

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК СУЛЬФІДУ КАДМІЮ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ГАРЯЧОЇ СТІНКИ

Г.С. ХРИПУНОВ,¹ Д.А. КУДІЙ,¹ М.І. КЛЮЙ,² Л.В. АВКСЕНТЬЄВА,² А.М. КЛЮЙ³

¹Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”
(Вул. Фрунзе, 21, Харків 61002)

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03680; e-mail: klyui@isp.kiev.ua)

³Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022)

УДК 538.958, 539.23
©2011

Досліджено структуру плівок сульфідів кадмію, отриманих методом гарячої стінки. Встановлено, що зі збільшенням товщини шарів зменшуються механічні напруження, при цьому при малих товщинах плівки спостерігаються стискаючі макронапруження, а при більших товщинах – розтягуючі. При збільшенні товщини плівки CdS збільшується ширина забороненої зони (E_g), що зумовлено збільшенням розміру областей когерентного розсіювання. Встановлено, що у ролі широкозонних “вікон” для створення ефективних сонячних елементів на основі гетеросистеми CdS/CdTe доцільно використовувати відпалені на повітрі плівки CdS товщиною близько 0,3 мкм.

2. Експеримент

У роботі досліджено кристалічну структуру плівок CdS, отриманих методом гарячої стінки у вакуумі ($p = 3,2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) при різних часах осадження (35, 45, 60 хв) на скляних підкладках. Температура випаровувача під час осадження плівки CdS була 650 °С, температура скляної підкладки 400 °С. Було проведено рентгендифрактометричний аналіз плівок сульфідів кадмію різної товщини у випромінюванні кобальтового анода та досліджено спектри їх оптичного пропускання у спектральному діапазоні 300–1100 нм. Деякі зразки, отримані при різних часах осадження, відпалювались на повітрі при температурі 450 °С протягом 30 хв.

1. Вступ

При розробці конструкції тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ) на основі CdTe для інтенсифікації фотоелектричних процесів використовується ефект широкозонного вікна [1], що дозволяє зменшити негативний вплив поверхневої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду за рахунок видалення області їх активної генерації від освітлюваної поверхні. В ролі широкозонного “вікна” для сонячного випромінювання актуальне використання плівок сульфідів кадмію, ширина забороненої зони яких становить $E_g = 2,4$ еВ. Для оптимізації характеристик широкозонного “вікна” в полікристалічних плівкових гетеросистемах ІТО/CdS/CdTe, перспективних для створення ефективних економічних сонячних елементів наземного використання, досліджений вплив кристалічної структури на оптичні властивості шарів CdS, отриманих методом гарячої стінки.

3. Результати та обговорення

Експериментальні дифрактограми шарів сульфідів кадмію подано на рис. 1–3. Для плівки сульфідів кадмію з часом осадження 35 хвилин на дифрактограмі виявляється яскраво виражене гало (рис. 1), яке формується мілкокристалічною рентгеноаморфною фазою. На тлі цього гало спостерігається відбиття від сімейства площин (002) гексагональної модифікації сульфідів кадмію. Слід відзначити, що у тонких плівках сульфідів кадмію досить імовірна наявність обох фаз: гексагональної та метастабільної кубічної, яка, по суті, є гексагональною фазою з великою концентрацією періодично розташованих дефектів пакування. Тому в досліджених плівках CdS малої товщини можлива наявність обох фаз. Дослідження механізму росту сульфідів кадмію при його конденсації у вакуумі свідчать про формування зародків різноманітних кристалічних орієнтацій на поверхні підкладки [2]. При цьому найбільшу швидкість росту мають

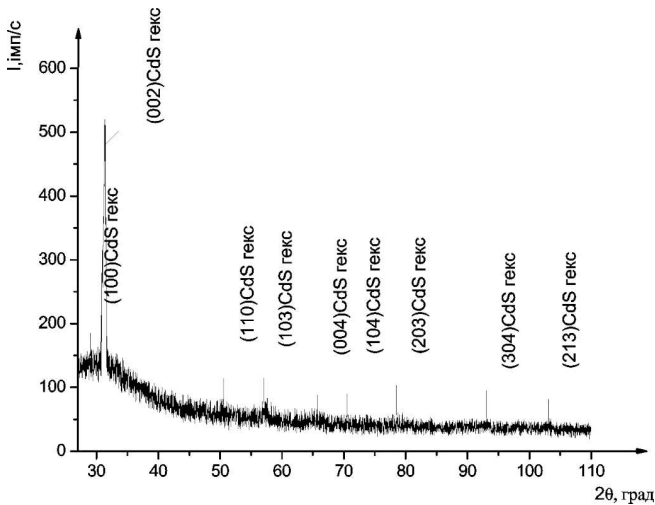


Рис. 1. Рентгендифрактограма плівки CdS, отриманої методом гарячої стінки з часом осадження 35 хв

