

PACS numbers: 81.15.Lm, 78.66. – w, 61.05.cp, 68.37.Hk

ХІМІЧНЕ ПОВЕРХНЕВЕ ОСАДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК CdS З ВОДНОГО РОЗЧИНУ СОЛІ CdI₂

**Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, Р.Ю. Петрусь,
С.В. Токарев, О.І. Горбова**

Національний університет „Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
E-mail: gilchuk@polynet.lviv.ua

Вперше з використанням розчину солі CdI₂ методом пошарового хімічного поверхневого осадження (ХПО) синтезовано плівки CdS на скляних та покритих ITO скляних підкладках. Отримано тонкі плівки CdS з товщинами від 40 до 100 нм для вікон в сонячних комірках на основі гетеропереходу CdS/CdTe. Показано зміну структурних та оптичних властивостей плівок CdS внаслідок їх відпалу на повітрі.

Ключові слова: ПЛІВКИ CdS, ХІМІЧНЕ ПОВЕРХНЕВЕ ОСАДЖЕННЯ, СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК.

(Одержано 22.09.2009, у відредагованій формі – 30.09.2009)

1. ВСТУП

Високі ціни на виготовлення класичних сонячних елементів стимулюють постійний пошук дешевших методів та матеріалів, придатних для фотоперетворення сонячної енергії. Покращання ефективності фотоперетворення в сонячних комірках типу CdS/CdTe, в яких плівка CdS виконує функцію вікна, вимагає зменшення втрат на оптичне поглинання фотонів з енергіями $h\nu < 2,5$ еВ. Це досягається використанням тонких плівок CdS. Незважаючи на те, що сьогодні існує багато методів осадження тонких плівок CdS, лише декілька дозволяють осаджувати суцільні плівки на великі площі при температурах, менших 100 °С. Серед них чільне місце посідає технологія осадження з хімічних ванн (ОХВ), де плівки CdS осаджуються у ванні на потрібні підкладки з розчину, що містить солі кадмію та сполуки сірки [1, 2]. Однак недовіком ОХВ є велика кількість кадмійовмісних відходів та дефектів на поверхні плівки.

Для одержання тонких плівок CdS нами використано метод хімічного поверхневого осадження (ХПО). Його принципова відмінність від методу ОХВ полягає у використанні поверхні зразка як джерела тепла, що дозволяє локалізувати область осадження плівки CdS на поверхні підкладки. При цьому поверхневий натяг розчину забезпечує мінімізацію об'єму реакційної суміші та її утримання на підкладці.

Для ХПО тонких плівок CdS у даній роботі використано водний розчин солі CdI₂, одержані плівки CdS, досліджено вплив відпалу на властивості плівок.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для ХПО використовувався свіжовиготовлений 0,015 М розчин йодиду кадмію CdI₂, 1,5 М розчин тіосечовини CS(NH₂)₂, 14,28 М розчин гідроксиду амонію NH₄OH і дистильована вода. Вихідні молярні концентрації компонентів робочого розчину дорівнювали: C(CdI₂) = 0,001 моль/л; C(CS(NH₂)₂) = 0,1

моль/л; $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8$ моль/л, а значення $\text{pH} = 12$. Процесу осадження передувала відповідна підготовка підкладок (скло та ІТО/скло 16 мм \times 20 мм). Процес осадження та попередня підготовка відбувалися за відпрацьованою нами методикою [3]. Відпал плівок проводився на повітрі у замкнутому об'ємі при температурі 400 °С впродовж 30 хв [4, 5].

Товщини плівок CdS та швидкість їх росту визначали за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М, обробкою експериментальних даних за зміною поляризаційних характеристик випромінювання після його відбивання від межі поділу повітря-плівка CdS. Морфологія поверхні плівок та елементний склад досліджувалися на растрових електронних мікроскопах РЕММА-102-02 та JSM-6490LV. Кристалічність структури плівок CdS досліджували на автоматичному рентгенівському дифрактометрі HZG-4A. Оптичні спектри поглинання плівок CdS одержали за допомогою комп'ютеризованого монохроматора МДР-23.

