

Г.А. Ільчук<sup>1</sup>, В.В. Кусьнеж<sup>1</sup>, П.Й. Шаповал<sup>1</sup>, Ф.І. Цюпко<sup>1</sup>, В.О. Українець<sup>1</sup>,  
А.М. Коструба<sup>2</sup>, Р.Ю. Петрусь<sup>1</sup>

## Плівки CdS, одержані хімічним поверхневим осадженням: створення та властивості

<sup>1</sup>Національний університет „Львівська політехніка”, вул. С.Бандери 12, Львів 79013,  
Тел. (032) 258-27-75, E-mail: [gilchuk@polynet.lviv.ua](mailto:gilchuk@polynet.lviv.ua)

<sup>2</sup>Львівська комерційна академія, кафедра хімії і фізики, вул. У.Самчука 9, Львів 79011, Інститут фізичної оптики, вул.  
Драгоманова 23, Львів, 79011

Досліджено хімічне поверхнєве осадження (ХПО) плівок CdS з розчину солі CdSO<sub>4</sub> на скляні та покритті In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SnO<sub>2</sub> (ITO) скляні підкладки. Отримані достатньо однорідні плівки CdS<sub>хім</sub> з товщинами 30-100 нм, які можна застосувати як вікна при створенні сонячних комірок. Проводиться порівняння якості плівок CdS<sub>хім</sub> від особливостей модифікації способу їх осадження. Досліджено морфологію, структурні та оптичні властивості плівок CdS<sub>хім</sub>.

**Ключові слова:** плівки CdS<sub>хім</sub>, хімічне поверхнєве осадження, морфологія та структура тонких плівок.

*Стаття поступила до редакції 07.04.2008; прийнята до друку 15.09.2008.*

### Вступ

Покращення ефективності фотоперетворення сонячних комірок, зокрема на основі гетеропереходів CdS/CdTe, в яких плівка CdS виконує функцію вікна, вимагає зменшення втрат на оптичне поглинання в ній фотонів з  $\lambda > 500$  нм. Ця вимога досягається використанням тонких плівок CdS. Для виготовлення ультратонких (від 30 до 100 нм) та суцільних плівок CdS використовується технологія осадження з хімічних ванн (ОХВ) з розчину, що містить солі кадмію та сірки [1,2].

Для одержання тонких плівок CdS нами використано метод хімічного поверхневого осадження (ХПО). Його принципова відмінність від методу ОХВ полягає у використанні як джерела тепла поверхні зразка, 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 отримання тонких плівок CdS в даній роботі запропоновані модифікації способу ХПО, одержані плівки CdS<sub>хім</sub>, досліджені властивості плівок в залежності від модифікації способу осадження.

### I. Методика експерименту

Для ХПО тонких плівок CdS використовували

свіжовиготовлений 0,015 М розчин сульфату кадмію CdSO<sub>4</sub>, 1,5 М розчин тіомочевини CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 14,28 М розчин гідроксиду амонію NH<sub>4</sub>OH і дистильовану воду. Вихідні молярні концентрації С компонентів виготовленого робочого розчину дорівнювали: C(CdSO<sub>4</sub>) = 0,001-0,0001 моль/л; C(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) = 0,1 моль/л; C(NH<sub>4</sub>OH) = 1,8 моль/л, а значення рН = 12. Дозоване нанесення робочого розчину проводили при кімнатній температурі на попередньо підготовлену поверхню оптично однорідної скляної пластини (1,6 см × 2,0 см), або скляної пластини покритої ITO. Після цього зразок з робочим розчином, що утримувався силами поверхневого натягу, підігрівався. Для забезпечення рівномірності нагрівання пластинки з робочим розчином її поміщали на попередньо термостатовану (70<sup>0</sup>С) поверхню. Після нагрівання пластинку знімали, промивали поверхню струменем дистильованої води і сушили на повітрі.

