

Г.А. Ільчук¹, В.В. Кусьнеж¹, Р.Ю. Петрусь¹, О.Я. Тузяк², П.Й. Шаповал¹,
С.В. Токарев¹, І.Т. Когут³

Вплив умов відпалу на оптичні властивості плівок кадмію сульфід

¹Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізики, кафедра аналітичної хімії, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізики твердого тіла, вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
кафедра радіофізики і електроніки, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ,
76018, Україна, e-mail:gilchuk@polynet.lviv.ua

Досліджено вплив атмосфери термічного відпалу на оптичні властивості плівок CdS товщиною 50 та 90 нм, нанесених методом хімічного поверхневого осадження. Проаналізовано спектральні залежності коефіцієнтів пропускання $T(\lambda)$ та поглинання $\alpha(\lambda)$ плівок, відпалених за 400 °С протягом 60 хв у Ar₂, CdCl₂ та у повітрі. З'ясовано вплив атмосфери термічного відпалу на оптичну ширину забороненої зони напівпровідникових плівок.

Ключові слова: напівпровідникові плівки, CdS, хімічне осадження, оптичні властивості.

Стаття поступила до редакції 15.07.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Кадмію сульфід (CdS) належить до напівпровідникових сполук групи A^{II}B^{VI}, ширина його забороненої зони становить 2,42 eV за кімнатної температури. Сполука CdS знайшла практичне застосування в оптоелектронних приладах, таких як фотопровідні елементи, фотосенсори, перетворювачі, лазерні матеріали, оптичні світловоди та в інтегрованих пристроях нелінійної оптики [1]. Використання тонких плівок CdS як матеріалу "вікна" у сонячних елементах CdS/CdTe залишається предметом інтенсивних досліджень, спрямованих на виготовлення елементів більшої ефективності [2]. У сонячних елементах такого типу виготовлення плівок CdS із низьким опором дуже важливе, оскільки дає змогу зменшити базовий опір приладу та одержати область просторового заряду в активній зоні сонячного елемента, тобто у плівці CdTe. Дешевими методами осадження плівок CdS є електрохімічне осадження, сіткотрафаретний друк, піроліз, пульверизація з наступним піролізом та хімічне осадження з ванн [3]. Серед цих методів осадження з ванн відносно найпростіший та недорогий метод, який забезпечує відтворювані результати. Крім цього, він дає змогу одержувати суцільні та однорідні плівки [4–5]. Зазвичай плівки CdS, одержані осадженням з ванн, стехіометричні, що зумовлює

велике значення їх темного опору та високу фоточутливість 10⁶–10⁹ [6]. Відпал тонких плівок CdS дає змогу покращити їх оптичні та електричні властивості, зокрема збільшити інтервал та значення пропускання.

Метою роботи було дослідження впливу атмосфери термічного відпалу на значення ширини забороненої зони плівок кадмію сульфід різної товщини для їх використання у сонячних елементах CdS/CdTe.

I. Методика експерименту

Плівки CdS осаджували послідовним нанесенням свіжого водного розчину CdCl₂ на попередньо підготовлену поверхню скляної пластини (18×22 мм) та наступного його змивання [7]. У процесі хімічного поверхневого осадження ріст плівки відбувається шляхом гетерогенного зародження сполуки на поверхні підкладки за умови передачі тепла до використаного розчину. Осаджені плівки, починаючи від товщини 30 нм, суцільні, полікристалічні з малим ступенем поверхневої дефектності (10⁷ см²) [7, 8].

За результатами огляду умов термічного відпалу [9–15] плівок CdS, що виконують функцію вікна сонячного елемента на основі гетеропереходів з плівками CdTe, Cu(In, Ga)(Se, S)₂, та на основі

фазової діаграми CdS [16] вибрано температуру 400 °С, час – 60 хв та атмосфери Ar₂, CdCl₂ і повітря.

