

М. Б. ДЕРГАЧЕВА, Н. Н. ГУДЕЛЕВА, Н. В. ПЕНЬКОВА, В. В. ЧАЙКИН,
В. А. МАЛАХОВ, Л. В. КОМАШКО, В. П. ГРИГОРЬЕВА

МЕТОД ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК CDS НА ПОДЛОЖКИ SnO_2 /СТЕКЛО ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

Исследована возможность химического осаждения пленок CdS на стеклянные подложки, покрытые проводящим слоем SnO_2 , двумя способами: седиментацией и методом «вращающейся подложки». Разработан метод химического осаждения пленки CdS с заданными свойствами на вращающихся подложках из растворов $\text{CdSO}_4 = 1,0 \text{ M}$; $(\text{NH}_2)_2\text{CS} = 1,0 \text{ M}$; $\text{NH}_4\text{OH} = 2,0 \text{ M}$ при температуре 92°C .

Широкозонный полупроводник CdS, благодаря высокой фоточувствительности, широко применяется в различных областях науки и техники, например, в качестве фотопроводящего материала в электрофотографии, полупроводникового материала в фотоэлектрических приборах, микрозелектронике.

Достаточно большая ширина запрещенной зоны CdS (2,42 эВ) обеспечивает высокую прозрачность полупроводника в области длин волн солнечного спектра [1]. Тонкая пленка CdS используется в качестве оптического окна для повышения эффективности преобразования видимой части излучения солнечного спектра пленок CdTe. Такая пленка-непременная составляющая каскадных солнечных элементов с участием гетероструктур CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂. Носители

заряда, генерируемые светом, в основном образуются в базовой области, поэтому такая структура менее чувствительна к наличию примесей. Большую перспективу представляет использование пленок сульфида кадмия в гетероструктуре CdTe/CdS, благодаря ее высокой устойчивости к атмосферным и радиационным воздействиям. Пленки CdS, входящие в состав солнечных элементов с тонкопленочными гетероструктурами, наносятся на проводящие подложки из прозрачного стекла, покрытого слоем SnO_2 [2]. Эти подложки имеют достаточную проводимость и высокую световую прозрачность [3]. Среди известных методов получения пленок CdS, таких как высокотемпературное вакуумное напыление [4], электрохимическое осаждение [5], химическое осаждение [6-10], наиболее подходящим является

ся способ химического осаждения, приводящий к образованию пленок CdS стехиометрического состава, не имеющих дефицита серы. Отличаясь простотой и экономичностью, данный метод позволяет получать пленки с заданной толщиной, кристаллографической структурой, прочной связью с подложкой, и осуществлять формирование пленок сульфида кадмия с заранее заданными свойствами [7]. По данным [10] метод химического осаждения из водных растворов позволяет получать полупроводниковые нанокристаллы сульфида кадмия размером от 2 до 10 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод химического осаждения был исследован для разработки способа нанесения слоя CdS, обладающего заданной толщиной и сопротивлением на подложки из специальных стекол фирмы Menzel GmbH + Co KG с размерами 76 x 26 мм, толщиной 1,5 мм, покрытые пленками SnO₂, который наносился методом магнетронного напыления.

Исследовался метод седиментации из комплексных разбавленных растворов и метод осаждения при интенсивном перемешивании из разбавленных и концентрированных электролитов.

Была исследована возможность осаждения сульфида кадмия на стеклянные подложки, покрытые проводящей пленкой SnO₂, из растворов, содержащих сульфат кадмия, гидроксид аммония и тиомочевину (диамид тиоугольной кислоты). Осаждение проводили двумя способами:

- 1) седиментацией на неподвижную, горизонтально расположенную подложку;
- 2) осаждением на вертикально расположенную подложку, которую врашали со скоростью 185 об/мин.

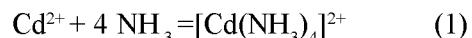
Осаждение на неподвижную подложку осуществляли при различных концентрациях исходных растворов и разных температурах. Были измерены сопротивление и толщина полученных пленок. Состав подтвержден с помощью ИК-спектроскопии и рентгено-фазового анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Метод химического осаждения CdS сопровождается сложными химическими реакциями между аммиачными комплексами кадмия и тиоамидами, в частности тиомочевиной.