3. ВЛАСТИВОСТІ ХПО ПЛІВОК CDS

Виготовлено серії зразків з різною кількістю шарів CdS, осаджених при однакових технологічних умовах, табл. 1. Процес елементарного осадження припинявся після трьох хвилин, не виходячи на насичення товщини плівки. Типові дані еліпсометричних вимірювань товщин плівок та усереднені швидкості їх осадження наведені на рис. 1.

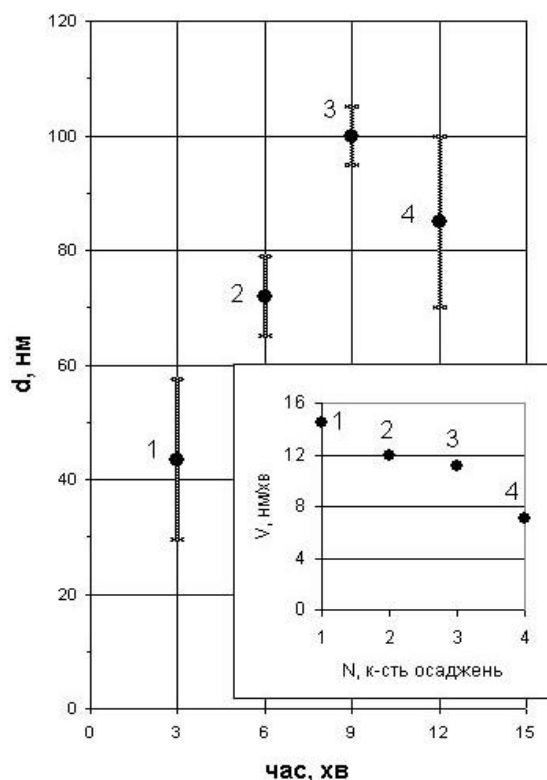


Рис. 1 - Узагальнена залежність товщини d плівок CdS, осаджених з водного розчину солі CdI_2 методом ХПО від часу та кількості елементарних осаджень, зразки 11 (точка 4), 22 (точка 1), 23 (точка 2), 24 (точка 3). На вставці - усереднені швидкості осадження CdS для цих самих зразків, час осадження одного шару 3 хв

Рис. 1 демонструє цікаву залежність товщини плівок від часу осадження, вона є лінійною для перших трьох осаджень. Після четвертого осадження товщина плівки починає зменшуватися, це свідчить про перевагу процесу розчинення плівки над процесом її осадження. Швидкість першого осадження плівки на скляну підкладку є найбільшою - 15 нм/хв. На другому та третьому етапах шарового осадження швидкість зменшується до ~ 12 нм/хв, оскільки в ролі підкладки виступає вже первинно сформована плівка CdS. Завдяки цьому швидкості росту наступних послідовно осаджуваних шарів однакові, і товщина загальної плівки збільшується на однакові величини. Ця обставина дозволяє з високою точністю керувати їх товщиною. Точність еліпсометричних вимірювань товщини збільшувалася в міру зростання загальної товщини плівки так, що абсолютна похибка змінювалася в межах від ± 12 нм до ± 5 нм (рис. 1). Серед використаних нами солей кадмію (CdSO_4 , CdCl_2) для ХПО при температурі 70 °С найбільша швидкість осадження плівок CdS спостерігалася для солі CdI_2 . Великі швидкості осадження можуть зумовлювати значну дефектність плівок.

