ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 291-295

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 291-295

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

Б.Т. Бойко, Г.І. Копач, Д.А. Кудій, Г.С. Хрипунов

Оптичні властивості та кристалічна структура плівок CdS, отриманих термічним випарюванням

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
м. Харків, вул. Фрунзе 21, 61002, т. 8 (057) 223-56-91, khrip@ukr.net

Досліджено структурні і оптичні властивості плівок сульфіду кадмію, отриманих методом термічного випарювання. Структурні параметри визначені рентгендифрактометричним методом, в якому області когерентного розсіяння (о.к.р.) та мікродеформації визначались шляхом аналітичної обробки окремих рентгендифрактограм. Проведена математична обробка спектрів пропускання шарів сульфіду кадмію. Кристалічна структура та оптичні властивості досліджених плівок CdS визначаються товщиною та режимами відпалу шарів CdS.

Ключові слова: Метод вакуумного термічного випарювання, рентгендифрактометричний метод, область когерентного розсіяння, мікродеформації.

Стаття поступила до редакції 10.12.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

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. У якості широкозонного "вікна" для сонячного випромінювання актуально використання сульфіду кадмію, ширина забороненої зони якого складає Eg = 2,4 еВ. Для оптимізації характеристик широкозонного "вікна" в полікристалічних плівкових гетеросистемах ITO/CdS/CdTe, перспективних для створення ефективних економічних сонячних елементів наземного використання, досліджений вплив кристалічної структури на оптичні властивості шарів CdS, отриманих термічним випарюванням.

Досліджена кристалічна структура плівок CdS різної товщини, отриманих методом термічного випарювання в вакуумі ($p = 10^{-5}$ мм.рт.ст) на підкладках з скла при $T_п = 200^0$C до і після відпалу на повітрі при $T = 450^0$C на протязі 30 хвилин. Вказані режими термообробки застосовуються при створюванні ефективних СЕ на основі гетеросистеми CdS/CdTe. Для плівок сульфіду кадмію товщиною 0,10-0,16 мкм на дифрактограмах виявляється яскраво виражене гало (рис. 1), яке формується мілкокристалічною рентгеноаморфною фазою. На тлі цього гало спостерігається відбиття від сімейства площин (002) гексагональної модифікації сульфіду кадмію, яке для плівок CdS з $t_{CdS} = 0,16$ мкм має більш високу інтенсивність. Слід визначити, що відповідно до [2], в тонких плівках сульфіду кадмію досить імовірна наявність обох фаз: гексагональної та метастабільної кубічної, яка по суті є гексагональною фазою з великою концентрацією періодично розташованих дефектів упаковки. Тому, в досліджених плівках CdS малої товщини таки можлива наявність обох фаз. Дослідження механізму росту сульфіду кадмію при його конденсації в вакуумі [3] свідчать про формування зародків різноманітних кристалічних орієнтацій на поверхні підкладки. При цьому, найбільшою швидкістю росту володіють найбільш густонаселені площини (002) гексагональної фази. Тому природно, що ріст товщини шару CdS приводить до збільшення інтенсивності піку (002) на рентгендифрактограмах, що яскраво спостерігається для плівок CdS з $t_{CdS} = 0,24$-$0,49$ мкм. В цьому випадку з'являються вже й інші відбиття: від сімейства площин (004) гексагональної модифікації, зі збільшенням товщини плівок CdS інтенсивність піку (002) збільшується. Відпал на повітрі також приводить до збільшення інтенсивності піка (002) для зразків різної товщини та сприяє зменшенню інтенсивності гало. Це свідчить про збільшення частки кристалічної фази гексагональної модифікації в досліджених шарах CdS.