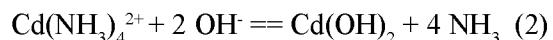
Процесс образования CdS протекает с определенным индукционным периодом [6, 7] по следующим стадиям:

I. Образование комплексного соединения в результате взаимодействия кадмииевой соли с аммиаком:



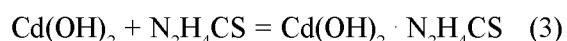
II. Зарождение пленки

II.1. Образование коллоидной гидроокиси кадмия в объеме раствора из присутствующего в растворе аммиачного комплекса кадмия:

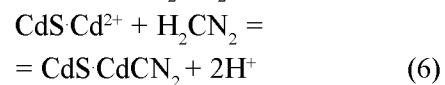
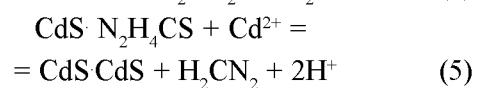
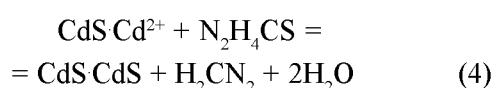


II.2. Адсорбция гидроокиси кадмия на поверхности стеклянной подложки, покрытой пленкой SnO₂.

II.3. Частичная сульфидизация гидроокиси кадмия: окончание индукционного периода роста пленки.



III. Начальный период роста пленки. Рост пленок осуществляется за счет реакций, идущих на поверхности твердой фазы:



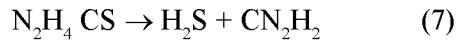
В начальный момент формирования пленки растет содержание как сульфида, так и цианамида кадмия.

IV. Дальнейший процесс формирования сульфидной пленки. Завершение процесса роста.

На этой стадии происходят следующие химические процессы:

IV.1. Дальнейшая сульфидизация гидроокиси.

IV.2 Тиомочевина в растворе диссоциирует с образованием цианамида и H₂S:



IV.3. Частичное превращение цианамида кадмия в сульфид:



IV.4. Протекание дальнейшего превращения комплексной соли кадмия в сульфид согласно уравнению:

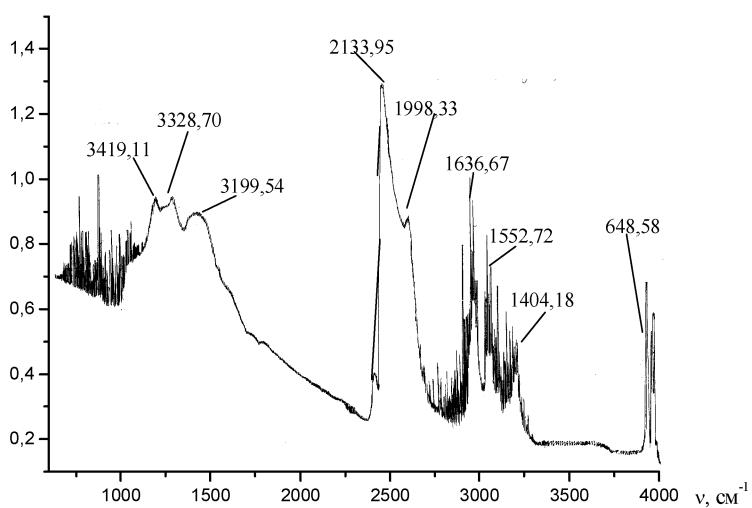


Рис. 1. ИК-спектры CdS

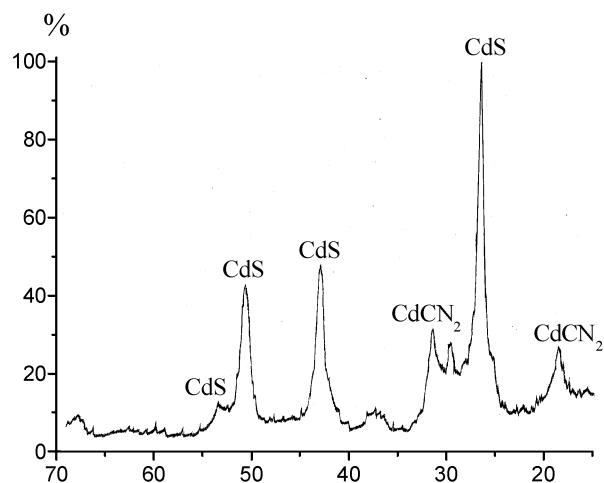
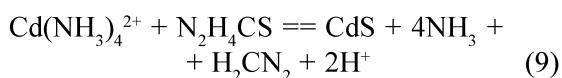