Таблиця 1 - Умови ХПО тонких плівок CdS з водного розчину CdI_2 при 70°C

№ зразка	К-сть осаджень	Час одного осадження, хв	Сумарний час осадження плівки, хв
11, 21, 33	4	3	12
22	1	3	3
23	2	3	6
24	3	3	9

Результати дослідження морфології поверхні плівок CdS наведені на рисунках: у режимі вторинних електронів (рис. 2а, відображає рельєф поверхні) та відбитих електронів (рис. 2b) – якісно відображає склад поверхні (чим світліша точка, тим важчий елемент). Як видно з рис. 2, 3, плівка CdS ($d \sim 100$ нм) повністю покриває підкладку, і по всій площі зразка спостерігаються наскрізні дірки та частинки на поверхні. Зіставлення зображень плівки CdS, одержаних у режимах відбитих і вторинних електронів (рис. 2), дозволяє переконатись, що вкраплення важчої фази знаходяться 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 $10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$ (зразок №11). Для порівняння найкращі результати для концентрації частинок на поверхні при осадженні з розчину в об'ємі становлять 10^8 см^{-2} [6]. Узагальнені результати морфології поверхні та рентгенівського мікроаналізу плівок CdS, осаджених з різних солей кадмію, наведені в табл. 2. Встановлено, що частинки, що знаходяться на поверхні плівок, - це частинки CdS з іншою стехіометрією, ніж плівка. Відхилення від стехіометрії в бік сірки є досить незвичним. Як правило, при більшості способів осадження тонких плівок CdS проблемою є недостатня кількість сірки. Плівки, осаджені з розчину солі CdI_2 , мають склад, найбільше наближений до стехіометричного в порівнянні з плівками, осадженими з двох інших солей, табл. 2. Надлишок сірки в ХПО плівках CdS дає можливість проводити відпал у звичайній повітряній, а не сірковмісній атмосфері, оскільки не потрібно вводити в плівку додаткову кількість сірки для забезпечення стехіометрії сполуки.

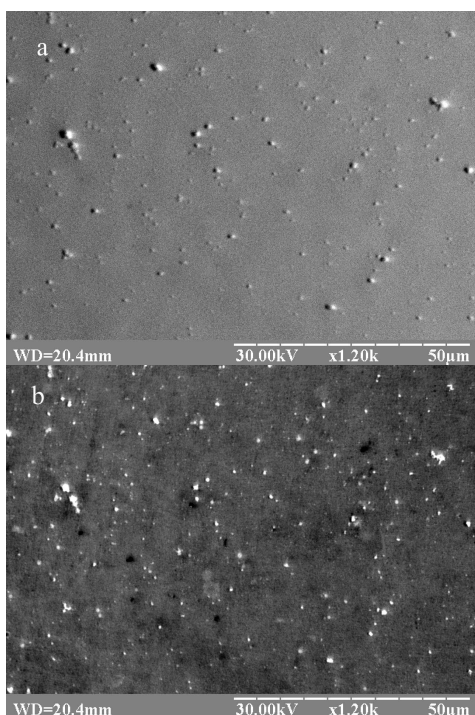


Рис. 2 - Морфологія поверхні плівки CdS, зразок №11, РЕММА-102-02. Наведено той самий кадр з поверхні плівки в режимі: вторинних електронів (a); відбитих електронів (b). Прискорювальна напруга 30 кВ, X 1200

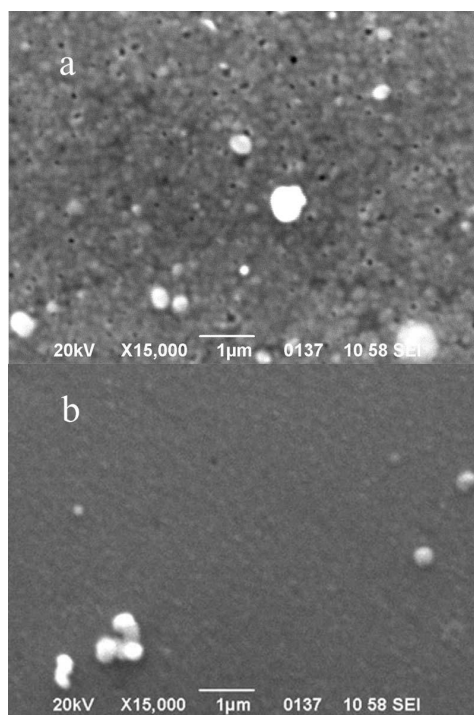


Рис. 3 - Морфологія поверхні плівки CdS до (a) та після (b) відпалу відповідно, зразок №11, JSM-6490LV. Прискорювальна напруга 20 кВ, X 15000