Товщини плівок CdS визначали за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М. З використанням спектрофотометра Shimadzu UV-3600 досліджено оптичні спектри пропускання $T(\lambda)$ та поглинання $\alpha(\lambda)$ плівок для довжин хвиль від 300 до 1500 нм.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Оптичні властивості.

Спектральні залежності оптичного пропускання у видимій та близькій інфрачервоній області свідчать про існування сполуки CdS у всіх плівках (рис. 1). Існує очевидне переважальне поглинання в околі 500 нм (близько до ширини забороненої зони CdS, 2,4–2,5 еВ за кімнатної температури [17]), що відповідає світлому жовто-оранжевому кольору

зразків. Пропускання $T(\lambda)$ усіх зразків збільшилося після термічного відпалу. Для тонших зразків в усьому спектрі спостерігається збільшення $T(\lambda)$, а найбільший приріст (10 %) властивий зразкам, відпаленим у повітрі. На кривій пропускання товстіших зразків можна виділити дві ділянки. У короткохвильовому діапазоні $T(\lambda)$ різко зростає і сягає максимального значення – 86 % за 540 нм для плівок, відпалених у CdCl₂. Від 560 нм пропускання спадає до мінімального в інтервалі прозорості значення 61 % за 810 нм. Аномальне зменшення пропускання плівок може бути зв'язане з домішковим поглинанням світла, що відповідає переходам між валентною зоною та донорними рівнями власних дефектів, або між донорними та акцепторними рівнями, розташованими у забороненій зоні матеріалу.

Зі спектрів пропускання (рис. 1, а, б) бачимо, що край поглинання зразків обох товщин після відпалів зміщується у короткохвильову ділянку спектра.

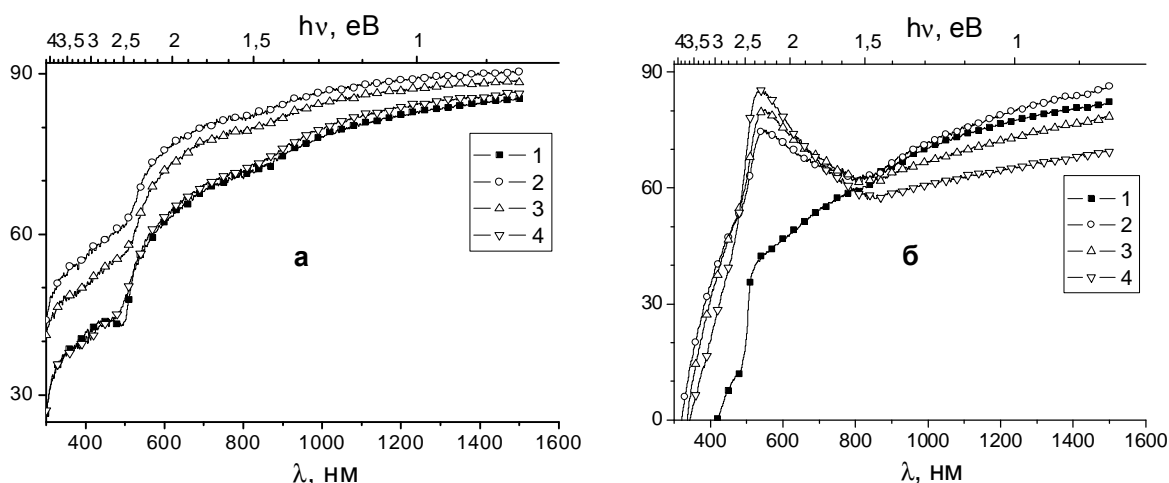


Рис. 1. Спектри пропускання плівок CdS товщиною завтовшки 50 (а) та 90 нм (б) невідпалених (1) та відпалених у повітрі (2), в аргоні (3) та з нанесеною плівкою CdCl₂ (4)

