

STRATURI CdS CRESCUTE PE SUPORTURI DE STICLĂ PRIN METODA PULVERIZĂRII

*Vasile BOTNARIUC, Leonid GORCEAC, Andrei COVAL, Petru CHETRUȘ, Boris CINIC,
Simion RAEVSCHI, Valdec MICLI**

Universitatea de Stat din Moldova

**Tallin University of Technology, Estonia*

CdS layers were grown from aqueous solutions of cadmium chloride (CdCl_2) and thiourine $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ with the molarity of 0,1 M by pulverization method in the temperature range of $(250..450)^\circ\text{C}$. CdS layers were grown on glass substrates covered with a previously deposited SnO_2 layer. The deposited CdS layers morphology, atomic weight and composition were studied biasing a sunning electron microscope (SEM). The morphology, atomic weight and composition of the deposited CdS layers considerably changes with the increase of the deposition temperature. The charge carriers' concentration and their mobility in CdS layers deposited at different temperatures were measured and estimated.

Introducere

Metoda pulverizării chimice a fost folosită în premieră la obținerea peliculelor de oxizi transparenți. Activ metoda a fost utilizată de R.R. Chamberlin pentru obținerea peliculelor de sulfuri și selenoide [1] și a căpătat o dezvoltare largă datorită lucrărilor lui Bube [2], autorilor lucrărilor [3-5] și ale lui K.L. Chopra [6]. Cel mai complet și calitativ studiu asupra metodei pulverizării chimice a fost realizat de K.L. Chopra.

Avantajele principale ale pulverizării chimice sunt:

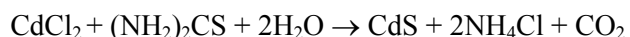
- posibilitatea obținerii peliculelor subțiri de o gamă largă a diferiților compuși semiconductori ($A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$);
- depunerea are loc la presiune atmosferică, ceea ce simplifică procesul tehnologic;
- procesul de obținere a straturilor calitative este mai puțin costisitor și mai puțin toxic decât alte metode;
- utilizarea temperaturilor joase pentru piroliză (inclusiv temperatura de piroliză a clorizilor se află în intervalul de $(300..500)^\circ\text{C}$);
- posibilitatea de depunere a peliculelor pe suporturi cu suprafață mare.

Creșterea stratului subțire prezintă procesul de condensare stratală a atomilor, moleculelor și ionilor. De aceea, în dependență de grosimea straturilor obținute, pulverizarea chimică poate fi utilizată nu doar în tehnologii ale peliculelor subțiri, dar și pentru formarea nanostraturilor și a peliculelor nanostructurale.

Aceste avantaje fac ca pulverizarea chimică să fie perspectivă în nanotehnologii pentru creșterea a noi generații de pelicule subțiri în optoelectronică, fonică, pentru crearea straturilor anticorozie.

1. Tehnologia de obținere a straturilor CdS

În această lucrare sunt prezentate rezultatele studierii influenței condițiilor tehnologice de depunere a straturilor CdS prin metoda pulverizării pe substraturi de sticlă cu strat de SnO_2 depus preliminar asupra parametrilor acestora. Depunerea pe aceste suporturi e determinată de faptul că stratul de SnO_2 poate servi ca contact ohmic la dispozitivele fotovoltaice în cazul când stratul CdS este frontal. Metoda depunerii straturilor CdS folosind pulverizarea deține mai multe avantaje: e simplă, nu necesită instalații performante, asigură pierderi minimale de material, poate fi utilizată la depunere pe suprafețe mari și exclude necesitatea manipulării cu gaze toxice. Pentru depunerea stratului CdS au fost folosite soluțiile apoase de CdCl_2 și $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ cu molaritatea de 0,1 M. Soluțiile folosite, CdCl_2 și $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, dau posibilitate de a obține straturi CdS în conformitate cu reacția:



Reacții analoge decurg și la folosirea unui șir de alte săruri de Cd: CdNO_3 , CdSO_4 și altele. La obținerea straturilor CdS a fost folosită instalația de depunere a straturilor ITO prezentată în [7]. Componentele principale ale acestei instalații sunt: sistemul de pulverizare, cuptorul electric, fixatorul de suporturi, sistemul de introducere a suportului în cuptor și sistemul de dirijare și control. Instalația permite a obține straturi CdS cu o suprafață de până la 80 cm^2 . Temperatura cuptorului se menține cu o exactitate de $\pm 0,5^\circ$. Straturile au fost crescute în atmosferă de argon la presiunea prin pulverizator de 40 kPa. În calitate de substraturi s-au folosit

plachete de sticlă acoperite cu un strat de SnO_2 . Plachetele au fost degresate în toluen, alcool izopropilic, corodate în soluție de metanol+5% Br timp de 10 min., uscate în vapori de alcool izopropilic, după care erau amplasate în camera de depunere (cuptorul electric). După aceasta temperatura în cuptor se ridică la nivelul necesar, se conectează pulverizatorul la sistemul de gaz-purtător, se toarnă soluția de CdCl_2 și $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ în pâlnia pulverizatorului și urmează procesul de depunere. Pentru un volum al soluției de 15 ml, indiferent de raportul $\text{CdCl}_2/(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, timpul de depunere constituie 5 min.

2. Morfologia și componența straturilor obținute

Morfologia și grosimea straturilor CdS depuse pe suporturi de sticlă cu strat de SnO_2 a fost cercetată la microscopul electronic de scanare (SEM). În Figura 1 este prezentată morfologia suprafeței stratului CdS depus la temperatura de 350°C . Straturile CdS au o structură granulară, formă ovală și sunt aranjate haotic.

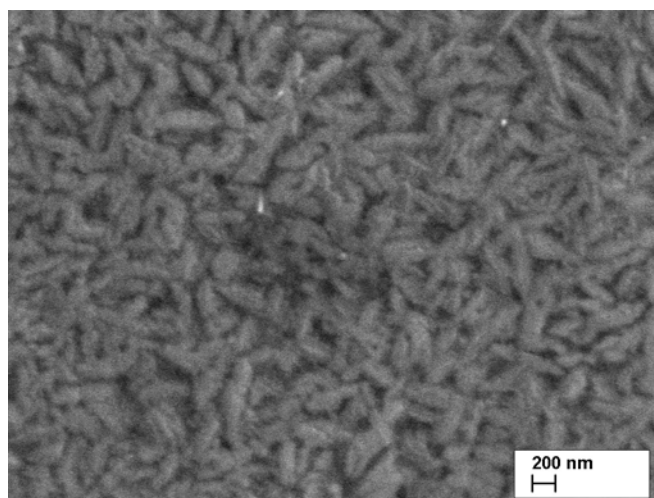


Fig.1. Morfologia suprafeței stratului CdS depus la temperatura de 350°C .

În Figura 2 este prezentată morfologia stratului CdS depus la temperatura 450°C . După cum se observă, dimensiunile figurilor de creștere se micșorează esențial după mărime și formă la creșterea temperaturii de depunere de la 350°C la 450°C .

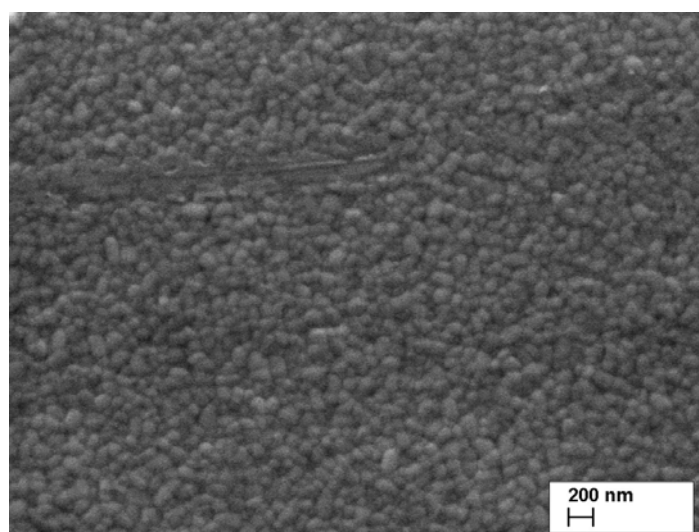


Fig.2. Morfologia suprafeței stratului CdS depus la temperatura de 450°C .

Tot la microscopul electronic cu scanare au fost cercetate și imaginile secțiunilor transversale, care au o formă columănară (Fig.3).

