

**STRATURI SUBȚIRI DE CdS DEPUSE DIN SOLUȚII LICHIDE (BAIE CHIMICĂ)**

*Vasilii BOTNARIUC, Leonid GORCEAC, Andrei COVAL, Simion RAEVSCHI,  
Valdec MICLI\*, Boris CINIC*

*LCȘ „Fizica semiconductorilor”*

*\*Tallin University of Technology, Estonia*

Thin layers of CdS were deposited on InP (100) substrates with a (3...5) arc degrees misorientation relative to (110) using water solutions of CdSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub>Cl and CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> for synthesis. The morphology, atomic composition, photoluminescence and electrical properties of the deposited layers were investigated. The morphology of the CdS layers is characterized by a granular structure that is not changing under thermic treatment. A band in the energy interval (1,55 – 3,1) eV at 77 K with the maximum at 2,282 eV is observed in the photoluminescence spectra of the thin layers. Under thermic treatment from 200°C to 500°C in hydrogen the concentration of charge carriers is increasing from 2·10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> to 2·10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>.

**Introducere**

Sulfura de cadmiu (CdS) are mărimea benzii interzise  $E_g = 2,42$  eV și este transparentă pentru cea mai mare parte a spectrului radiației solare. Pe baza sulfurii de cadmiu în tandem cu materialele CuInSe<sub>2</sub>, CdTe, InP au fost realizate heterojuncțiuni pentru convertoare fotoelectrice cu un randament destul de înalt de conversie [1-3]. Straturile de CdS pot fi obținute utilizând mai multe metode: evaporarea termică în vid, evaporarea în sistem cvasiînchis și deschis în flux de hidrogen, pulverizarea, depunerea prin piroliză și depunerea din soluții lichide – baie chimică. Dintre toate aceste metode depunerea în baie chimică poate fi considerată cea mai simplă și cea mai ieftină, oferind și avantajul de a produce pelicule reproductibile și uniforme. Filmele subțiri de CdS crescute prin metoda depunerii în baie chimică au contribuit la creșterea eficienței conversiei pentru celulele solare CdS/CdTe – până la 16,5% [4].

Heterojuncțiunea InP/CdS, datorită combinării reușite a proprietăților componentelor sale, are perspectivă sporită de utilizare la confecționarea convertoarelor fotoelectrice cu eficiență înaltă, reducând costul lor prin folosirea unor metode mai ieftine de creștere. În literatură este menționată, de asemenea, coincidența distanțelor tetraedrice interatomice în InP și CdS, respectiv 2,553 Å și 2,532 Å, care asigură afinitatea rețelelor acestor compuși independent de orientarea cristalografică a suprafețelor de contact. Trebuie luat în considerație și faptul că InP și CdS se potrivesc și prin afinitățile electronice, egale, respectiv, cu 4,38 și 4,5 eV, ceea ce determină absența picului energetic în banda de conducție [5]. Toate aceste remize au și contribuit la faptul că cercetările legate de obținerea și studierea proprietăților straturilor subțiri de CdS din soluții lichide au fost efectuate pe substraturi de fosfură de indiu.

**1. Metoda de obținere a straturilor de CdS**

În această lucrare sunt prezentate condițiile de creștere a straturilor de CdS din soluții lichide (baie chimică), cercetările ce țin de morfologia suprafeței, grosimea, concentrația purtătorilor de sarcină și fotoluminescența acestor straturi.

Din multitudinea de metode, tehnica depunerii în baie chimică comportă mai multe avantaje: simplitatea, lipsa necesității de instrumente sofisticate, pierderi minime de material, o cale economică pentru depuneri pe suprafețe mari și excluderea necesității de a manipula cu gaze toxice. Depunerea în baie chimică este un proces lent, care facilitează o orientare bună a cristalitelor.

În calitate de substraturi s-au folosit plachete de InP:Zn și de InP:Fe cu orientarea cristalografică (100) și dezorientare de (2-3)° spre (110). Plachetele au fost degresate în toluen, alcool izopropilic, corodate în metanol + 5%Br, uscate în vapori de alcool izopropilic și amplasate în vasul ce conținea soluția de hidroxid de amoniu, sulfat de cadmiu, soluția de sare de amoniu și apă deionizată.