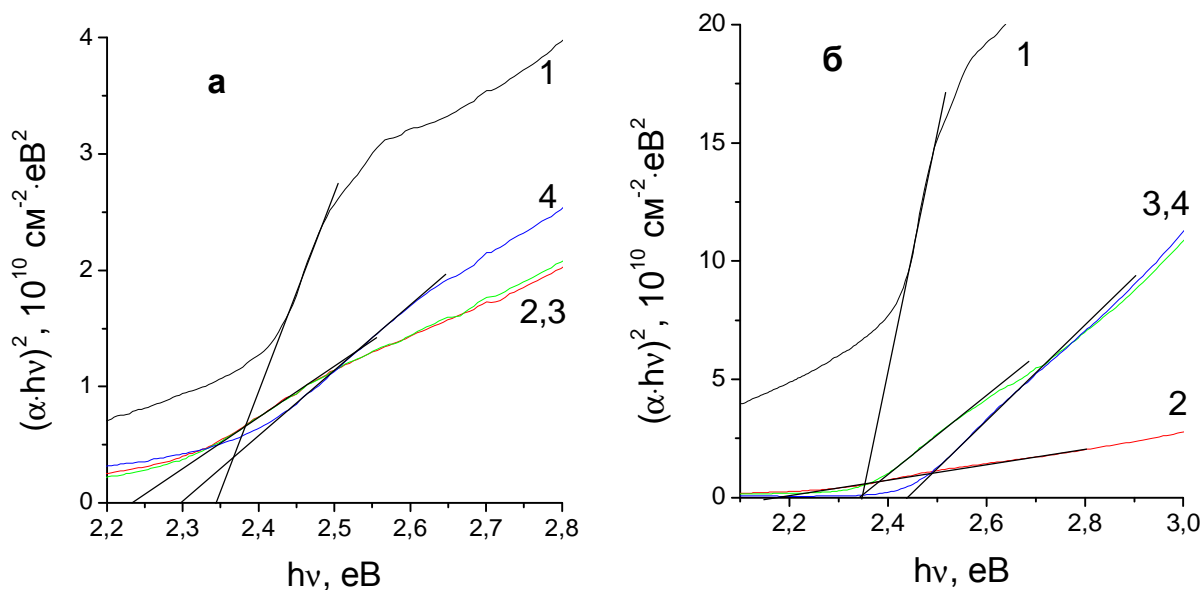


Рис. 2. Спектральні залежності поглинання у координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$ для плівок CdS товщиною 50 (а) та 90 нм (б) не відпалених (1) та відпалених на повітрі (2), у аргоні (3) та з нанесеною плівкою CdCl₂ (4).

Таблиця 1

Деякі оптичні характеристики відпалених плівок CdS

№	Товщина плівки, нм	Атмосфера відпалу	E_g , eV				Стрімкість S , $10^5 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$	α , 10^5 cm^{-1} за 1,4 eV	α , 10^5 cm^{-1} за 3,25 eV	T , % за 1,4 eV
			$(\alpha \times hv)^2 \rightarrow 0$	Розташування піку $dT/d\lambda$	Гауссівська апроксимація $dT/d\lambda$	Середнє значення				
1	50	–	2,34	2,45	2,46	2,42	2,01	0,19	0,82	74
2		повітря	2,23	2,45	2,38	2,35	0,87	0,09	0,62	84
3		Ar ₂	2,23	2,38	2,38	2,33	0,87	0,08	0,62	81
4		CdCl ₂	2,30	2,45	2,49	2,41	0,94	0,13	0,68	75
5	90	–	2,35	2,46	2,46	2,42	6,52	0,52	2,18	65
6		повітря	2,18	2,42	2,44	2,35	2,46	0,22	1,25	65
7		Ar ₂	2,35	2,46	2,44	2,42	2,69	0,23	1,30	63
8		CdCl ₂	2,44	2,50	2,52	2,49	2,34	0,22	1,31	58