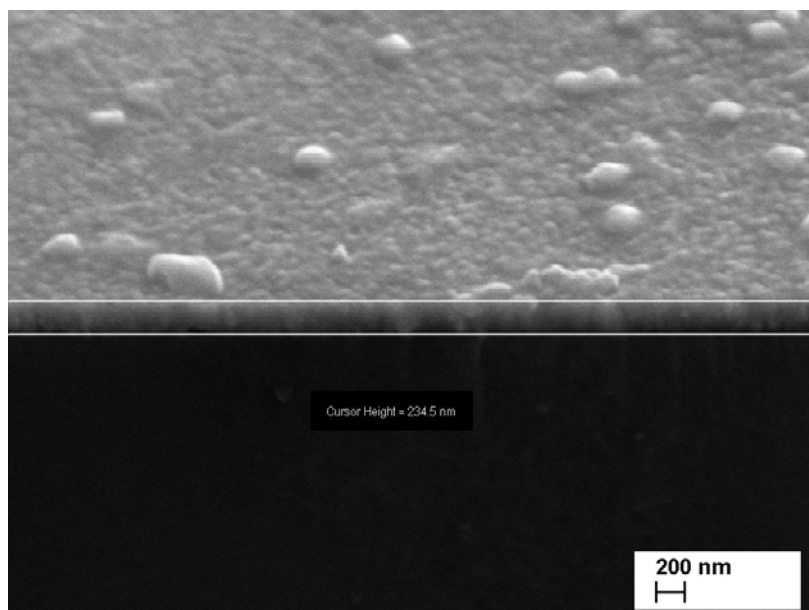


Fig.3. Imaginea secțiunii transversale a stratului CdS crescut la temperatura de 450°C.

Grosimile straturilor CdS descresc cu creșterea temperaturii de depunere, indiferent de raportul soluției apoase de $\text{CdCl}_2/(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (Fig.4). Aceasta se poate explica prin faptul că la valoarea dată a fluxului de argon cu mărirea temperaturii o parte din soluție se evaporază neajungând la suprafața suportului.

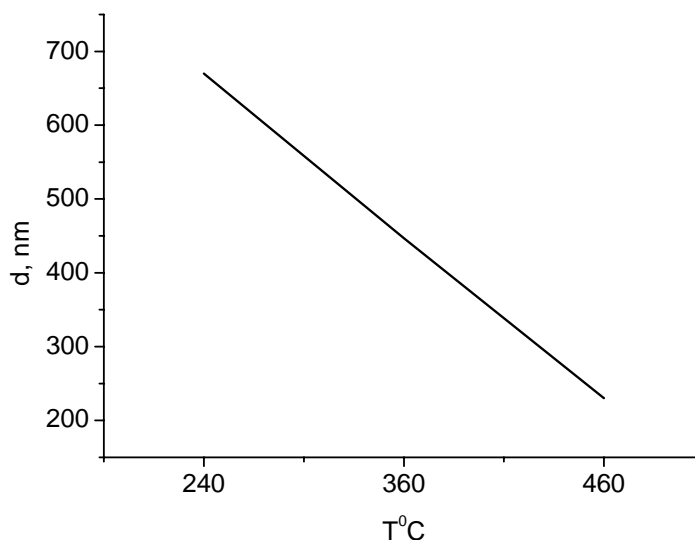


Fig.4. Dependența grosimii stratului CdS de temperatura de depunere.

Ponderea după greutate, concentrația atomică a sulfului și cadmiului au fost determinate din măsurările EDX (spectroscopia de energie dispersată a razelor X) pe baza stoichiometriei de 1:1, care este egală cu raportul dintre Cd și S pentru CdS monocristalin folosit ca etalon. A fost determinată concentrația atomică a sulfului și a cadmiului în straturile crescute (Tab.1) la diferite temperaturi ale substratului, care se caracterizează cu un deficit de sulf în comparație cu cadmiul. Procentajul sulfului și al cadmiului în straturile cercetate scade cu mărirea temperaturii de depunere. În straturile cercetate au fost depistate și elementele Cl, Sn și Si. Componenta atomică a staniului și a siliciului crește cu creșterea temperaturii de depunere și, practic, straturile crescute la temperatura mai mare de 400°C formează soluții solide cu sulfura de cadmiu, reieșind din cantitatea de Sn în soluții.