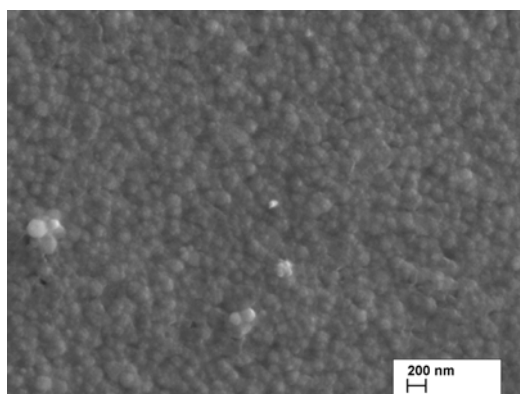
Soluțiile apoase cu un grad de puritate chimică înaltă utilizate pentru sinteză: 0,1 M sulfat de cadmiu (CdSO<sub>4</sub>); 0,1 M tiomocevină (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 0,7 M sulfat de amoniu ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 2 M hidroxid de amoniu (NH<sub>4</sub>OH) și NH<sub>4</sub>Cl cu 0,1% M din molaritatea soluției de cadmiu se depozitau în sticle închise ermetic. Straturile subțiri de CdS au fost depuse din soluție apoasă de CdSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub>Cl și TU după

următoarea procedură: soluția apoasă de sulfat de amoniu, sulfat de cadmiu, hidroxid de amoniu, clorură de amoniu a fost volumetric introdusă în vas pentru o baie de 200 ml. Suportul pe care se află plachetele de InP aranjate vertical se plasează în vas. Baia de apă se încălzește până la 85°C. Înainte de a adăuga tiomocevina în soluție, probele se eliberează de bulele de aer, care pot duce la apariția porilor în procesul depunerii. Timpul de depunere este de 30 minute. Acest timp asigură o depunere completă a suprafeței de InP. După depunerea stratului de CdS substraturile de InP cu CdS depus se clătesc în apă deionizată și se usucă cu aer comprimat. Pentru straturi mai groase de ~100 nm procedura se repetă în dependență de grosimea necesară.

## 2. Morfologia și componența atomică a straturilor de CdS

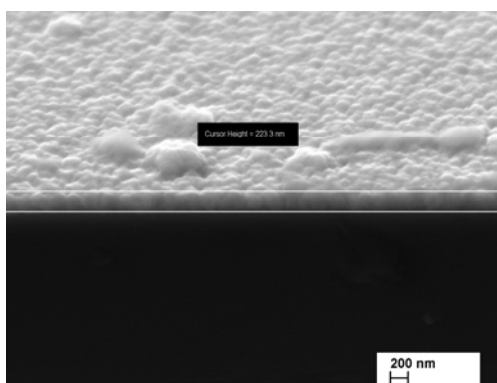
Morfologia și grosimea straturilor de CdS depuse pe substraturi de InP au fost cercetate la microscopul de scanare cu electroni (SEM). SEM-urile permit obținerea imaginilor cu o rezoluție de ~50 Å pe suprafață, iar prin rotirea eșantionului se pot obține informații despre grosimea straturilor.

În Figura 1 este prezentată morfologia suprafeței stratului de CdS după depunere și tratare termică la  $T = 500^{\circ}\text{C}$ . Morfologia straturilor de CdS are o structură granulatată care nu se schimbă în dependență de temperaturile de tratare în hidrogen până la temperatura de 500°C.



**Fig.1.** Morfologia suprafeței stratului de CdS depus pe substrat de InP (100).

Imaginile secțiunilor transversale ale straturilor CdS prezentate în Figura 2 demonstrează că straturile, în procesul de depunere, cresc într-o formă columnară și, la repetarea procedurii de două sau mai multe ori pe același substrat, nu-și schimbă forma.



**Fig.2.** Secțiunea transversală a stratului de CdS depus pe substrat de InP (100).

Concentrația atomică a sulfului și cadmiului a fost determinată din măsurările EDX (spectroscopia de energie dispersată a razelor X) pe baza stoichiometriei de 1:1, care este egală cu raportul dintre Cd : S pentru CdS monocristalin folosit ca etalon.