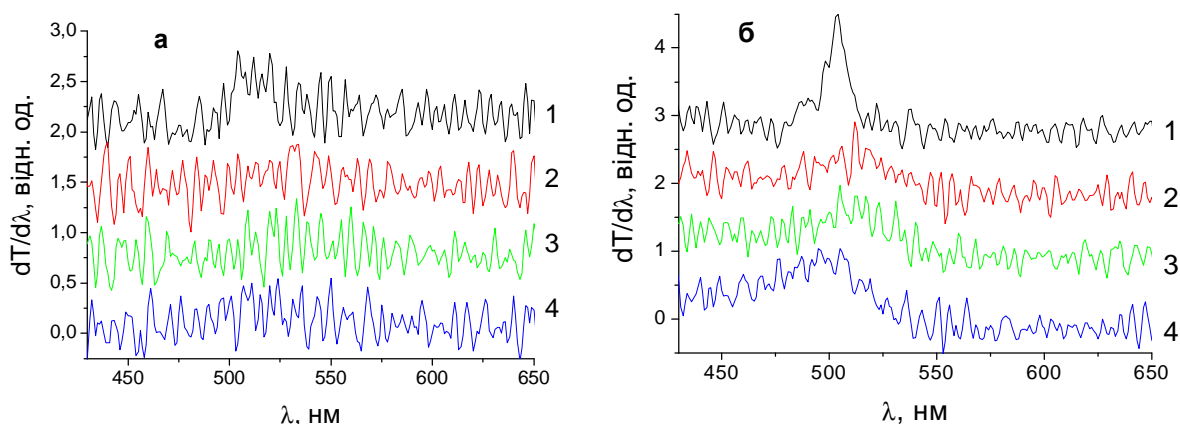


Рис. 3. Перша похідна $dT/d\lambda$ спектрів пропускання $T(\lambda)$ плівок CdS завтовшки 50 (а) та 90 нм (б) невідпалених (1) та відпалених у повітрі (2), в аргоні (3) та з нанесеною плівкою CdCl₂ (4). Для наочності спектри зсунуто по вертикалі.

Найбільший зсув краю виявлено для плівок, відпалених у CdCl₂ (рис. 1, а, б, криві 4), для двох інших атмосфер відпалу маємо проміжні значення.

Визначення ширини забороненої зони.

Коефіцієнт поглинання в інтервалі фундаментального поглинання для всіх зразків CdS порядку 10^5 cm^{-1} . Спектральна залежність поглинання плівок CdS у координатах $(\alpha \times hv)^2 - hv$ демонструє наявність краю фундаментального поглинання (рис. 1, 2), локалізованого в інтервалі 2,5 eV. Проведено екстраполяцію лінійних ділянок кривих $(\alpha \times hv)^2$ до перетину з віссю енергій (рис. 2, а, б) та визначено оптичну ширину забороненої зони плівок до та після відпалу, (табл. 1). Лінійний характер залежностей $(\alpha \times hv)^2 = f(hv)$ в інтервалі 2,3 – 2,5 eV вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними оптичними переходами. Ми не спостерігали прямолінійної поведінки на графіках $(\alpha \times hv)^{2/3} - hv$ (прямі заборонені переходи), $(\alpha \times hv)^{1/2} - hv$ (непрямі дозволені переходи), $(\alpha \times hv)^{1/3} - hv$ (непрямі заборонені переходи). Ці графіки (не подані тут) підтверджують формування краю поглинання прямими дозволеними міжзонними переходами.

Крім цього, ширину забороненої зони визначали за розташуванням максимуму на кривій залежності першої похідної пропускання $dT(\lambda)/d\lambda$ від λ

(рис. 3, а, б). Цей метод визначення ширини забороненої зони дає хороші результати у випадку відсутності на кривій пропускання інтерференційних піків [18].

У табл. 2 подано результати вимірювань та кінцеві усереднені значення. У четвертій колонці подано положення піків з рис. 3, п'ята колонка відповідає гауссівській апроксимації тих самих піків. У шостій колонці подано усереднені значення оптичної ширини забороненої зони, отриманої різними методами. На відносно вузькій спектральній ділянці $hv = 2,3 - 2,5$ eV крутість кривих поглинання $S = \partial(\alpha) / \partial(hv)$ у результаті відпалів зменшується у 2,5 рази для усіх зразків (табл. 1), що свідчить про збільшення полікристалічної фази у плівках.