Рис. 2. РФА спектры CdS до отжига



Рост пленки во время протекания химических процессов осуществляется как за счет кристаллизации сульфида кадмия непосредственно на поверхности растущей пленки, так и за счет адсорбции коллоидных частиц сульфида кадмия, образовавшихся в объеме раствора.

Описанный механизм образования CdS был подтвержден данными ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализа (рис. 1, 2).

Как видно из рисунков 1 и 2, наряду с CdS, присутствуют также органические соединения, продукты разложения тиомочевины.

На рис. 3 приведены данные [6] по изменению содержания цианамида кадмия в пленке сульфида кадмия от времени осаждения. Из рисунка видно, что цианамид кадмия накапливается толь-

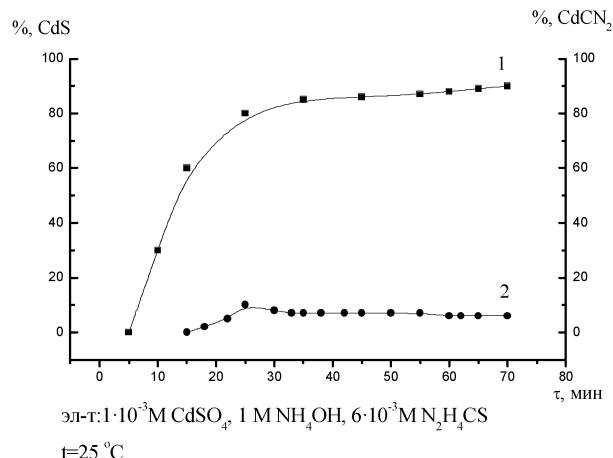


Рис. 3. Изменение содержания CdS (1) и цианамида кадмия (2) в пленке во времени

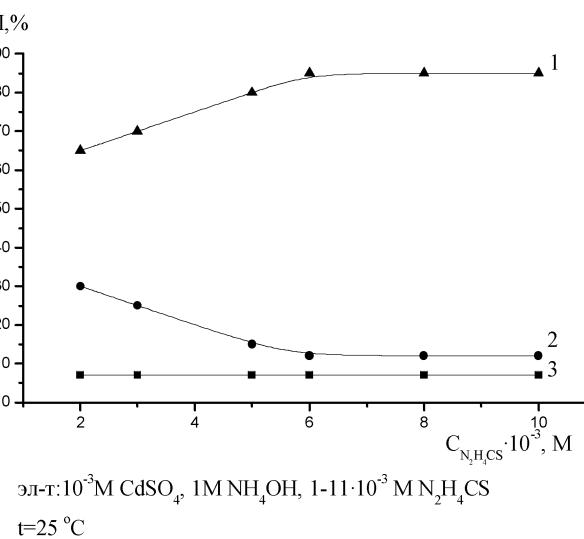
Рис. 4. Влияние концентрации диамида тиоугольной кислоты на содержание CdS (1), Cd(OH)₂ (2) и цианамида кадмия (3) в пленке

Таблица 1. Условия получения и сопротивление пленок CdS, полученных методом седиментации на горизонтально расположенных стеклах