Таблиця 2 - Узагальнені результати досліджень морфології поверхні та рентгенівського мікроаналізу плівок CdS, осаджених з різних солей кадмію

Сіль	К-сть частинок на поверхні, см ⁻²	Відношення Cd/S в плівці	Відношення Cd/S в частинках на поверхні плівки
CdSO ₄	10 ⁶ -10 ⁷	0,880	0,800
CdCl ₂	10 ⁷	0,898	0,908
CdI ₂	10 ⁶ -10 ⁷ *	0,911	1,061

*спостерігаються дірки в плівці, для плівок, осаджених з двох інших солей, такі дірки практично відсутні

Експериментальні дифрактограми, одержані від плівок CdS на склі до та після відпалу, показані на рис. 4. У досліджених зразках до відпалу (крива 3) вираженою є аморфність плівок CdS з помітною наявністю кубічної фази. Перший пік 26,45° для кубічної фази (крива 3) слабо виражений та зсунутий відносно наведеного для порівняння відповідного піка дифрактограми від монокристала CdS (крива 1). Цей зсув можна пояснити малими розмірами зерен у плівках CdS та механічними напруженнями в плівках через відносно великі швидкості осадження (15-12 нм/хв). Окрім піка 26,45°, на кривій 3 видно ще один слабо виражений пік 52,00°, що відповідає кубічній фазі. Виконана термічна

обробка у замкнутому об'ємі плівки CdS приводить до великого збільшення інтенсивності піків 26,45°, 52,00° та появи третього піка 43,90° (крива 2). Це свідчить про зменшення вмісту аморфної фази, яка переходить у кристалічну фазу та досить значну перебудову структури ХПО плівки.

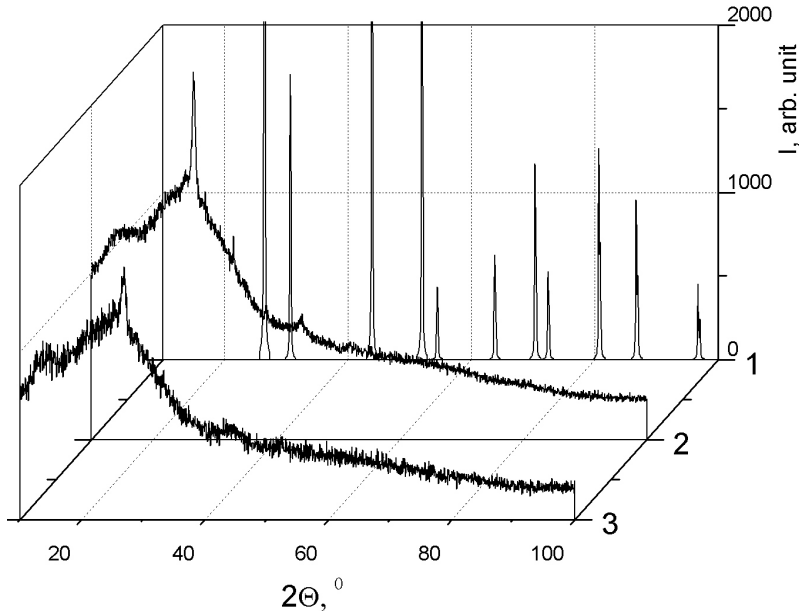


Рис. 4 - Дифрактограми плівок CdS, осаджених пошарово на скляних підкладках. Дифракційні піки кубічної модифікації монокристала CdS – крива 1 - наведені для порівняння. Криві 3, 2 відповідають зразку №11 до та після відпалу відповідно

Очевидно, що досліджувана плівка CdS не може бути повністю кристалічною з огляду на відсутність орієнтуючої дії скляної підкладки, на яку вона осаджується. Проведений нами відпал призвів до значної перебудови плівки (рис. 4. криві 2 і 3, пік 26,45°), а на її структуру при досліджених товщинах найбільший вплив має підкладка.