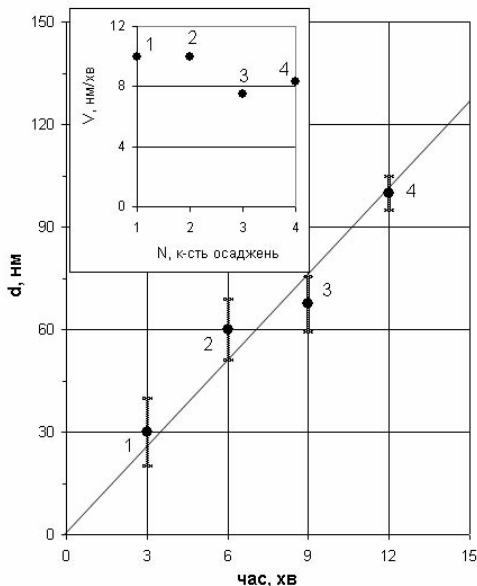
Використано декілька модифікацій способу ХПО плівок. Перша модифікація (А) полягала в одноразовому нанесенні робочого розчину та у його різних часових експозиціях (від 5 до 12 хв) на підкладці. Друга модифікація (Б) передбачала багаторазове додавання (з періодичністю 3 хв) свіжого робочого розчину на поверхню підкладки. Відмінність третьої модифікації (В) полягала у послідовному нанесенні (з 3 хв часовими експозиціями) та наступному змиванні робочого розчину, тобто у пошаровому нанесенні плівок. В

такий спосіб (пошарового нанесення) досягалось збільшення та регулювання товщини плівки  $CdS_{xim}$ .

Вимірювання товщини плівок  $CdS_{xim}$  та визначення швидкість їх росту проводилось за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М. Для цього оброблялись експериментальні данні по зміні поляризаційних характеристик випромінювання після його відбивання від межі розділу повітря-плівка  $CdS_{xim}$ , отриманих на ЛЕФ-3М.

Морфологія поверхні плівок та ступінь їх фазової однорідності досліджувались з використанням растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 в режимах відбитих та вторинних електронів. Для знімання заряду з плівок  $CdS_{xim}$  при дослідженні їх морфології використовувались плівки  $CdS_{xim}$ , що були осаджені на електропровідні підкладки ІТО/скло.

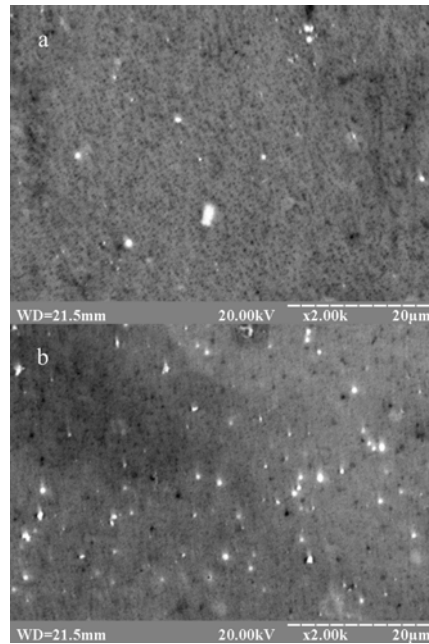
Кристалічність структури плівок  $CdS_{xim}$  досліджували на автоматичному рентгенівському дифрактометрі HZG-4A, використовуючи данні по відбиванню рентгенівського променя. Експериментальні масиви інтенсивностей малокутової рентгенівської дифракції випромінювання  $CuK_{\alpha}$  отримували методом послідовного сканування (діапазон кутів  $10-100^{\circ}$ , крок  $0,050^{\circ}$ ). Для кожного із зразків підбирали оптимальну експозицію. За допомогою комп'ютеризованого монохроматора МДР-23 досліджені оптичні спектри поглинання плівок  $CdS_{xim}$ . Порівняльний сигнал проходив через пластинки, ідентичні з підкладками плівок  $CdS_{xim}$ .



**Рис. 1.** Узагальнена залежність товщини  $d$  плівок  $CdS_{xim}$ , осаджених з водного розчину солі  $CdSO_4$  методом ХПО, від часу та кількості елементарних осаджень (модифікація В), зразки 5 (точка 4), 14 (точка 1), 15 (точка 2), 16 (точка 3). На вставці – усереднені швидкості осадження  $CdS_{xim}$  для цих же зразків, час осадження одного шару 3 хв.