$C_{\text{компонентов}}, \text{М/литр}$	Условия осаждения	$t_{\text{нач. исх. смеси}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{индуциции}}, \text{МИН}$	$\tau_{\text{осаждения}}, \text{МИН}$	$R_{\text{CdS}}, \text{kОм}$
$\text{CdSO}_4\text{-}0,01;$ $(\text{NH}_2)_2\text{CS}\text{-}0,01;$ $\text{NH}_4\text{OH}\text{-}0,02$	Быстрое смешение разбавленных растворов, нагретых до 90°C и поддержание этой температуры	90	20	90	23
$\text{CdSO}_4\text{-}0,1;$ $(\text{NH}_2)_2\text{CS}\text{-}0,1;$ $\text{NH}_4\text{OH}\text{-}0,2$	Смешение растворов при комнатной температуре, с последующим нагреванием до 90°C	90	2	15	123
$\text{CdSO}_4\text{-}0,2;$ $(\text{NH}_2)_2\text{CS}\text{-}0,2;$ $\text{NH}_4\text{OH}\text{-}0,4$	Быстрое смешение растворов, нагретых до 90°C , последующего нагревания не проводили.	90	1	10	10
$\text{CdSO}_4\text{-}1,0;$ $(\text{NH}_2)_2\text{CS}\text{-}1,0;$ $\text{NH}_4\text{OH}\text{-}2,0$	Быстрое смешение растворов, нагретых до 90°C и поддержание этой температуры	90	0,1	5	10-

ко после определенного времени осаждения и остается практически постоянным при комнатной температуре.

На рисунке 4 приведены результаты анализа пленки, полученной при 25°C в зависимости от содержания тиосульфата натрия в растворе. При низких содержаниях тиосульфата заметно образование гидроксида кадмия [6].

Влияние температуры на синтез сульфида кадмия значительно. Данные, приведенные на рис. 3 и 4, получены при 25°C . Видно, что осаждение при низких температурах вызывает образование дополнительных соединений, нежелательных при получении сульфида кадмия с заданными свойствами. Энергия активации процесса образования CdS составляет 77,8 кДж/моль

[7]. При высоких температурах скорость процесса увеличивается в несколько раз.

Отмечено, что толщина пленки продолжает увеличиваться и после прекращения химических процессов в растворе, что свидетельствует о роли адсорбции коллоидных частиц сульфида кадмия в дальнейшем формировании пленки.

При концентрациях тиомочевины, превышающих $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, происходит уменьшение индукционного периода и увеличение скорости образования сульфида кадмия, что приводит к локализации процесса в объеме раствора. Увеличение концентрации тиомочевины приводит к увеличению числа растущих частиц CdS и уменьшению их конечного размера. Рост пленки завершается сравнительно быстро, а в объеме

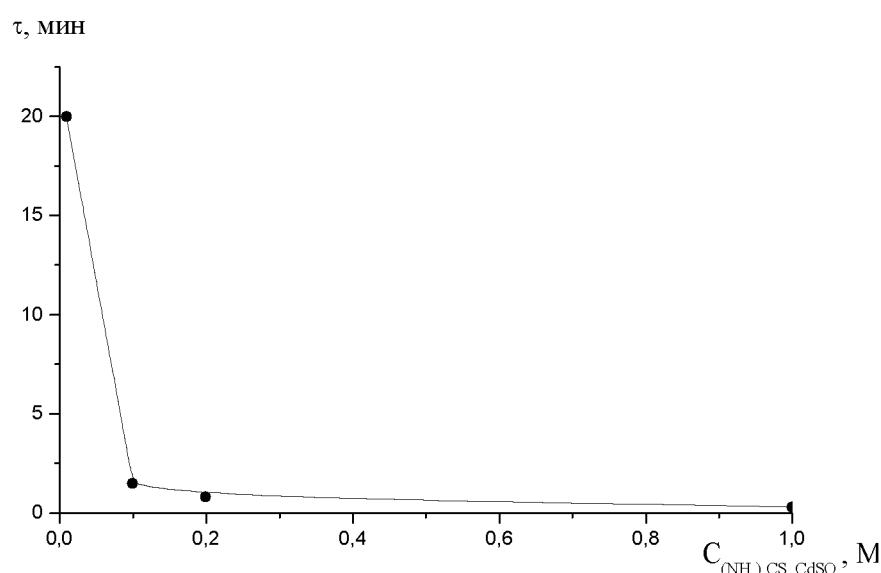


Рис. 5. Зависимость времени индукционного периода образования CdS от концентрации сульфата кадмия и тиомочевины

Таблица 2. Условия получения и характеристики пленок CdS, полученных методом вращения. $t=90^{\circ}\text{C}$, $V=185$ об/мин и отожженных при 450°C .