Проведена аналітична обробка кратних піків (002) і (004) на дифрактограмах зразків з товщиною шарів сульфіду кадмію 0,24 мкм і 0,49 мкм для визначення мікродеформацій і розмірів о.к.р (таблиця 1). Інтегральна ширина піку $B_{(002)}$

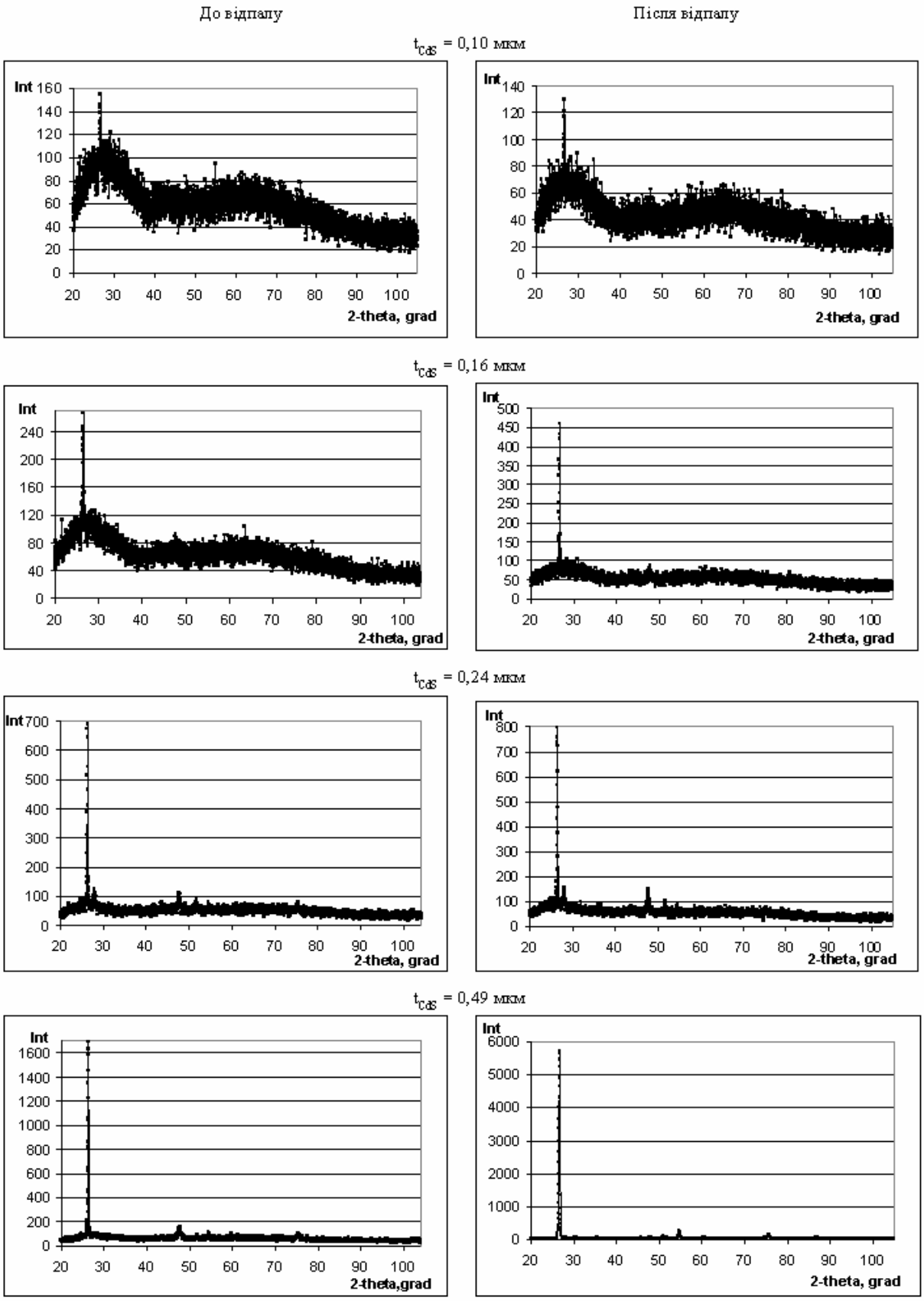


Рис. 1. Рентгенодифрактограми плівок CdS різних товщин до і після відпалу.