Tabelul 1

Concentrația elementelor în straturi, % atomice

Temperatura de depunere, T°C	S	Cl	Cd	Sn	Si	În total
250	45,1	3,01	31,05	0,84	-	100
350	44,93	4	50,69	0,33	0,05	100
400	41,4	6,18	48,5	3,63	0,29	100
450	41,2	1,38	48,43	8,34	0,64	100

În Tabelul 2 este prezentată distribuția, după greutate, a elementelor ce se conțin în straturile crescute în intervalul de temperaturi (250...450)°C. Ponderea după greutate a sulfului și a cadmiului scade, ca și componența atomică, cu creșterea temperaturii de depunere. Diferența după greutate a sulfului și a cadmiului este destul de mare și se datorează greutății atomice a cadmiului și a sulfului, care au valorile de 127 g/mol și de 32 g/mol, corespunzător.

Tabelul 2

Ponderea elementelor în straturi, % de greutate

Temperatura de depunere, T°C	S	Cl	Cd	Sn	Si	În total
250	19,57	1,44	77,65	1,34	-	100
350	19,68	1,94	77,84	0,53	0,02	100
400	17,9	2,96	73,51	5,52	0,11	100
450	16,91	0,63	69,68	12,55	0,23	100

A fost cercetată și componența atomică a straturilor CdS crescute la temperatura de 450°C pentru diferite raporturi în soluțiile apoase CdCl₂/(NH₂)₂CS. După cum se observă din Tabelul 3, cu mărirea procentului de tiouree procentul atomic al sulfului și al cadmiului este în creștere, iar procentul de siliciu și de staniu în aceste straturi se micșorează.

Tabelul 3

Concentrația elementelor în straturi, % atomice

Raportul CdCl ₂ /TU	Si	S	Cd	Sn
2 : 1	2,22	25,96	31,4	39,77
1 : 1	0,93	35,59	43,01	20,47
1 : 2	0,65	41,2	48,43	8,34

Ponderea după greutate a elementelor depistate în straturile cercetate în funcție de raportul CdCl₂/(NH₂)₂CS are același comportament ca și componența atomică a acestor elemente.

3. Parametrii electrofizici ai straturilor CdS

Parametrii electrofizici ai straturilor CdS au fost măsurați la o instalație de testare a parametrilor electrici și termoelectrici în câmp magnetic cu inducția de 0,5 T și curent continuu stabilizat. În Figura 5 este prezentată dependența concentrației purtătorilor de sarcină în funcție de temperatura de depunere. Din figură observăm o creștere dublă a concentrației purtătorilor de sarcină la ridicarea temperaturii de la 250°C la 450°C, creștere ce se datorează dopării straturilor cu Sn din SnO₂ depus preventiv pe suporturile de sticlă. Straturile de CdS au valorile concentrației purtătorilor de sarcină de ordinul 10²⁰ cm⁻³, ce diferă de concentrația purtătorilor de sarcină în straturile crescute pe substraturi de sticlă fără strat de SnO₂, care au valoarea de 10¹⁷ cm⁻³.

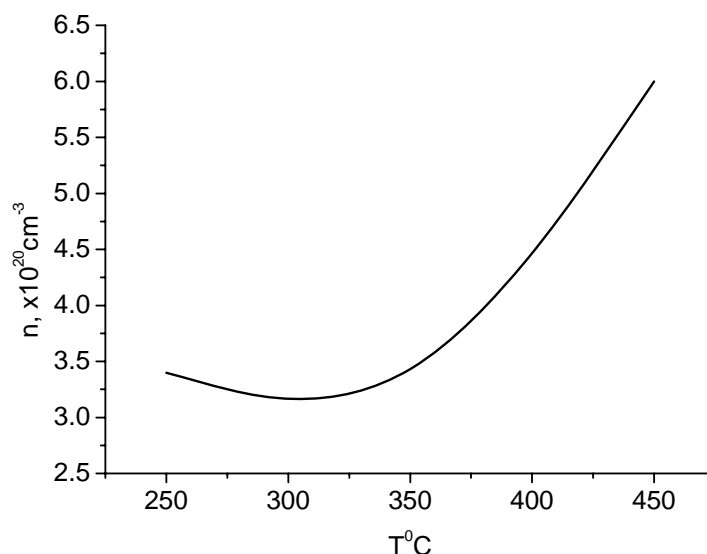


Fig.5. Dependenta concentrației purtătorilor de sarcină în straturile CdS în funcție de temperatura de depunere.