№	Состав электролита М/литр	$\tau_{\text{осаждения,мин}}$	R_{CdS} , кОм	Толщина пленки, нм	Удельное сопротивление, Ом·см
1	CdSO_4 - 0,03; $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ -0,03; NH_4OH - 0,3	3	7,2	166 нм	0,12
2					
3	CdSO_4 - 0,2; $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ -0,2; NH_4OH - 0,4	2	9,1 11,6	170 нм 199 нм	0,15 0,23
4	CdSO_4 - 1,0; $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ -1,0; NH_4OH - 2,0	3	20,5	1200 нм	2,46
5			6,5	1,9 мкм	0,92
			4,8	3,0 мкм	1,98

раствора происходит коагуляция частиц и их седиментация.

Было установлено, что пленки CdS с хорошей адгезией к поверхности стеклянных пластинок, покрытых SnO_2 , получаются из растворов, температура которых превышает 90°C .

Соотношение концентраций сульфата кадмия и тиомочевины выбраны, как 1:1. Концентрация аммиака больше в 2 и более раз.

Условия осаждения и результаты измерения сопротивления пленок приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации компонентов в растворе, индукционный период образования CdS сокращается. Графически такая зависимость представлена на рис. 5.

Осаждение из электролитов с низкой концентрацией компонентов протекает с большим индукционным периодом и приводит к получению пленок CdS с неровной поверхностью. Различные варианты осаждения, выполненные из разбавленных растворов (табл.1) методом седimentации, не позволили получить качественные покрытия с удовлетворительной проводимостью. Наблюдалось неупорядоченное распределение островков CdS на подложке при малом времени осаждения. При увеличении времени осаждения на этих центрах формировались крупные осадки сульфида кадмия, затрудняющие получение однородной поверхности покрытия подложки.

Поэтому был использован способ осаждения при интенсивном вращении образца, дополнительном перемешивании раствора и температуре электролита больше 90°C .

Осаждение CdS на вращающуюся подложку проводили при скорости вращения 185 об/мин из водных растворов, содержащих CdSO_4 , NH_4OH , NH_2CSNH_2 при $t=90^{\circ}\text{C}$. Для выбора оптимальных условий осаждение проводили при различ-

ных содержаниях компонентов в растворе и разном времени осаждения. Были измерены толщина и удельная электропроводность полученных пленок. Результаты приведены в таблице 2.

Полученные пленки имеют низкое удельное сопротивление, которое соответствует требованиям, предъявляемым к подложкам для электроосаждения CdTe.

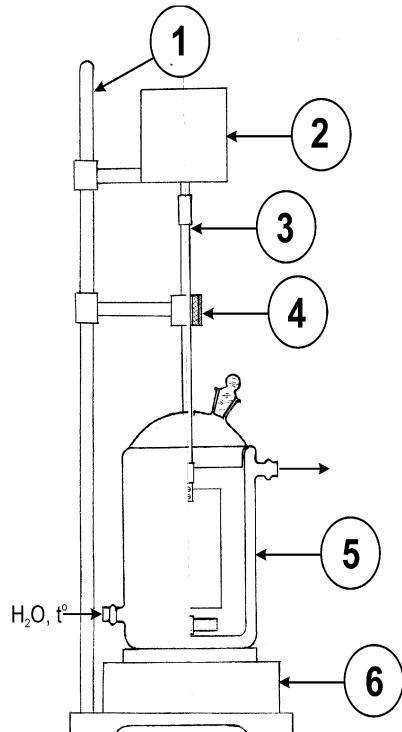
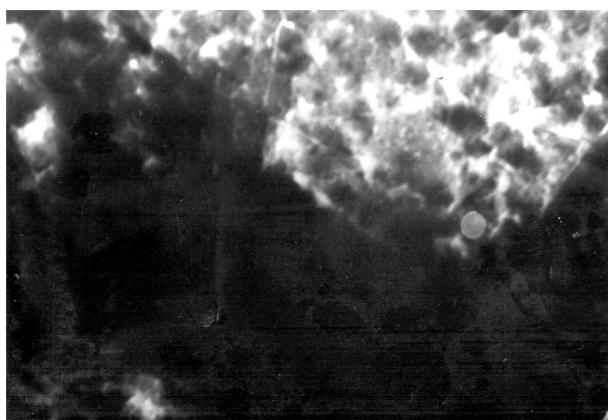