Спектральні залежності оптичного пропускання у видимій області спектра ХПО плівок CdS до та після відпалу наведені на рис. 5. Основною особливістю спектрів є незначний (0,033 eV) зсув краю фундаментального поглинання плівок CdS у довгохвильову область та зменшення оптичного пропускання на 20 % внаслідок відпалу. Зменшення пропускання зумовлене не лише поглинанням та відбиванням від поверхні плівки, але і досить значними змінами структури плівки після її відпалу. Фотографії поверхні плівок показують, що після відпалу повністю зникають дірки (рис. 3b), яких є багато у свіжовиготовлених плівках (рис. 3a). Рентгенівські дифрактограми (рис. 4, криві 3, 2) також підтверджують достатньо значне збільшення кристалічності структури плівок внаслідок відпалу, незважаючи на індиферентну дію скляної підкладки. На рис. 5b наведені спектральні залежності поглинання плівок CdS у координатах $(\alpha \cdot hv)^2$, hv , які демонструють наявність краю фундаментального поглинання, 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 $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ в області краю поглинання для всіх досліджених зразків CdS свідчить, що цей край формується прямими міжзонними оптичними переходами

аналогічно тому, як це відбувається в монокристалі CdS. ХПО плівки CdS як до, так і після відпалу мають дуже різкий край фундаментального поглинання, що свідчить про незначну кількість дефектів в цих плівках. Збільшення довгохвильового хвоста кривої поглинання відпаленої плівки (рис. 5, крива 2), зумовлене збільшенням поглинання поблизу поверхні плівки CdS внаслідок утворення оксидів на її поверхні, є майже непомітним. Величина коефіцієнта поглинання в області фундаментального поглинання для всіх досліджуваних зразків CdS була не більше 10^5 см^{-1} . Особливість локалізації краю фундаментального поглинання у плівках CdS у порівнянні з монокристалічним CdS полягає в тому, що у плівках він зсунутий в область більших енергій 2,549 eV, а після відпалу його значення наближається до монокристалічного.