În Figura 6 este prezentată dependența mobilității purtătorilor de sarcină în straturile CdS în funcție de temperatura de creștere. Se observă o ușoară creștere a mobilității cu majorarea temperaturii care se datorează, probabil, reducerii barierelor de potențial dintre granule în procesul tratării termice.

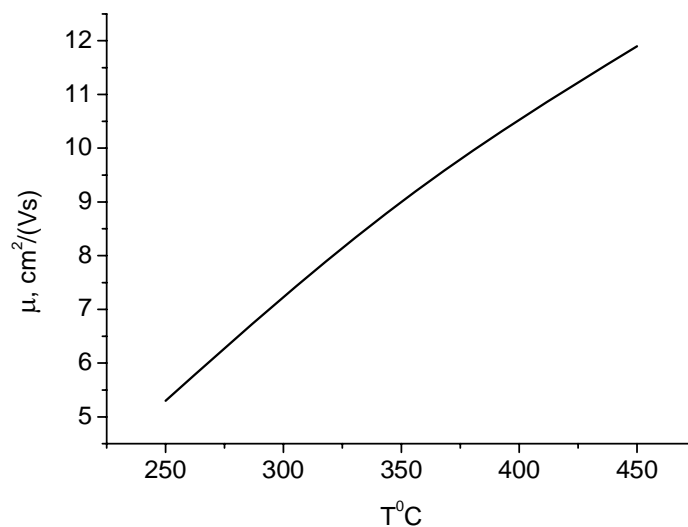


Fig.6. Dependenta mobilității purtătorilor de sarcină în straturile CdS în funcție de temperatura de creștere.

Concluzii

Grosimea straturilor CdS se micșorează la temperaturi mari de depunere din cauza că o parte a soluției apoase CdCl₂/(NH₂)₂CS se evaporă neajungând la suprafața straturilor. Straturile CdS depuse în tot intervalul de temperaturi (250...450)°C cresc cu un deficit de sulf. Straturi cu stoichiometrie mai pronunțată cresc în condițiile când în soluțiile folosite avem un surplus de tiouree (raportul CdCl₂/TU = 1:2). Concentrațiile de ordinul 10²⁰ cm⁻³ în straturile CdS crescute pe suporturi de sticlă cu strat de SnO₂ se datorează dopării cu Sn.

Referințe:

1. Chamberlin R.R. and Skarman J.S. Chemical Spray Deposition proces for Inorganic Films // J. Electrochem. Soc., 1966, vol.113, no.86, p.86-89.
2. Wu Ch. And Bube R.H. Thermoelectrical proprieres of (ZnSe)_x(CdS)_{1-x} films // J. Appl. Phys., 1974, no.45, p.648.

3. Scaro W.M. and Gee M.A. Mechanism of film formation during the spray pyrolysis of thin oxid // Thin Solid Films, 1988, vol.165, p.265-277.
4. Кузнецов П.И., Шемет В.В., Новоселова А.В. Получение пленок CdS из электроорганических соединений // Доклад АН СССР, 1979, Т.248, №4, с.67-71.
5. Китаев Г.А., Урицкая А.А. Кинетика процесса химического осаждения пленок CdS // Неорганические материалы, 1966, Т.II, №6, с.1554-1564.
6. Chopra K.L., Kainthla R.C., Pandya D.K. and Tha koor A.P. Physics of thin films. Vol.12. - New York: Academic press, 1982.
7. Simashkevich A., Sherban D., Bruc L., Coval. A., Fedorov V., Bobeico E., Usatii Iu. Spray-deposited ITO-nSi solar cells with enlarged area // Intern. Scient. Journ. for Alternative Energy and Ecology, Sarov, 2006, no.2 (34), p.51-54.

Notă: *Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului instituțional 11.817.05.12A finanțat de către CSȘDT al AȘM.*

Prezentat la 03.04.2012