## II. Властивості плівок $CdS_{xim}$

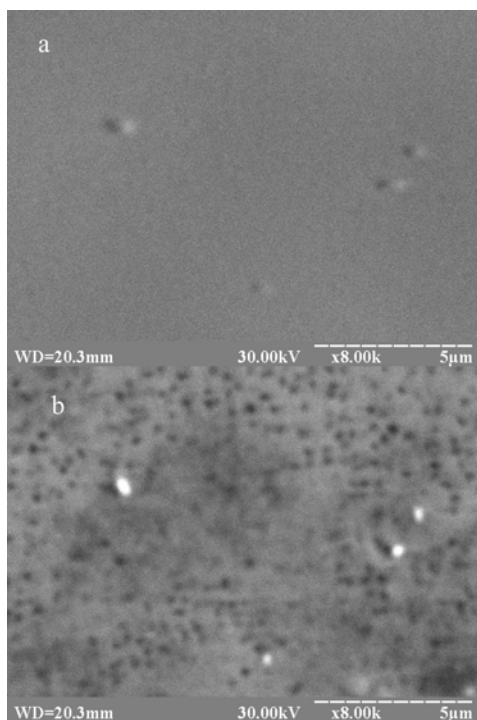
Типові дані еліпсометричних вимірювань товщин  $d$  плівок  $CdS_{xim}$  та швидкості їх осадження наведені на рис. 1, а для різних модифікацій осадження узагальнені в таблиці. При використанні модифікації В методики ХПО з тривалістю елементарних експозицій 3 хв товщина плівок  $CdS_{xim}$  в першому наближенні лінійно зростає з кількістю елементарних осаджень (рис. 1). Ця обставина може бути використана для регулювання товщини плівки  $CdS_{xim}$  при формуванні фотоперетворюючої гетероструктури  $CdS/CdTe$ .



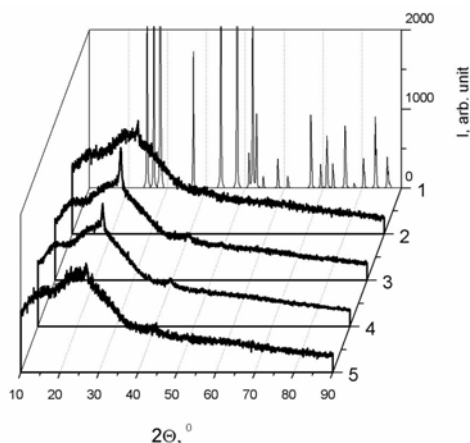
**Рис. 2.** Морфологія поверхні плівок  $CdS_{xim}$  у режимі відбитих електронів РЕММА-102-02: а – зразок №6, б – зразок №7. Прискорююча напруга 20 кВ,  $\times 2000$ .

При одноразовому нанесенні робочого розчину, як видно з таблиці, та тривалості процесу осадження від 5 до 12 хв (модифікація А) одержана найменша товщина плівки  $CdS_{xim}$ . Це зумовлено тим, що основна частина плівки (0,8-0,9  $d$ ) осаджується протягом 2-3 хв. Подальша експозиція системи робочий розчин-підкладка не супроводжується помітними змінами зовнішнього вигляду утвореної плівки, очевидно внаслідок виснаження робочого розчину. Зважаючи на це при проведенні багатоетапних (модифікації ХПО Б і В) нанесень плівок  $CdS_{xim}$  тривалість елементарних експозицій осадження становила 3 хв.