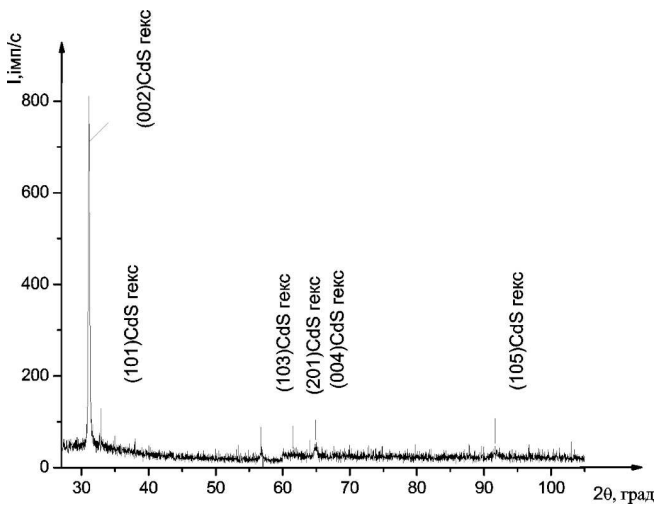


Рис. 2. Рентгендифрактограма плівки CdS, отриманої методом гарячої стінки з часом осадження 45 хв

найбільш густонаселені площини (002) гексагональної фази. Тому природно, що збільшення товщини шару CdS приводить до збільшення інтенсивності піка (002) на рентгендифрактограмах, що яскраво спостерігається для плівок CdS з часом осадження 45 та 60 хв. У цьому випадку з'являються вже й інші рефлекси: від сімейства площин (004) гексагональної модифікації, інтенсивність піка (002) зі збільшенням товщини плівок CdS збільшується.

На основі експериментальної дифрактограми плівки сульфиду кадмію з часом осадження 35 хв ми не можемо визначити розміри о.к.р. і величини мікродеформацій. Це пов'язано з тим, що на рентгенди-

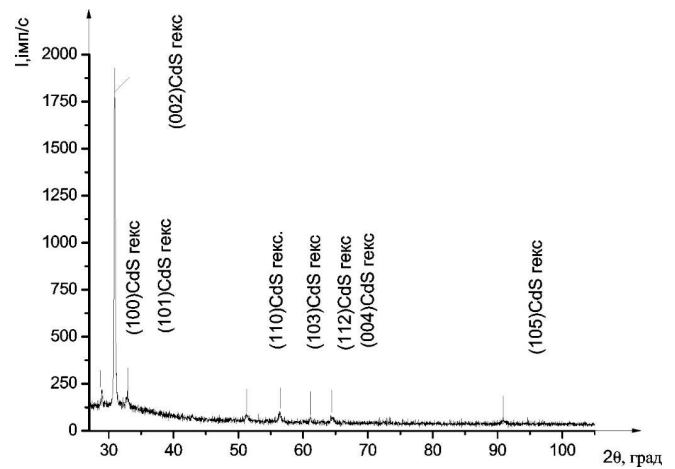


Рис. 3. Рентгендифрактограма плівки CdS, отриманої методом гарячої стінки з часом осадження 60 хвилин

фрактограмі не спостерігаються кратні піки. Тому ми обробили пік (002) без обліку площі гало, щоб простежити, як змінюється інтегральна ширина піка зі зміною товщини плівки. Зміна інтегральної ширини цього піка свідчить про зміну розміру о.к.р., оскільки ці відбиття спостерігаються на малих кутах, для яких основний внесок в уширення дифракційних максимумів вносить розмір о.к.р.

Необхідно відзначити, що для всіх аналізованих рентгендифрактограм виконувався розклад K_{α} -дублета [3], тобто здійснювалося виділення $K_{\alpha 1}$ -складової, що надалі піддавалася аналітичній обробці для визначення структурних параметрів плівок сульфиду кадмію.