Таблиця 1

Кристалічна структура плівок сульфіду кадмію

t, мкм	B_{002}, град до відпалу (після відпалу)	B_{004}, град до відпалу (після відпалу)	$\varepsilon*10^{-4}$ до відпалу (після відпалу)	L, нм до відпалу (після відпалу)	d_{002}, Å до відпалу (після відпалу)
0,10	0,19 (0,12)	-	-	-	3,35 (3,35)
0,16	0,17 (0,14)	-	-	-	3,36 (3,35)
0,24	0,16 (0,15)	0,28 (0,27)	14,9 (15,6)	92 (86)	3,38 (3,38)
0,49	0,18 (0,36)	0,22 (0,40)	4,1 (5,6)	60 (26)	3,38 (3,34)

змінюється з товщиною немонотонно. Так, до відпалу зі збільшенням товщини плівки (t) до 0,24 мкм вона зменшується, однак, збільшення товщини плівки до 0,49 мкм приводить до її зросту. Відпал приводить до зменшення дифракційного максимума для шарів CdS усіх товщин окрім плівки CdS з товщиною t = 0,49 мкм. Така ж тенденція простежується і для піку (004). Зі збільшенням товщини плівки від 0,24 мкм зменшуються розміри о.к.р. і величини мікродеформацій. Після відпалу спостерігається збільшення мікродеформацій і зменшення розмірів о.к.р. Це обумовлено дифузією кисню в процесі відпалу на повітрі, так як у міжвузлах кисень збільшує деформацію гратки, тому для зниження її в плівці формуються нові границі, на яких перебуває кисень. З ростом товщини плівок CdS відбувається збільшення міжплощинних відстаней для сімейства площин (002) (d_{002}) до 3,38 А. Відпал на повітрі практично не впливає на значення d_{002} для плівок CdS різної товщини за винятком найтовщого зразка з t = 0,49 мкм. Зіставлення експериментальних (таблиця 1) і теоретичних значень d_{002} (3,357 А [4]) показує, що при малих товщинах плівки виникають стискаючі макронапруги, а при більших товщинах – розтягуючі макронапруги. Можливо, стискаючі макронапруги приводять до формування плівки, що містить метастабільну кубічну модифікацію. Розтягуючі макронапруги спричиняють формування однофазних плівок сульфіду кадмію гексагональної фази.

Таким чином, для формування плівок CdS стабільної гексагональної фази, їх товщина повинна бути не менше 0,5 мкм, що необхідно для створення високоефективних СЕ на основі гетеросистеми CdS/CdTe.