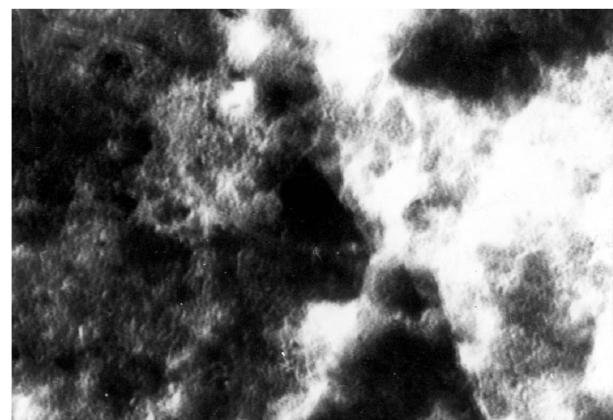
Рис. 6. Схема установки для химического осаждения пленки CdS на поверхность стекла, покрытого пленкой SnO_2 .

1- штатив; 2- электродвигатель РД-09-ПА, 220 В, 25 Вт, реверсивный с редуктором 1/6,25, 185 об/мин; 3- ось мешалки с держателем стекол, $d=8$ мм, $h=250$ мм; 4- подшипник скольжения; 5- реактор терmostатированный $d=104$ мм, $h=140$ мм; 6- мешалка магнитная ММ-2А



Увеличение 120 000

Рис. 7-а. Свежесажденные частицы CdS
(крупные и мелкие)



Увеличение 120 000

Рис. 7-б. Частицы CdS после отжига

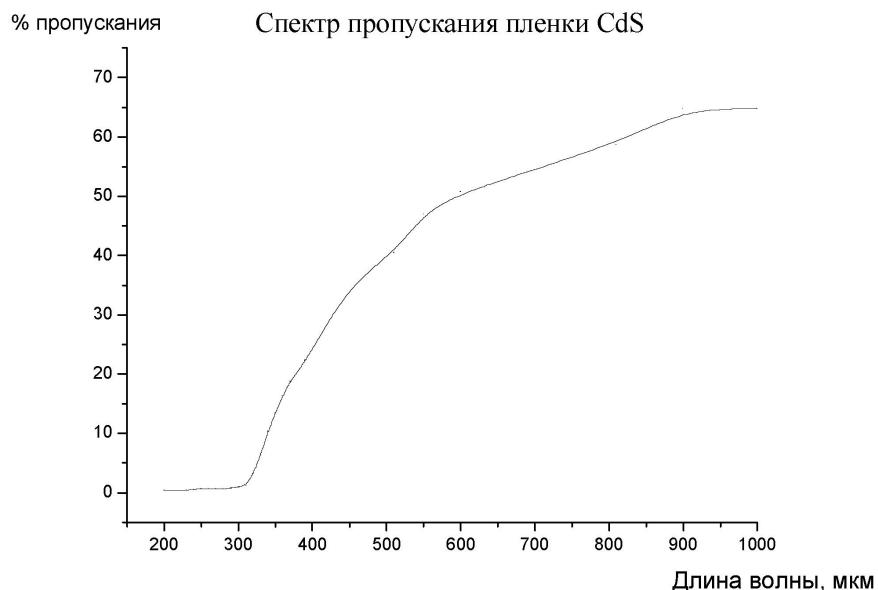


Рис. 8. Спектр пропускания в видимой области спектра пленки

CdS, нанесенной на стекло, покрытое SnO₂

Для выполнения процесса химического осаждения сульфида кадмия на вращающуюся подложку был сконструирован специальный реактор с терmostатированной рубашкой и жестким креплением образцов стеклянных подложек покрытых пленкой SnO₂ размером 76 x 26 мм, толщиной 1,5 мм, которое позволяло вращать пластины с заданным числом оборотов (рисунок 6) и дополнительно перемешивать электролит.

Был выбран оптимальный состав электролита CdSO₄ = 1,0 M; (NH₂)₂CS=1,0 M; NH₄OH = 2,0 M и температура 92°C.