Проаналізувавши рентгендифрактограми зразків сульфиду кадмію з часом осадження 45 та 60 хв (рис. 2, 3), ми провели аналітичну обробку кратних піків (002) та (004) для визначення мікродеформацій й розмірів області когерентного розсіювання. На початку було розраховано дійсне уширення дифракційного піка. Для виділення інструментального уширення як еталон ми використали рентгендифрактограму структурно досконалої плівки CdTe.

На підставі цієї експериментальної дифрактограми було побудовано градуйовану криву залежності

Т а б л и ц я 1. Залежність структурних властивостей плівок CdS від часу осадження плівки

Час осадж. CdS, хв	t , мкм	B_{002} , град	B_{004} , град	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, відн. од.	L , нм
35	0,14	0,44	—	—	—
45	0,21	0,28	0,42	21,0	27,9
60	0,28	0,26	0,58	16,7	31,4

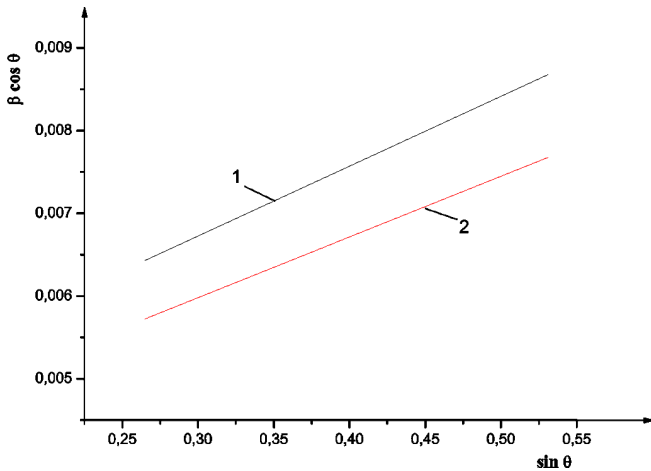


Рис. 4. Графіки Холла при апроксимації функцією Коші для зразків з часом осадження 45 та 60 хв: 1 – час осадження 45 хв; 2 – час осадження 60 хв

інструментального уширення від кута дифракції. На підставі цієї кривої були визначені уширення, побудовані графіки залежності $(\beta \cos \theta)$ від $(\sin \theta)$ (рис. 4), визначені розміри о.к.р. і величини мікрореформацій. Отримані дані наведено в табл. 1.

З таблиці видно, що інтегральна ширина піка $B_{(002)}$ зменшується з товщиною з 0,440 до 0,260, однак для піка (004) спостерігається збільшення інтегральної ширини піка $B_{(004)}$ з 0,420 до 0,580.

З ростом товщини плівок CdS відбувається зменшення мікрореформацій від $21 \cdot 10^{-4}$ до $16,7 \cdot 10^{-4}$ та збільшення областей когерентного розсіювання (L) з 27,9 нм до 31,4 нм. Це можливо, коли плівка та підкладка мають різні коефіцієнти термічного розширення. Отже, адгезія з ростом товщини плівки поліпшується.

Використовуючи рівняння Вульфа–Брегга, було розраховано міжплощинні відстані для сімейства площин (002) . Кут дифракції визначався по положенню максимуму, що був знайдений методом медіан. Результати розрахунку наведено у табл. 2.

З ростом товщини плівки відбувається збільшення міжплощинних відстаней для сімейства площин (002) від 3,32 Å при товщині шару 0,14 мкм до 3,36 Å при

Т а б л и ц я 2. Розрахункові дані міжплощинних відстаней для зразків різної товщини

Час осадження CdS, хв	Товщина зразка t , мкм	Міжплощинні відстані d_{002} , Å
35	0,14	3,32
45	0,21	3,35
60	0,28	3,36

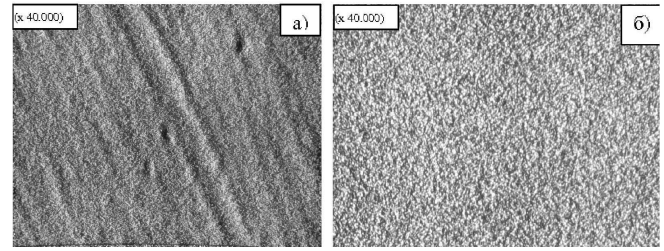


Рис. 5. Мікрофотографії поверхні плівки сульфід кадмію товщиною 0,14 мкм (а) та 0,21 мкм (б)

