

СЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.794.4:661.862.22

Технологические особенности гидрохимического осаждения субмикронных пленок CdS

Наталья Валентиновна Богомазова^{1✉}, Ксения Дмитриевна Шуваева¹,
Владимир Дмитриевич Сидоров²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

² Университет Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

nbogom@belstu.by✉

Аннотация. Изучено влияние концентрации катионного прекурсора, температуры и продолжительности обработки стеклянных подложек на выходные характеристики субмикронных пленок CdS, полученных методом химического жидкофазного осаждения. Определены режимы осаждения, благоприятствующие достижению перспективных функциональных параметров при использовании пленок широкозонного CdS в фотовольтаических гетероструктурах.

Ключевые слова: сульфид кадмия; пленки; гидрохимическое осаждение; толщина; оптическое пропускание.

Technological features of hydrochemical deposition of submicron Cds films

Natalia V. Bogomazova^{1✉}, Kseniya D. Shuvaeva¹, Vladimir D. Sidorov²

¹ Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

² University of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

nbogom@belstu.by✉

Abstract. The influence of the concentration of the cationic precursor, temperature and duration has been studied processing of glass substrates on the output

characteristics of submicron CdS films obtained by chemical liquid phase deposition (CBD). Deposition modes have been determined that are conducive to achieving promising functional parameters when using wide-gap CdS films in photovoltaic heterostructures.

Keywords: cadmium sulfide; films; hydrochemical deposition; thickness; optical transmission.

Современные фотовольтаические структуры, обеспечивающие эффективное преобразование солнечной энергии в электрическую, создаются на основе функциональных гетеропереходов. В таких структурах в качестве наиболее перспективных материалов поглощающего узкозонного слоя рассматриваются халькогенидные простые и сложные полупроводники. В качестве широкозонного слоя могут быть использованы сульфидные и оксидные полупроводники. Среди них CdS характеризуется пониженными значениями ширины запрещенной зоны (около 2,4 эВ). Важной особенностью CdS является малое значение произведения растворимости (порядка 10^{-28}), что облегчает процессы получения таких пленок с использованием доступных процессов гидрохимического осаждения (CBD).

Целью нашей работы было исследование процессов получения пленок CdS в рамках создания фотовольтаических гетероструктур на основе узкозонного светопоглощающего слоя с шириной запрещенной зоны около 1 эВ. В этом случае светопропускающие пленки CdS должны иметь толщину от 50 до 100 нм, ширину запрещенной зоны не менее 2,4 эВ и оптическое пропускание в видимом диапазоне не менее 50%.

Пленки CdS наносились на планарные подложки из стекла методом гидрохимического осаждения [1]. При осаждении пленок CdS в качестве катионного прекурсора использовался аммиакатный раствор CdSO_4 , а в качестве анионного прекурсора – раствор $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Важными технологическими особенностями гидрохимического осаждения, которые варьировались и оптимизировались в ходе экспериментов, являлись: порядок приготовления и смешения растворов прекурсоров; режим нагревания и термостатирования реакционной смеси; режим перемешивания реакционной смеси; размещение подложек в реакторе; удаление реакционной суспензии с поверхности полученных образцов.

В рамках серии проведенных опытов температура осаждения составляла от 60 до 70°C, продолжительность обработки варьировалась от 5 до 15 мин. Концентрация ионов кадмия варьировалась в диапазоне 0,39–0,65 ммоль/л. Концентрация использованного раствора тиомочевины составляла 0,164 моль/л и обеспечивала приблизительно тысячекратный избыток серосодержащего прекурсора. Реальная габаритная площадь двухстороннего осаждения пленок составляла от 3 до 10 см².

Поверхность и сколы полученных образцов исследовались с использованием сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Япония). Элементный состав определяли при помощи энергодисперсионного рентгеновского спектрометра QUANTAX 200 (Bruker, Германия). Измерение оптического пропускания пленок проводилось на спектрофотометре модели РВ 2201 в диапазоне длин волн от 350 нм до 1000 нм с шагом длины волны 25 нм.

В наших экспериментах визуально однородные прозрачные пленки характерного желтого цвета были получены независимо от времени осаждения при концентрациях ионов кадмия не более 0,6 ммоль/л. В целом толщина осажденных пленок изменялась от 77 нм до 169 нм, т.е. в рамках опыта изменялась более чем в 2 раза. Минимальная предпочтительная толщина пленок, составившая не более 100 нм, была получена в опытах при повышенной температуре и пониженной концентрации ионов кадмия (рис. 1). Такая зависимость свидетельствует в пользу модели осаждения, при котором наращиванию фазовых сульфидных слоев способствует торможение процесса гидролиза тиомочевина [2]. Кроме того, при увеличении толщины пленки более 100 нм существенно повышается шероховатость ее поверхности, что ухудшает функциональные свойства светопропускающего слоя в составе фотовольтаической гетероструктуры.