Был выполнен физико-химический анализ состояния поверхности образцов CdS, полученных

вышеописанным методом. С помощью просвечивающей электронной микроскопии методом одноступенчатой реплики с экстракцией исследовали морфологию поверхности и размер частиц.

Как видно из микрофотографий поверхности пленки (рис. 7а, б), в свежесажденном образце наблюдаются как крупные, так и мелкие частицы. И те, и другие по результатам микродифракционного анализа представляют собой CdS. Крупные частицы, размером 25-40 нм состоят из мелких, 3-5 нм.

После отжига при 450°C на поверхности пленки кроме крупных агломератов сохраняются мелкие частицы с размером 3 нм.

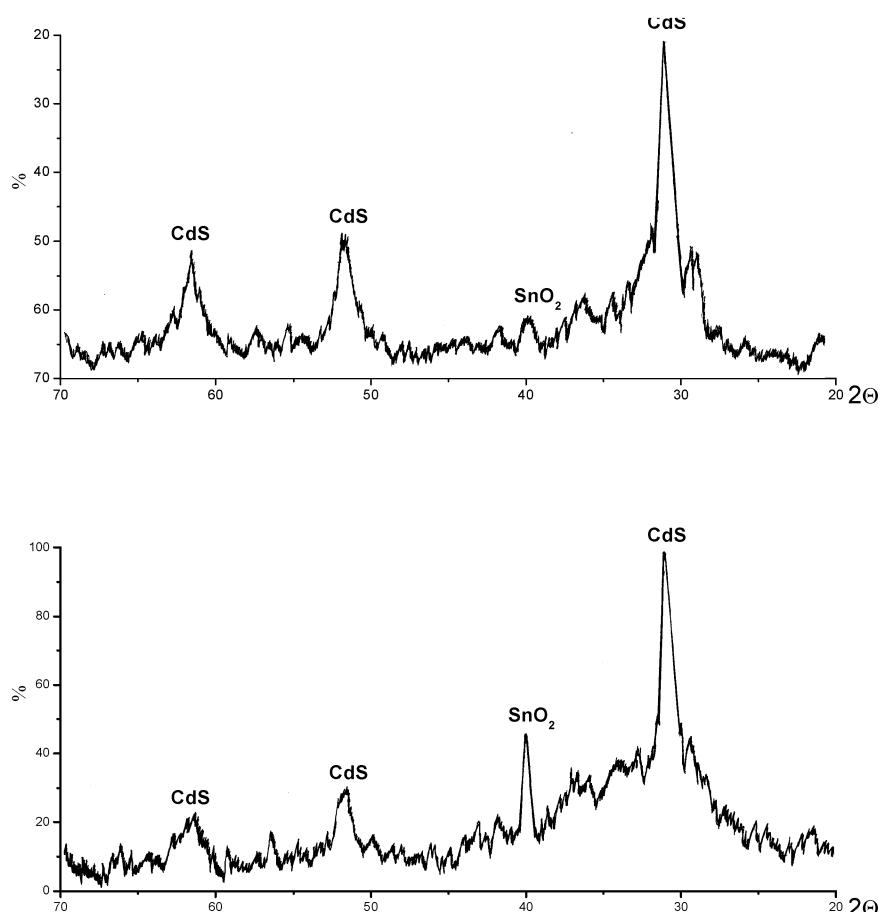


Рис. 9. РФА спектры CdS после отжига

Одним из уникальных свойств CdS является высокая подвижность электронов, благодаря чему материал имеет низкое удельное сопротивление даже при небольшой концентрации носителей [1]. Термообработка пленок CdS позволила снизить их удельное сопротивление на несколько порядков величин, от 10 до 0,1 Ом·см. Разработан режим отжига тонких пленок CdS, нанесенных на стекло, покрытое SnO_2 . Отжиг проводили при температуре 450°C в течение 30 мин. Осуществление подобной термообработки пленок сульфида кадмия позволяет избавиться от следовых количеств гидроокиси и цианамида кадмия.

Проведено исследование оптических свойств CdS, нанесенных на стекло, покрытое SnO_2 .