Результати дослідження плівок  $CdS_{xim}$  методом растрової електронної мікроскопії наведені на рис. 2, рис. 3б (у режимі відбитих електронів), та рис. 3а (у режимі вторинних електронів). У режимі відбитих електронів фотографія якісно відображає склад поверхні (чим світліша точка тим важчий елемент), а у режимі вторинних електронів - рельєф поверхні. Як видно з рис. 3 а по всій площі зразка плівка  $CdS_{xim}$  є однорідною і суцільною. В режимі відбитих



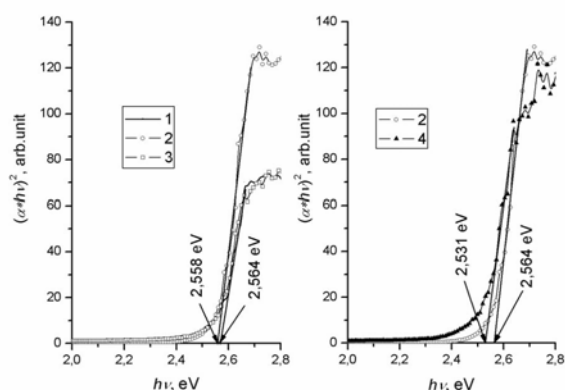
**Рис. 3.** Морфологія поверхні плівки CdS<sub>хім</sub> (зразок №6): а- у режимі вторинних електронів РЕММА-102-02, (рельєф поверхні), б - у режимі відбитих електронів РЕММА-102-02 (ступінь фазової однорідності). Прискорююча напруга 30 кВ, x8000.



**Рис. 4.** Нормовані по часу експозиції дифрактограми плівок CdS<sub>хім</sub> на скляних підкладках. Криві 2 і 3 відповідають плівкам CdS<sub>хім</sub>, одержаним модифікаціями Б і В ХПО, відповідно, при C(CdSO<sub>4</sub>) = 0,001 моль/л, крива 5 – спосіб осадження В при C(CdSO<sub>4</sub>) = 0,0001 моль/л. Крива 4 відповідає зразку, осадженому модифікацією В, при C(CdSO<sub>4</sub>) = 0,001 моль/л, після відпалу (400<sup>0</sup>С, 30 хв) в замкнутому об'ємі. Для порівняння крива 1 – дифрактограма кубічної модифікації монокристалу CdS.

електронів, спостерігаються білі точки, що вказують на місця локалізації більш важкої, у порівнянні з плівкою, фази.

Співставлення зображень плівки CdS<sub>хім</sub>,



**Рис. 5.** Спектральні залежності поглинання плівок CdS<sub>хім</sub> на склі в області фундаментального поглинання. Криві 1, 2 відповідають зразкам осадженим модифікаціями Б і В, відповідно, при C(CdSO<sub>4</sub>) = 0,001 моль/л, крива 3 – модифікації осадження В, при C(CdSO<sub>4</sub>) = 0,0001 моль/л. Крива 4 – поглинання зразка CdS<sub>хім</sub> після відпалу в замкнутому об'ємі, (400<sup>0</sup>С, 30 хв, модифікація осадження В, C(CdSO<sub>4</sub>) = 0,001 моль/л).

одержаних у режимах відбитих і вторинних електронів (рис. 3), дозволяє переконатись, що вкраплення важкої фази знаходяться на поверхні плівки. Отже, ці вкраплення важкої фази є частинками на поверхні і, швидше за все, утворюються на кінцевому етапі осадження плівок. Кількість частинок на поверхні в досліджених плівках CdS<sub>хім</sub> (зразки №6 і №7) становила 10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup> та 10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>, відповідно. Для порівняння найкращі відомі результати для кількості частинок становлять 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup> [3], в той час як для ОХВ – 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup> [3]. Суцільність покриття була кращою для зразків, отриманих способом послідовного пошарового осадження із використанням промивання (модифікація В). В цьому випадку є найменшою і кількість частинок на поверхні.