Аналіз спектрів пропускання плівок CdS до і

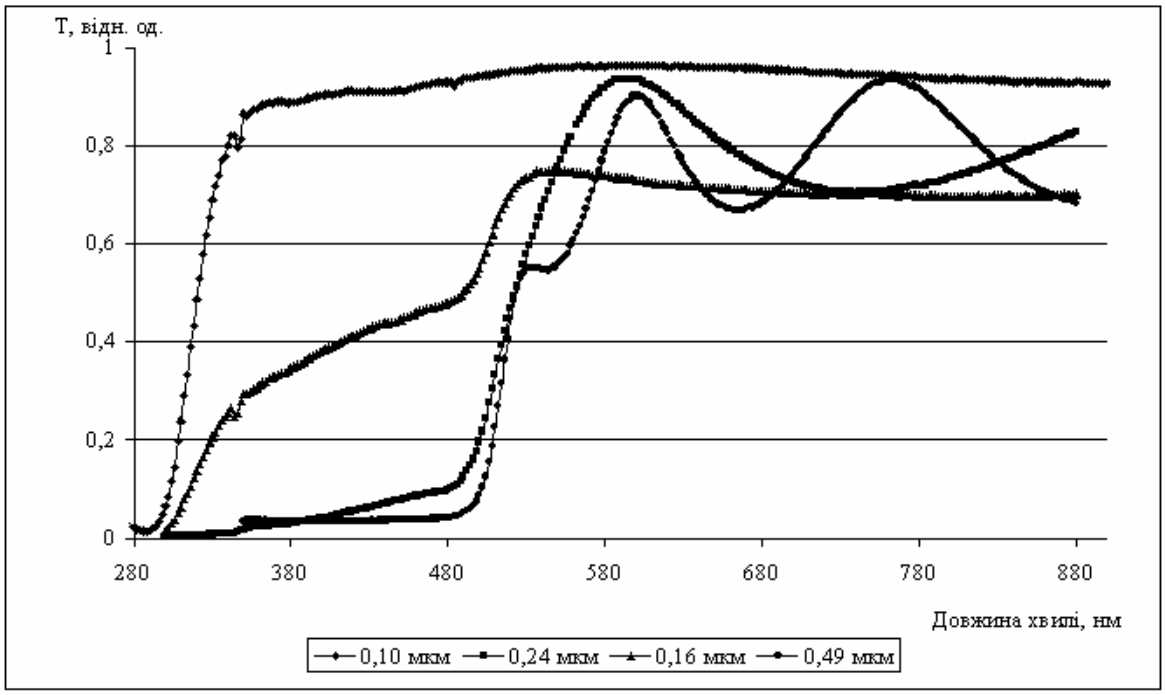
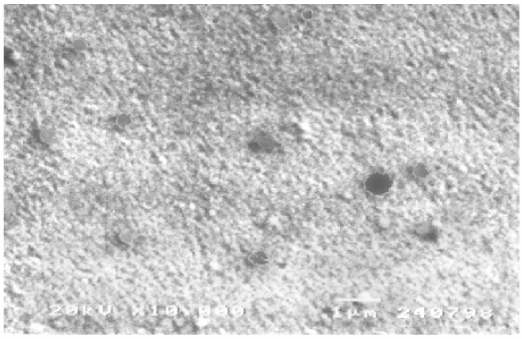


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання (T) для плівок CdS різної товщини.

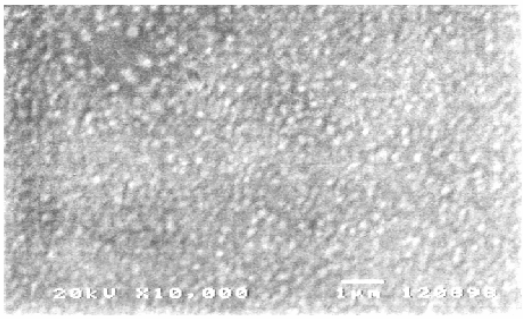
Таблиця 2

Оптичні властивості плівок сульфіду кадмію

Товщина плівки, мкм	До відпалу		Після відпалу	
	E_g, еВ	$T_{ср\ 550\text{-}850\ нм}$, відн. од.	E_g, еВ	$T_{ср\ 550\text{-}850\ нм}$, відн. од.
0,10	-	0,950	-	0,948
0,16	2,425	0,711	2,437	0,726
0,24	2,420	0,786	2,430	0,783
0,49	2,415	0,792	2,436	0,771



а) d_{CdS}=0,08 мкм



б) d_{CdS} = 0,22 мкм

Рис. 3. Мікрофотографії поверхні плівки сульфіду кадмію.

після відпалу на повітрі протягом 30 хвилин при температурі 450^0C свідчить про те, що вони практично не відрізняються. На рис. 2 приведені оптичні спектри пропускання плівок CdS різних товщин до відпалу. З ростом товщини шару CdS до t = 0,16 мкм коефіцієнт пропускання (T) в діапазоні довжин хвиль 550-850 нм знижується (таблиця 2), що пов’язано як з двохфазністю шарів CdS, так і зі збільшенням їх товщини. Збільшення товщини плівки CdS до 0,49 мкм приводить до нетрадиційного збільшення коефіцієнта пропускання досліджених зразків, що обумовлено формуванням однофазних шарів.