A fost determinată concentrația atomică a sulfului și a cadmiului în straturile crescute, care se caracterizează cu un deficit de sulf în comparație cu cadmiul (Tab.1).

Tabelul 1

### Concentrația atomică a straturilor de CdS

Componentele stratului de CdS	S	Cd
Concentrația relativă, %at	44,5	55,6

Diferența dintre concentrația cadmiului și a sulfului se presupune că e legată de încorporarea oxigenului în rezultatul tratării termice.

### 3. Parametrii electrici ai straturilor de CdS

Parametrii electrici ai straturilor subțiri de CdS cu grosimea de  $\sim(300 - 400)$  nm au fost măsuși la o instalație universală automatizată de testare a parametrilor electrici și termoelectrici în câmp magnetic cu inducția de 0,5 T și cu curent continuu stabilizat. În Tabelul 2 sunt prezentați principalii parametri electrici ai straturilor de CdS tratate termic la trei temperaturi în hidrogen. Cu mărirea temperaturii de tratare termică concentrația purtătorilor de sarcină crește, iar rezistența scade. Aceste modificări pot fi explicate pe baza recristalizării care se produce în rezultatul tratării termice.

Tabelul 2

### Parametrii electrici ai straturilor de CdS

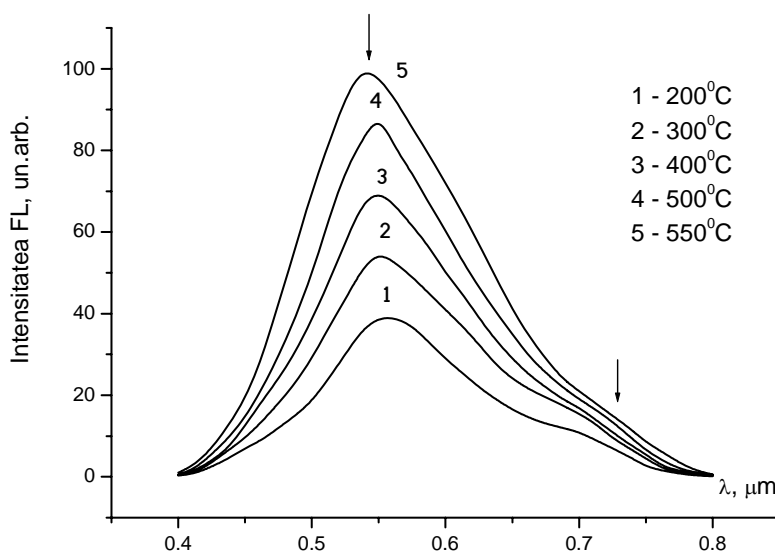
Temperatura de tratare, °C	$\mu$ , cm <sup>2</sup> /(V·s)	$n$ , cm <sup>-3</sup>	$\rho$ , $\Omega$ ·cm	$\sigma$ , $\Omega^{-1}$ ·cm <sup>-1</sup>	$R$ , $\Omega$
250	16,7	$2,3 \cdot 10^{17}$	1,77	0,57	31,3
400	9,40	$6,3 \cdot 10^{17}$	0,88	0,88	10,4
500	12,80	$2,0 \cdot 10^{18}$	0,24	4,20	3,1

În procesul de tratare termică, barierele de potențial dintre granule, probabil, se micșorează, ceea ce provoacă scăderea rezistenței. Modificarea rezistenței cu mărirea temperaturii de tratare termică este în concordanță deplină cu valorile concentrației purtătorilor de sarcină la aceste temperaturi. În timpul tratării termice hidroxiclorigidele  $\{Cd(OH)_2\}$ , care sunt prezente în spațiile dintre granule, sunt înlăturate și oxidul de cadmiu este redus de hidrogen.