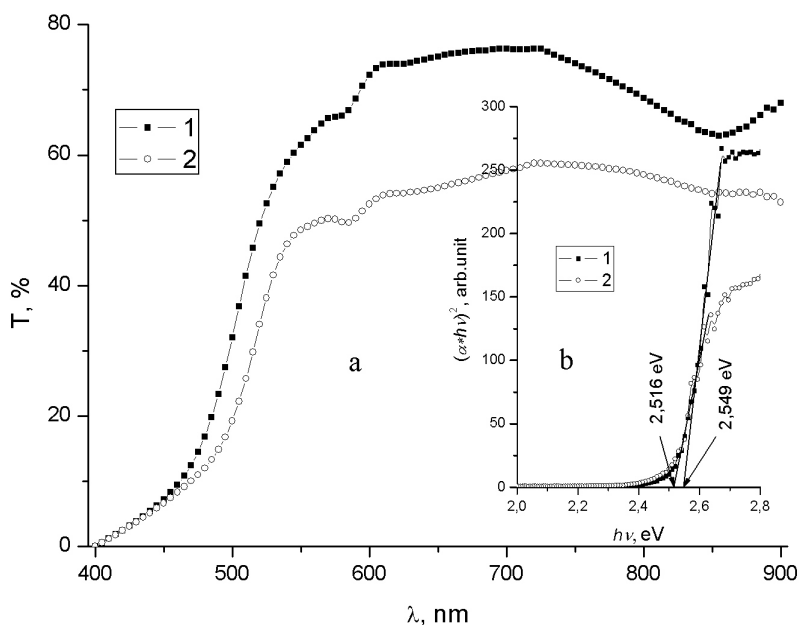


Рис. 5 - Спектральна залежність пропускання плівок CdS. Криві 1 і 2 відповідають плівкам № 11(33), 21 до та після відпалу відповідно. На вставці b показані залежності поглинання плівок CdS в області фундаментального поглинання в координатах $(\alpha \cdot hv)^2, hv$

4. ВИСНОВКИ

Уперше з використанням розчину солі CdI₂ методом ХПО синтезовано плівки CdS на скляні та покриті ІТО скляні підкладки. Продемонстровано, що при пошаровому осадженні товщина плівки CdS збільшується практично лінійно з кількістю осаджень до насичення при четвертому осадженні. Тонкі плівки CdS (40-100 нм), осаджені з розчину солі CdI₂, мають склад, найбільше наближений до стехіометричного. Для використання ХПО плівок CdS з солі CdI₂ при 70°C в гетероструктурах типу CdS/CdTe є необхідний відпал для усунення дірок на їх поверхні. Проведений відпал привів до повного зникнення дірок, значної перебудови кристалічності плівки, а на її структуру при досліджених товщинах найбільший вплив має підкладка.

**CHEMICAL SURFACE DEPOSITION OF CdS THIN FILMS
FROM CdI₂ AQUEOUS SOLUTION**

**G. Il'chuk, V. Kusnezh, P. Shapoval, F. Tsupko, R. Petrus, S. Tokarev,
O. Horbova**

Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine
E-mail: gilchuk@polynet.lviv.ua

For the first time using CdI₂ solution CdS films on glass and ITO coated glass substrates were produced by the method of layerwise chemical surface deposition (ChSD). CdS thin films with the widths from 40 to 100 nm were obtained for windows in solar cells based on CdS/CdTe heterojunctions. Changes of the structural and optical properties of CdS films due to air annealing are shown.

Keywords: CdS FILMS, CHEMICAL SURFACE DEPOSITION, STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF THIN FILMS.

**ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CdS ИЗ
ВОДНОГО РАСТВОРА СОЛИ CdI₂**

**Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.И. Цюпко, Р.Ю. Петрусь,
С.В. Токарев, О.И. Горбова**

Национальный университет „Львовская политехника”,
ул. С. Бандеры 12, 79013, Львов, Украина,
E-mail: gilchuk@polynet.lviv.ua

Впервые с использованием раствора соли CdI₂, методом послойного химического поверхностного осаждения (ХПО) синтезированы пленки CdS на стеклянных подложках. Получены тонкие пленки CdS толщиной от 40 до 100 нм для окон в солнечных ячейках на основе гетероперехода CdS/CdTe. Показаны изменения структурных и оптических свойств пленок CdS в результате их отжига на воздухе.

Ключевые слова: ПЛЕНКИ CdS, ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ, СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК, МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Estela Calixto, M. Tufino-Velazquez, G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galan, M. Jimenez-Escamilla, R. Mendoza-Perez, J. Sastre-Hernandez, 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(9)**, D482 (2007).
3. Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.И. Цюпко, В.О. Українець, А.М. Коструба, Р.Ю. Петрусь, *ФХТТ* **9** No4, 757 (2008).
4. M.D. Archbold, D.P. Halliday, K. Durose, T.P.A. Hase, D. Smyth-Boyle, K. Govender, *31-st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 476 (2005).
5. N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari, *Thin Solid Films* **361-362**, 327 (2000).
6. В.Е. McCandless, W.N. Shafarman, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 562 (2003).
7. *The Landolt-Bornstein database. Numerical data and functional relationship in science and technology. Group III 17b* (Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York: 1982).