Експериментальні масиви інтенсивностей дифракції від плівок CdS<sub>хім</sub>, отриманих модифікаціями Б і В криві 2 і 3, відповідно, показані на рис. 4. У всіх досліджуваних зразках вираженою є аморфність плівок CdS<sub>хім</sub> з помітною присутністю кубічної фази. З кривих 2 і 4 видно, що відповідні зразки майже повністю аморфні. Перший пік 26,45<sup>0</sup> для кубічної фази (криві 2 і 4) слабо виражений та зсунутий відносно, наведеного для порівняння, відповідного піку дифрактограми від монокристалу CdS (крива 1), що можна пояснити малими розмірами зерен, оскільки ймовірність механічних напружень в плівках дуже мала через невеликі швидкості росту (таблиця). Окрім піку 26,45<sup>0</sup> на кривій 3 видно два додаткових – 43,90<sup>0</sup> та 52,00<sup>0</sup>, що відповідають кубічній фазі. Виконана термічна обробка зразка №5 в замкнутому об'ємі (400<sup>0</sup>С, 30 хв [4,5]) не призводить до суттєвого збільшення інтенсивності жодного з трьох піків, а інтенсивність першого навіть зменшується (крива 4). Зсув першого (26,45<sup>0</sup>) піку

**Таблиця**  
Максимальні товщини та швидкості осадження плівок  $CdS_{xim}$  в залежності від модифікації способу ХПО

	Модифікація осадження		
	А	Б	В
Максимальна товщина, нм	62	65	105
Швидкість осадження, нм/хв	$\leq 6$	4-6	$\geq 8$

(криві 3 і 4, зразок №5) пов'язаний із зменшенням після відпалу механічних напружень в плівці, а зменшення інтенсивності цього піку вказує на одночасний перехід кубічної фази в аморфну. Очікуваного збільшення розмірів зерен в результаті перекристалізації не відбулося. Отже, умови відпалу для покращення кристалічності плівок потрібно корегувати. На основі даних дифракційної картини видно, що найбільше кубічної фази міститься в плівках, осаджених модифікацією В, з  $C(CdSO_4) = 0,001$  моль/л. Перехід до гексагональної фази після відпалу не спостерігається, що є незвичним з точки зору літературних даних [4,5] для плівок  $CdS_{xim}$ .

Спектральні залежності поглинання плівок  $CdS_{xim}$  в координатах  $(\alpha \cdot hv)^2$ ,  $hv$  демонструють наявність краю фундаментального поглинання (рис. 5), локалізованого в області 2,5 еВ, що характерно для монокристалу  $CdS$  [6]. Лінійний характер залежності в області краю поглинання для всіх досліджених зразків вказує, що цей край формується прямими міжзонними оптичними переходами, аналогічно як це відбувається в монокристалі  $CdS$ . Відмінна особливість локалізації краю фундаментального поглинання в плівках  $CdS_{xim}$  у порівнянні з монокристалічним  $CdS$ , полягає в тому, що він зсунутий в область більших енергій (2,564 еВ, 2,558 еВ, 2,564 еВ, відповідно до модифікацій осадження плівок А, Б, В), що часто спостерігають для плівок напівпровідникових сполук групи А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup>.

Оскільки, в плівках типу В не спостерігається росту зерен внаслідок відпалу (рис. 4, криві 3, 4), то зменшення енергій краю фундаментального поглинання після відпалу (рис. 5, криві 2, 4) може

бути зумовлене або перебудовою кубічної фази в гексагональну фазу, що спостерігалось в [7], або, що більш ймовірно, зменшенням напружень в плівці. Найрізкіший край фундаментального поглинання мають плівки  $CdS_{xim}$ , осаджені модифікацією В, при  $C(CdSO_4) = 0,001$  моль/л у вихідному робочому розчині. Це вказує на меншу кількість дефектів в цих плівках, енергетичні рівні яких лежать поблизу країв зон, порівняно з іншими способами осадження та вихідними концентраціями розчинів. Відомо, що збільшення довгохвильового хвоста кривої поглинання плівки зумовлене поглинанням на її поверхні. Отже, в плівці типу В після термічної обробки (рис. 4, криві 2, 4) збільшилась кількість поверхневих дефектів.

## Висновки

Показана можливість одержання тонких (30-100 нм) плівок  $CdS_{xim}$  методом ХПО з малою ступеню поверхневої дефектності ( $10^6$ - $10^7$  см<sup>-2</sup>), придатних для реалізації вікон гетероструктур  $CdS/CdTe$  та можливість регулювати їх товщину. Отримані швидкості росту ( $< 15$  нм/хв) дозволяють виготовляти впорядковані, суцільні плівки  $CdS_{xim}$  з структурою сфалериту з низькою густиною частинок на поверхні. Відпал плівок дозволяє зменшити напруження в плівці без суттєвих змін її структури.