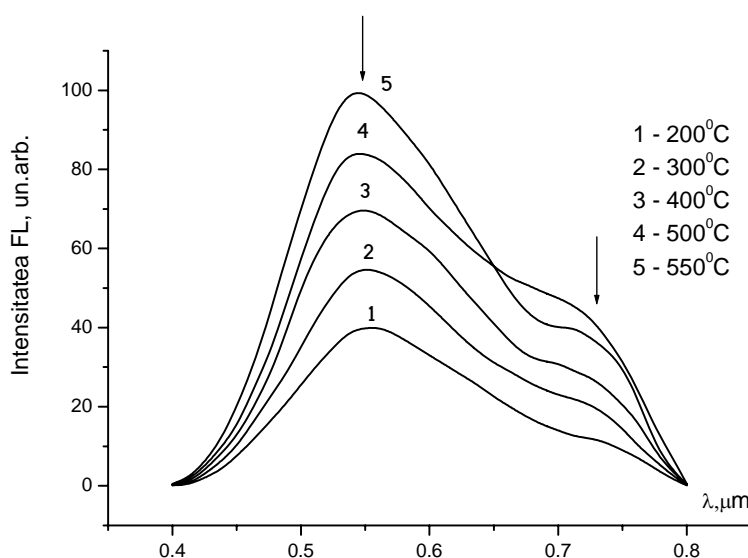
### 4. Fotoluminescența

Pentru cercetarea spectrelor luminescenței a fost folosit spectrometrul MDR-23. Excitarea fotoluminescenței s-a efectuat cu raze laser (radiația vaporilor de  $N_2 - \lambda = 0,337 \mu m$ ) cu puterea impulsului de cca 3 kW și durata impulsului de 10 ns. Semnalul radiației s-a înregistrat cu fotomultiplicatorul ФЭУ-51 într-un sistem standard de detectare sincronă. Măsurătorile s-au efectuat la temperatura azotului lichid 77 K.

În figurile 3 și 4 sunt prezentate spectrele de fotoluminescență ale straturilor de CdS depuse pe substraturi de InP cu concentrația purtătorilor de sarcină  $2 \cdot 10^{16}$  și  $2 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, corespunzător, tratate în intervalul de temperaturi 200-550°C. Spectrele de fotoluminescență prezintă o fâșie largă în intervalul (400-800) nm. În ambele figuri observăm două vârfuri: unul mai evident în regiunea de 555 nm pentru stratul tratat la 200°C, care se deplasează până la 540 nm la tratarea stratului la 550°C. Intensitatea fotoluminescenței acestui vârf crește cu majorarea temperaturii de tratare datorită ordonării cristalitelor, ceea ce corespunde unei perfecțiuni crescândă a rețelei cristaline și se poate spune că e de natură dislocațională. Ținând seamă de faptul că lățimea benzii interzise a sulfurii de cadmiu la 77 K este 2,539 eV, putem aprecia energia nivelului dislocațional egal cu 0,235 eV de la podul benzii de valență.



**Fig.3.** Fotoluminescența stratului de CdS depus pe substratul de InP ( $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) din soluții lichide.



**Fig.4.** Fotoluminescența stratului de CdS depus pe substratul de InP ( $n=2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) din soluții lichide.

În spectrul FL mai este prezent un maxim la 750 nm. Acest maxim poate fi atribuit așa-numitului centru A [6], asociat cu formarea complexului ( $V_{\text{Cd}}\text{Cl}_\text{S}$ ) ce joacă rolul de impuritate acceptoare, a cărui apariție este condiționată de introducerea dopantului  $\text{NH}_4\text{Cl}$  în procesul de obținere din soluție.

#### Referințe:

1. Siemer K. Sol. Efficient  $\text{CuInSe}_2$  Solar Cells from a thermal process // *Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, 67, p.159-166.
2. Gașin P., Vatavu S. Mecanismul de transport al curentului în heterojuncțiunile CdS-CdTe // *Analele Științifice ale USM. Seria „Științe fizico-matematice”*, 2003, p.101-103.
3. Botnariuc V., Gorceac L., Grigorieva G., Radauțan S. Radiation degradeisin of solar cells based on InP-CdS heterojunctions. // *Solar Energy Mater*, 1990, vol.20, p.355-361.
4. Dona J., Herrero J. Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films: An Approach to the Chemical Mechanism Through Study of the Film Microstructure // *J. of Electrochemical Society*, 1997, 144, p.4081-4091.
5. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы / Пер. с англ. Под ред. М.Колтуна. - Москва: Мир, 1986.
6. Tomas J.D. et al. Cubic phase CdS films by chemical bath deposition tehnique // *J. Appl. Phys.*, 1995, 78(4), p.2204-2207.

Prezentat la 28.07.2011