товщині шару 0,28 мкм. Відповідно до таблиці теоретичне значення міжплощинних відстаней для цього сімейства площин становить 3,357 Å. Зіставлення експериментальних і теоретичних значень показує, що при малих товщинах плівки ($t = 0,14$ мкм) виникають стискаючі макронапруження, а при більших товщинах ($t = 0,28$ мкм) – розтягуючі макронапруження. Зі збільшенням товщини плівки стискаючі макронапруження збільшуються. При товщині плівки, яка дорівнює 0,21 мкм (час осадження 45 хв), макронапруження стають рівними нулю. Потім, за подальшого збільшення товщини плівки, макронапруження змінюють знак, тобто стають розтягуючими і починають збільшуватись. Таким чином, розтягуючі макронапруження приводять до формування плівки, що містить стабільну гексагональну модифікацію та спричиняють формування однофазних плівок сульфід кадмію.

При виборі товщини плівок CdS необхідно забезпечити відсутність наскрізних пор, поява яких зумовлена ефектом затемнення під час осадження плівок методом гарячої стінки, коли зерна, які орієнтовані в кристалічних площинах, що мають найбільші швидкості росту, екранують поверхню росту. Наявність в тонких плівках сульфід кадмію наскрізних пор приводить до шунтування сепаруючого бар'єра, через який відбувається контакт фронтального електрода ІТО з базовим шаром CdTe. Тому було проведено дослідження поверхні плівок методом растрової електронної мікроскопії на приладі РЕМ-1М для визначення товщини плівки CdS, найбільш оптимальної з точки зору відсутності пор у шарі CdS. При товщині вихідного шару CdS близько 0,14 мкм експериментально спостерігаються наскрізні пори великого розміру 40 нм (рис. 5,а). За подальшого збільшення товщини плівки CdS спостерігається зменшення кількості та розміру наскрізних пор (рис. 5,б).

Оптичні властивості плівок CdS, отриманих методом гарячої стінки, досліджували за допомогою аналітичної обробки спектрів пропускання (рис. 6) трьох зразків з різним часом осадження до відпаду. Потім

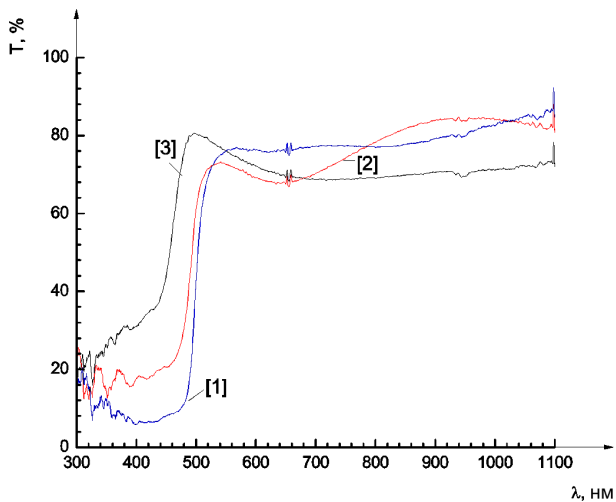


Рис. 6. Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для зразків скло/CdS, отриманих методом гарячої стінки з різним часом осадження 35, 45, 60 хв: 1 – зразок скло/CdS, отриманий методом гарячої стінки, час випаровування 35 хв; 2 – зразок скло/CdS, отриманий методом гарячої стінки, час випаровування 45 хв; 3 – зразок скло/CdS, отриманий методом гарячої стінки, час випаровування 60 хв

зразки піддавалися відпалу на повітрі протягом 30 хвилин при температурі 450 °С. Їх спектри пропускання зображено на рис. 7.

В діапазоні довжин хвиль 550–850 нм було розраховано середні коефіцієнти пропускання для трьох зразків плівок сульфиду кадмію до і після відпалу на повітрі. Отримані дані наведено в табл. 3.

