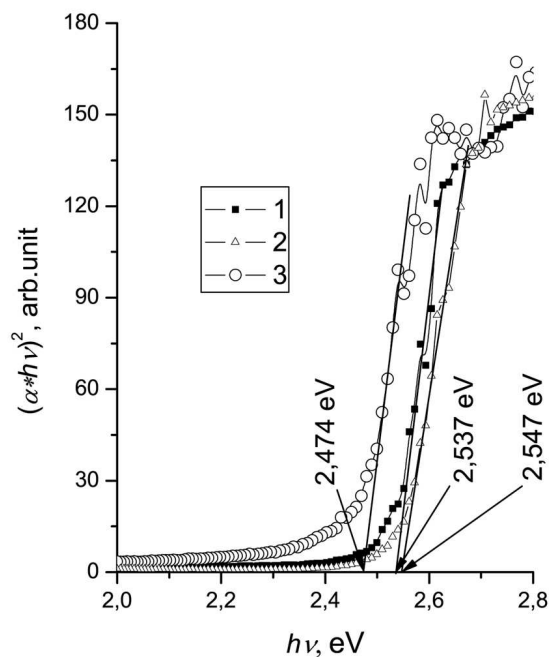


Рис. 5. Спектральні залежності поглинання ХПО-плівок CdS в області фундаментального поглинання. Криві 1, 2 відповідають плівкам на підкладках скло та ІТО/скло відповідно. Режими осадження однакові. Крива 3 — зразок CdS/скло після відпалу (400°C , 30 хв) у замкнутому об'ємі.

Для плівок, осаджених в однакових технологічних режимах на скляні та покриті ІТО скляні підкладки, положення краю фундаментального поглинання практично однакове. Незначна (0.01 eV) різниця між значеннями краю фундаментального поглинання для плівок на склі та ІТО/склі зумовлена відмінністю поверхневої пороховатості підкладок. Особливість локалізації краю фундаментального поглинання в плів-

ках CdS, порівняно з монокристалічним CdS, полягає в тому, що у плівках він зсунутий в область більших енергій (2.537 eV та 2.547 eV для плівок на склі та ІТО/склі відповідно). Це дає змогу розширити область фотоперетворення сонячних елементів CdS/CdTe та збільшити їх ККД.

Зменшення енергій краю фундаментального поглинання плівки CdS після відпалу (рис. 5, криві 1, 3) може бути зумовлене ростом зерен та зменшенням напружень у плівці [8]. Найрізкіший край фундаментального поглинання мають плівки CdS, осаджені на скляну підкладку. Це вказує на меншу кількість дефектів у цих плівках порівняно з відпаленими. Енергетичні рівні цих дефектів лежать поблизу країв зон. Збільшення довгохвильового хвоста кривої поглинання відпаленої плівки (рис. 5, крива 3) зумовлене збільшенням поглинання поблизу поверхні плівки CdS, на якій в процесі відпалу можливе утворення оксидів.

IV. ВИСНОВКИ

Розвинуто метод хімічного поверхневого осадження (ХПО) з водного розчину солі CdCl₂ для одержання плівок CdS. Уперше продемонстровано, що при паровому осадженні товщина плівки CdS збільшується лінійно з кількістю осаджень. Показано можливість одержання тонких (30–100 нм) плівок методом ХПО з малим ступенем поверхневої дефектності (10⁷ см⁻²), придатних для реалізації гетероструктур типу CdS/CdTe, та можливість регулювати їхню товщину. Отримані швидкості росту ($v < 15$ нм/хв) дають змогу виготовляти впорядковані, суцільні аморфні плівки CdS з помітною наявністю кубічної фази та низькою густиною частинок на поверхні. За умов вибраного режиму відпалу плівок CdS ми спостерігали зменшення напружень у плівці, але суттєвої зміни її структури не відбулося.

-
- [1] M. Estela Calixto, M. Tufico-Velázquez, G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, M. Jiménez-Escamilla, R. Mendoza-Perez, J. Sastré-Hernández, A. Morales-Acevedo, *Thin Solid Films* **516**, 7004 (2008).
- [2] P. H. Mugdur, Y.-J. Chang, S.-Y. Han, Y.-W. Su, A. A. Morrone, S. O. Ryu, T.-J. Lee, C.-H. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **154**, D482 (2007).
- [3] B. E. McCandless, W. N. Shafarman, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (Japan, 2003), p. 562.
- [4] Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, П. Й. Шаповал, Ф. І. Цюпко, В. О. Українець, А. М. Коструба, Р. Ю. Петрусь, *Фіз. хім. тверд. тіла* **9**, 757 (2008).
- [5] M. D. Archbold, D. P. Halliday, K. Durose, T. P. A. Hase, D. Smyth-Boyle, K. Govender, *Conference record of the 31 IEEE photovoltaic specialists conference* (USA, 2005), p. 476.
- [6] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari, *Thin Solid Films* **361–362**, 327 (2000).
- [7] Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology, Group III, vol.17b*. (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1982).
- [8] P. K. Nair, V. M. Garcia, O. Comer-Daza, M. T. S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **16**, 855 (2001).

CdS THIN FILMS FABRICATED BY LAYERED CHEMICAL SURFACE DEPOSITION FROM CdCl₂ AQUEOUS SOLUTION

G. Il'chuk¹, V. Kusnez¹, P. Shapoval², V. Ukrainets¹, S. Lukashuk¹, A. Kostruba³, R. Serkiz⁴

¹Lviv Polytechnic National University, Physics Department,

12, S. Bandera St., Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: gilchuk@polynet.lviv.ua

²Lviv Polytechnic National University, Analytic of Chemistry Department,

12, S. Bandera St., Lviv, 79013, Ukraine

³Lviv Commercial Academy, Chemistry and Physics Department, 9, U. Samchuka St., Lviv, 79011, Ukraine

⁴Ivan Franko National University of Lviv, Scientific-Technical and Educational Center

of Low Temperature Studies, 50, Drahomanov St., Lviv, 79005, Ukraine

The layered chemical surface deposition of CdS films from CdCl₂ solution on glass and ITO coated glass substrates was investigated. The CdS films with the thicknesses of 40–100 nm exhibit negligible occurrence of particulates (10⁶–10⁷ cm⁻²) making CSD films suitable for the window layer in a CdS/CdTe solar cell. The optical and structural properties of CdS films are discussed.