На рисунке 8 представлен спектр пропускания в области длин волн 0,1-1,0 мкм для пленки CdS, нанесенной на стекло, покрытое SnO_2 .

В соответствии с рисунком 8, с увеличением длины волны света, пропускная способность пленки CdS увеличивается.

На рисунке 9 приведены результаты рентгенофазового анализа пленок CdS, полученных химическим осаждением при вращении из электролитов оптимального состава и отожженных при 450°C. Отмечены только рефлексы сульфида кадмия, что дает основание сделать заключение о применимости данного метода получения пленок CdS требуемого качества.

В результате исследования предложен способ химического осаждения пленок сульфида кадмия на подложки из стекла, покрытого SnO_2 , позволяющий получать тонкие свободные от примесей пленки CdS, обладающие хорошей пропускной способностью в области длин волн 400-1000 нм, достаточной адгезией к поверхности подложки для последующего их использования в составе гетероструктур CdS/CdTe и CdS/CuInSe₂ [11].

ЛИТЕРАТУРА

- Dharmadasa I.M., Samantilleke A.P., Chaure N.B., Young J. New ways developing Glass/Conducting glass/CdS/CdTe/Metal thin film solar cells based on a new model// Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. N 7. P. 1238-1248.

2. *Duffy N.W., Zane D., Ozsan M.E. et all.* Structural and spectroscopic studies of CdS/CdTe heterojunction cells fabricated by electrodeposition// Thin solid films. 2002. V. 361-362. P. 314-320.
3. *Williams E., Jones K., Griffiths A., Roughley D., and all.* Thin films Cu₂S/CdS solar cells prepared by electrophoresis// 2-nd E.C., Photovoltaik Solar Energy Conference, Berlin (West). 1979. P.389.
4. *Singh V., Singh B., Kumar V., Skarma T.* Bandgap of vacuum evaporated CdS thin solid films// Indian J. Eng. And Mater. Sci. 2000. V. 7. N 2. P. 100-102.
5. Предпатент 27080. Республика Казахстан. Способ получения CdS/Cd-электрода/. Дергачева М.Б., Гуделева Н.Н., Салаева З.П./ БИ. 1999. № 9.
6. *Медведев В.П.* Изучение процессов химического осаждения пленок сульфида кадмия из растворов на поверхности стекла и гранулированной целлюлозы// Автореф. дисс. канд.хим.наук. Свердловск.1977. 22 С.
7. *Урицкая А.А., Китаев Г.А., Белова Н.С.* Исследование кинетики осаждения сульфида кадмия из водных растворов тиомочевины// Ж. Прикл. химии. 2002. Т. 75. В. 5. С. 864-865.
8. *Ятлова Л.Е., Урицкая А.А., Китаев Г.А., Дзюба Т.И.* Исследование кинетики осаждения сульфида кадмия // Ж. Прикл. химии. 1993. Т.66. В.9. С. 1995-2000.
9. *Pavaskar N.R., Menezes C.A., Sinha A.P. B.* Photoconductive CdS films by chemical bath deposition process// J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. N 5. P. 734-748.
10. *Кожевникова Н.С., Курлов А.С., Урицкая А.А., Ремпель А.А.* Дифракционный анализ размера нанокристаллических частиц сульфидов свинца и кадмия, полученных методом химического осаждения из кислых растворов// Ж. Структ. Химии. 2004. Т. 45. С. 156-162.
11. Предпатент 17291. Республика Казахстан. Способ приготовления пленки гетероструктуры CdTe/CdS. Дергачева М.Б., Гуделева Н.Н., Пенькова Н.В., Протопопова Г.Д./ БИ. 2006. № 4.

Резюме

Шыны төсөнішінде SnO₂ өткізгіш қабатымен қапталған CdS пленкасын «айнымалы төсөніш» әдісі және седиментация тәсілдерімен химиялық тұндырудың мүмкіндігі зерттелді. CdSO₄=1,0 M; (NH₂)₂CS=1,0 M; NH₄OH=2,0 M ерітінділерде 92 °C температурада айнымалы төсөніште CdS пленкасының қасиеттеріне байланысты химиялық тұндыру әдісі зерттелді.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы

Поступила 24.05.2007 г.