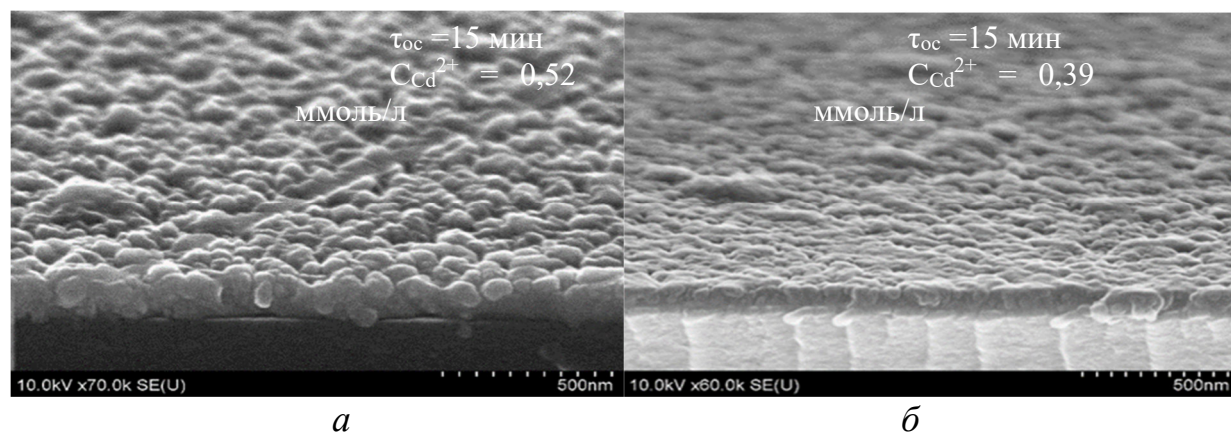


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения скола образцов CdS/стекло, полученных при температуре 60°C (а) и 65°C (б)

Согласно литературным данным [3], в полученных сульфидных пленках по данным EDX-анализа наблюдался стехиометрический недостаток неметаллических атомов, что обеспечивает электронную проводимость сульфида кадмия. В наших наиболее стехиометричных образцах этот недостаток составлял около 0,2, что соответствует формуле сульфида $\text{CdS}_{0.8}$.

Анализ полученных значений скорости гидрохимического осаждения пленок (табл. 1) указывает на то, что активный рост однородных планарных пленок CdS происходил в течение первых 3–5 минут обработки подложек. При

этом линейная скорость роста составляла при повышенной концентрации катионного прекурсора порядка 26 нм/мин.

Таблица 1. Толщина и скорость осаждения пленок CdS при температуре 65°C

Номер образца	$C_{Cd^{2+}}$, моль/л	τ , мин	d , нм	$v_{роста}$, нм/мин
1	$5,2 \cdot 10^{-4}$	15	112	7,5
2	$3,9 \cdot 10^{-4}$	15	99	6,6
3	$5,2 \cdot 10^{-4}$	5	130	26,0
4	$3,9 \cdot 10^{-4}$	5	77	15,4

Спектрофотометрические измерения образцов показали, что максимальное оптическое пропускание на уровне 80–85% продемонстрировали пленки повышенной толщины порядка 14–170 нм. Для наноразмерных пленок толщиной 80–100 нм оптическое пропускание превышало 60%, что соответствует требованиям к буферным широкозонным слоям для фотовольтаических гетероструктур. Зафиксирована убывающая зависимость оптического пропускания от температуры осаждения. Полученные значения ширины запрещенной зоны варьировались в диапазоне 2,54–2,69 эВ.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов по гидрохимическому осаждению светопропускающих широкозонных субмикронных пленок CdS показано, что для осаждения однородных наноразмерных пленок CdS_{1-x} с пониженной шероховатостью поверхности при ширине запрещенной зоны около 2,6 эВ и оптическом пропускании более 60% предпочтительно использовать процессы гидрохимического осаждения при концентрации ионов Cd^{2+} порядка 0,39 ммоль/л, температуре осаждения 65°C и продолжительности обработки 5 мин.

Список литературы

1. An in-depth analysis of nucleation and growth mechanism of CdS thin film synthesized by chemical bath deposition (CBD) technique / A. S. Nalem, H. S. Nalem, H. Sh. Majdi [at al.] // Scientific Reports. 2022. Vol. 158, no. 144. P. 234–257.
2. Influence of bath temperature on CBD–CdS thin films / C. P. Jayalath, R. P. Wijesundera, V. A. Seneviratne [at al.] // Procedia Engineering. 2016. Vol. 139, no. 78. P. 64–68.
3. Optical and structural properties of sputtered CdS films for thin film solar cell applications / K. Donguk, M. Kim, Y. Park, Y. Choi // Materials Research Bulletin. 2015. Vol. 69, no. 78. P. 230–258.