Проаналізуємо пропускання плівок CdS в діапазоні fotocутливості сонячного елемента 550–850 нм. Так, зі збільшенням часу осадження середній коефіцієнт пропускання в інтервалі довжин хвиль 550–850 нм зменшився з 76,8% до 70,2%. Даний ефект значно зумовлений збільшенням товщини плівки. Аналіз коефіцієнтів пропускання відпалених зразків свідчить про те, що вплив відпалу залежить від товщини шару.

Після відпалу середній коефіцієнт пропускання в діапазоні fotocутливості сонячного елемента 550–850 нм збільшується для кожного з досліджуваних зразків (табл. 4). Так, для зразка скло/CdS з $t_{осадж.} =$

Т а б л и ц я 3. Розрахункові дані середніх коефіцієнтів пропускання зразків різної товщини до і після відпалу

№ п/п	Зразок	t , мкм	$T_{ср.}(550-850 \text{ нм})$, % до і (після) відпалу
1	скло/CdS(35 хв)	0,14	76,8 (77,6)
2	скло/CdS(45 хв)	0,21	72,8 (73,7)
3	скло/CdS(60 хв)	0,28	70,2 (72,4)

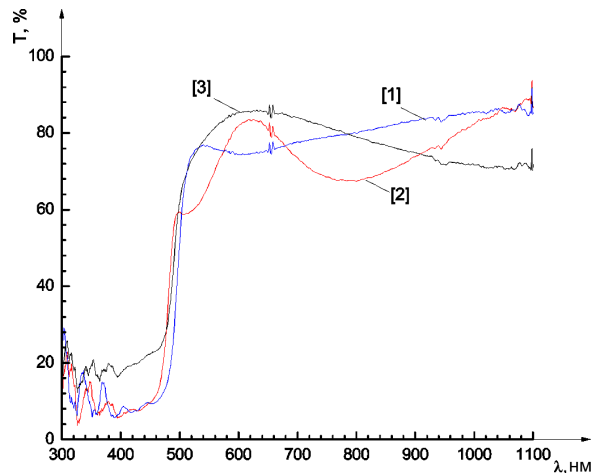


Рис. 7. Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для зразків скло/CdS, отриманих методом гарячої стінки з різним часом осадження 35, 45, 60 хв після відпалу на повітрі: 1 – зразок скло/CdS, отриманий методом гарячої стінки після відпалу, час випаровування 35 хв; 2 – зразок скло/CdS, отриманий методом гарячої стінки після відпалу, час випаровування 45 хв; 3 – зразок скло/CdS, отриманий методом гарячої стінки після відпалу, час випаровування 60 хв

35 хв $T_{ср.}(550-850)$ збільшився з 76,8% до 77,6%, для зразка скло/CdS з $t_{осадж.} = 45$ хв $T_{ср.}(550-850)$ збільшився з 72,8% до 73,7%, для зразка скло/CdS з $t_{осадж.} = 60$ хв $T_{ср.}(550-850)$ збільшився з 70,2% до 72,4%. Таким чином, для плівок товщиною 0,14 та 0,21 мкм збільшення інтегрального пропускання становить 0,8 та 0,9% відповідно. Водночас збільшення пропускання товстої плівки (0,28 мкм) досягає 2,2%.

Зі спектрів пропускання, використовуючи відоме значення товщини, було визначено оптичну ширину забороненої зони (E_g) плівок. Отримані дані подано в табл. 4.

З табл. 4 видно, що при збільшенні товщини ширина забороненої зони збільшилася з 2,51 до 2,56 еВ. Збільшення ширини забороненої зони з ростом товщини зумовлене зменшенням розсіювання і поглинання світла на границях зерен. Внаслідок цього ширина забороненої зони плівки сульфиду кадмію наближається до ширини забороненої зони монокристала $E_g = 2,55$ еВ. Після відпалу з ростом товщини плівки

Т а б л и ц я 4. Розрахункові дані ширини забороненої зони для зразків різної товщини до й після відпалу

Товщина плівки, мкм	Ширина забороненої зони E_g , еВ	
	До відпалу	Після відпалу
0,14 (35 хв)	2,51	2,50
0,21 (45 хв)	2,53	2,51
0,28 (60 хв)	2,56	2,55

сульфід кадмію ширина забороненої зони теж зростає з 2,5 до 2,55 еВ. Цей ефект може бути пов'язаний зі збільшенням розміру областей когерентного розсіювання (L).