Таким чином, з точки зору забезпечення максимальної густини потоку фотонів, які надходять до базового шару CdTe, найбільш доцільним є використання в конструкції СЕ плівок CdS товщиною 0,1 мкм, для яких після відпалу T = 0,948. Проте, електронномікроскопічні дослідження плівок CdS з t < 0,2 мкм свідчать про наявність наскрізних пір. (рис. 3) Це унеможливлює використання таких шарів в якості ’’широкозонних” вікон СЕ на основі гетеросистеми CdS/CdTe, оскільки при цьому відбувається шунтування приладової структури завдяки контакту базового шару електродом.

Ширина забороненої зони (Eg) CdS монотонно зменшується зі збільшенням товщини плівок. (табл. 2) Після відпалу ширина забороненої зони для всіх зразків збільшується. Цей ефект може бути пов'язаний з двома механізмами: зі збільшенням розміру о. к. р. та з насиченням плівки киснем. Однак експериментально після відпалу розміри о. к. р. знижуються. Тому, ріст E_g зв'язаний лише з насиченням плівки киснем. Збільшення Eg шару CdS є позитивним фактором з точки зору розширення інтервалу фоточутливості СЕ на основі гетеросистеми CdS/CdTe.

Висновки

Дослідження структури плівок сульфіду кадмію, отриманих методом термічного випарювання, свідчить, що зі збільшенням товщини шарів зменшення величини мікродеформацій супроводжується зменшенням розмірів о.к.р., що, вірогідно, представляє собою структурний механізм зниження механічних напруг, які виникають в шарах CdS через різницю коефіцієнтів лінійного розширення плівки і скляної підкладки. Зіставлення експериментальних і теоретичних значень міжплощинних відстаней також показує, що при малих товщинах плівки виникають стискаючі макронапруги, а при більших товщинах – розтягуючі. Встановлено, що відпал на повітрі приводить до зниження розміру о.к.р. при одночасному збільшенні мікродеформацій. Це обумовлено дифузією кисню до шару CdS по міжвузельному механізму.

Еволюція оптичних властивостей шарів CdS

відповідає зміні кристалічної структури плівок. Так, при збільшенні товщини плівки CdS зменшення Eg обумовлено зафіксованим зменшенням розміру о.к.р. Збільшення Eg після відпалу на повітрі обумовлено дифузією кисню. Прозорість плівок CdS залежить від співвідношення аморфної та кристалічної фази. Тому, при збільшенні товщини плівки CdS коефіцієнт пропускання поводиться немонотонно.

Встановлено, що в якості ”широкозонних” вікон для створення ефективних СЕ на основі гетеросистеми CdS/CdTe доцільно використовувати відпалені на повітрі плівки CdS товщиною біля 0,3 мкм, які мають оптимальні співвідношення оптичних властивостей та кристалічної структури.

[1] К. Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы*. Мир, М. 435 с. (1986).

[2] M. Weber, J. Krauser, J. Bruns, A.Weidinger, R. Scheer. Investigation of hydrogen species in chemical bath deposited CdS for thin-film solar sells // *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference,* Barcelona. Spain. pp. 21- 64 (1998).

[3] C. Ferekides, U. Poorsala. The effect of Sn_2S roughness on the properties of CdTe/CdS solar cells // *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Proceeding of the conference.* Anaheim (USA). pp. 427-430. (1997).

[4] K.M. Mitchell, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. Evaluation of the CdS/CdTe heterojunction solar cell // *Journal of Applied Physics,* **48**(10), pp. 4365-4371 (1977).

B.T. Boyko, G.I. Kopach, D.A. Kudiy, G.S. Khrypunov

Optical and Structural Properties CdS Films, which Received by the Thermal Evaporation

National technical university”Kharkiv polytechnic institute”, Kharkiv, 21 Frunze Street, 61002

The structural and optical properties CdS films, which received by the thermal evaporation method, are investigated. The structural parameters are determined by the X-Ray difractogram method, which the definition of dispersion cogerent areas and microdeformations were defined by analytical processing X-Ray difractogram. The mathematical processing of CdS layers transmittion specters are carried out. The crystal structure and optical properties investigated CdS films are defined by the thickness and annealing modes CdS layer.

Key words: method of vacuum thermal evaporation, X-Ray difractogram method, dispersion cogerent area, microdeformations.