**Ільчук Г.А.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;  
**Кусьнеж В.В.** – молодший науковий співробітник кафедри фізики,  
**Шаповал П.Й.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії;  
**Цюпко Ф.І.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії;  
**Українець В.О.** – кандидат фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник, кафедра фізики;  
**Коструба А.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії і фізики,  
**Петрусь Р.Ю.** – молодший науковий співробітник кафедри фізики.

- [1] M. Estela Calixto, M. Tufiño-Velázquez, G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, M. Jiménez-Escamilla, R. Mendoza-Perez, J. Sastré-Hernández, A. Morales-Acevedo. Study of chemical bath deposited  $CdS$  bi-layers and their performance in  $CdS/CdTe$  solar cell applications // *Thin Solid Films*, **516**(20), pp. 7004-7007 (2008).
- [2] P.H. Mugdur, Y.-J. Chang, S.-Y. Han, Y.-W. Su, A.A. Morrone, S.O. Ryu, T.-J. Lee, and C.-H. Chang. A Comparison of Chemical Bath Deposition of  $CdS$  from a Batch Reactor and a Continuous-Flow Microreactor // *J. Electrochem. Soc.*, **154**(9), pp. D482-D488 (2007).
- [3] B.E. McCandless and W.N. Shafarman. Chemical surface deposition of ultra-thin cadmium sulfide films for high performance and high cadmium utilization // *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Japan, pp.562-565 (2003).

- [4] M.D. Archbold, D.P. Halliday, K. Durose, T.P.A. Hase, D. Smyth-Boyle, K. Govender. Characterization of thin film cadmium sulfide grown using a modified chemical bath deposition process // *Conference record of the thirty-first IEEE photovoltaic specialists conference*, USA, pp.476-479 (2005).
- [5] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari. Back contacts to CSS CdS/CdTe solar cells and stability of performances // *Thin Solid Films*, **361-362**, pp. 327-329 (2000).
- [6] Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationship in science and technology, Group III, vol.17b.*, Springer-Verlag Berlin·Heidelberg·New York, (1982).
- [7] P.K. Nair, V.M. Garcia, O. Comer-Daza, M.T.S. Nair. High thin-film yield achieved at small substrate separation in chemical bath deposition of semiconductor thin films // *Semicond. Sci. Technol.*, **16**(10), pp. 855-863 (2001).

G. Il'chuk<sup>1</sup>, V. Kusnez<sup>1</sup>, P. Shapoval<sup>1</sup>, F. Tsupko<sup>1</sup>, V. Ukrainets<sup>1</sup>, A. Kostruba<sup>2</sup>,  
R. Petrus<sup>1</sup>

## **CdS thin Films Fabricated by Chemical Surface Deposition: Creation and Properties**

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, <sup>1</sup>physics department, <sup>2</sup>analytic chemistry department, 12, S.Bandera Str., Lviv, 79013, Ukrain,  
phone (032) 258-27-75, e-mail: [gilchuk@polynet.lviv.ua](mailto:gilchuk@polynet.lviv.ua)

<sup>2</sup>Lviv commercial academy, chemistry and physics department, U. Samchuka Str. У.Самчука 9, Lviv 79011

Chemical surface deposition of CdS films from CdSO<sub>4</sub> solution on glass and ITO coated glass substrates was investigated. The CdS films with thicknesses 30-100 nm exhibit negligible occurrence of pinholes and particulates (106 - 107 cm<sup>-2</sup>), making CSD films suitable for window layer in solar cell. The film quality on deposition modification (different time exposition, repeated solution application, repeated solution application and washing away) comparison is demonstrated. The optical and structural properties of CdS films on ITO coated glass substrates was investigated.

**Key words:** CdS films, chemical surface deposition, structural properties of thin films.