З точки зору забезпечення максимальної густини потоку фотонів, які надходять до базового шару CdTe, найбільш доцільним є використання в конструкції SE плівок CdS товщиною 0,14 мкм, для яких після відпалу $T = 77,6\%$. Проте електронно-мікроскопічні дослідження плівок CdS з $t < 0,2$ мкм свідчать про наявність наскрізних пор (рис. 5). Це унеможливає використання таких шарів у ролі широкозонних вікон SE на основі гетеросистеми CdS/CdTe, оскільки при цьому відбувається шунтування приладової структури завдяки контакту базового шару з електродом.

4. Висновки

Дослідження структури плівок сульфід кадмію, отриманих методом гарячої стінки, свідчить, що зі збільшенням товщини шарів зменшення величини мікродеформацій супроводжується збільшенням розмірів о.к.р. Даний ефект зумовлений, імовірно, зменшенням величини механічних напружень, які виникають у шарах CdS внаслідок різниці коефіцієнтів лінійного розширення плівки і скляної підкладки. Зіставлення експериментальних і теоретичних значень міжплощинних відстаней також показує, що при малих товщинах плівки виникають стискаючі макронапруження, а при більших товщинах – розтягуючі.

Еволюція оптичних властивостей шарів CdS відповідає зміні кристалічної структури плівок. Так, при збільшенні товщини плівки CdS збільшення E_g зумовлене зафіксованим збільшенням розміру о.к.р. Встановлено, що у ролі широкозонних “вікон” для створення ефективних SE на основі гетеросистеми CdS/CdTe доцільно використовувати відпалені на повітрі плівки CdS товщиною близько 0,3 мкм, які мають оптимальні співвідношення оптичних властивостей та кристалічної структури.

Роботу виконано при підтримці проекту УНТЦ № 4301. Автори вдячні кандидату фіз.-мат. наук Ю.В. Коломзарову за вимірювання спектрів пропускання плівок CdS.

1. A. Romeo, D.L. Batzner, H. Zogg, and A.N. Tiwari, in *Proceedings of the 17th European Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy, Munich, 2001*, p. 2183.

2. К. Чопра, С. Дас, *Тонкопленочные солнечные элементы* (Мир, Москва, 1986).

3. M. Weber, J. Krauser, J. Bruns, A. Weidinger, and R. Scheer, in *Proceedings of the 14th European Conference on Photovoltaic Solar Energy, Barcelona, 1998*, p. 21.

Одержано 01.02 11

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ

Г.С. Хрыпунюв, Д.А. Кудий, Н.И. Клюй, Л.В. Авксентьева, А.Н. Клюй

Резюме

Исследованы пленки сульфида кадмия, полученные методом горячей стенки. Показано, что с увеличением толщины слоев уменьшается величина механических напряжений. При этом при малых толщинах пленки наблюдаются сжимающие макронапряжения, а при больших толщинах – растягивающие. При увеличении толщины пленки CdS увеличивается ширина запрещенной зоны (E_g), что обусловлено увеличением размера областей когерентного рассеяния. Установлено, что в качестве широкозонных “окон” для создания эффективных солнечных элементов на основе гетеросистемы CdS/CdTe целесообразно использовать отожженные на воздухе пленки CdS толщиной около 0,3 мкм.

OPTICAL PROPERTIES OF CdS FILMS OBTAINED BY HOT-WALL TECHNIQUE

G.S. Khrypunov¹, D.A. Kudiy¹, N.I. Klyui², L.V. Avksentyeva², A.N. Klyui³

¹National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute” (21, Frunze Str., Kharkiv 61002, Ukraine),

²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (41, Prosp. Nauky, Kyiv 03680, Ukraine; e-mail: klyui@isp.kiev.ua),

³Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics (6, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03022, Ukraine)

Summary

The structure of CdS films deposited with the use of the hot-wall technique has been studied. The growth of a film thickness was found to result in a reduction of mechanical stresses in the films, with compressive and tensile macrostresses being observed in thin and thick films, respectively. The increase of a CdS film thickness was found to be accompanied by an increase in the energy gap width E_g , which is associated with an extension of the coherent scattering region. It is established that CdS films about 0.3 μm in thickness annealed in air are expedient to be used as wide-gap “windows”, while fabricating the efficient solar cells based on CdS/CdTe heterosystems.