Отже, ураховуючи значення ширини забороненої зони, коефіцієнта пропускання T за 1,4 eV (ширина забороненої зони CdTe, що визначає край ділянки фотоперетворення SE CdS/CdTe), крутість кривих поглинання S та коефіцієнтів поглинання α у інтервалі поглинання та прозорості CdS, з'ясовано, що CdCl₂ найбільш придатна атмосфера для термічного відпалу плівок CdS, які виконують функції вікна тонкоплівкового сонячного елемента CdS/CdTe.

Висновки

Уперше проведено комплексне дослідження впливу атмосфери термічного відпалу на оптичні властивості плівок CdS завтовшки 50 та 90 нм, нанесених методом хімічного поверхневого осадження. Одержано тонкі суцільні напівпровідникові плівки CdS із $E_g = 2,33 - 2,49$ еВ, придатні для виконання функції вікна тонкоплівкового сонячного елемента CdS/CdTe. Експериментально показано, що найбільший зсув краю поглинання у короткохвильову ділянку спектра має місце для плівок обох товщин відпалених у CdCl₂.

Ільчук Г.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики,
Кусьнеж В.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри фізики,
Петрусь Р.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри фізики,
Тузяк О.Я. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики твердого тіла,
Шаповал П.Й. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії,
Токарев С.В. – аспірант кафедри фізики,
Когут І.Т. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри радіофізики і електроніки..

- [1] K. Ravichandran, P. Philominathan. Comparative study on structural and optical properties of CdS films fabricated by three different low-cost techniques // *App. Surf. Sci.*, **255**, pp. 5736–5741 (2009).
- [2] S. Chun, Y. Jung, J. Kim, D. Kim. The analysis of CdS thin film at the processes of manufacturing CdS/CdTe solar cells // *Journal of Crystal Growth*, **326**, pp. 152–156 (2011).
- [3] К. Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы*: Пер. с англ. с сокращ. Мир, М. 435 с. (1986).
- [4] H. Moualkia, S. Hariech, M.S. Aida. Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition // *Thin Solid Films*, **518**, pp. 1259–1262 (2009).
- [5] G. Sasikala, P. Thilakan, C. Subramanian. Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications // *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, **62**, pp. 275–293 (2000).
- [6] O. Vigil, O. Zeleza-Angel, Y. Rodriguez. Changes of the structural and optical properties of cubic CdS films on annealing in H₂ and air atmospheres // *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, pp. 259–263 (2000).
- [7] Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, В.О. Українець, та ін. Пошарове хімічне поверхнєве осадження плівок CdS з водного розчину CdCl₂ // *Журнал фізичних досліджень*, **13(2)**, с. 2702(4) (2009).
- [8] П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, В.В. Кусьнеж, Г.А. Ільчук. Властивості тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування*, **644**, сс. 28–33 (2009).
- [9] M.D. Archbold, D.P. Halliday, K. Durose, et al. Characterization of thin film cadmium sulfide grown using a modified chemical bath deposition process // *Conference record of the thirty-first IEEE photovoltaic specialists conference*, 3-7 January 2005 – USA, pp. 476–479 (2005).
- [10] A. Cortes, H. Gomez, R.E. Marotti et al. Grain size dependence of the bandgap in chemical bathdeposited CdS thin films // *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, **82**, pp. 21–34 (2004).
- [11] H. Metin, R. Esen. Annealing studies on CBD grown CdS thin films // *J. Cryst. Growth*, **258**, pp. 141–148 (2003).
- [12] J. Han, C. Liao, T. Jiang et al. Annealing effects on the chemical deposited CdS films and the electrical properties of CdS/CdTe solar cells // *Materials Research Bulletin*, **46**, pp. 194–198 (2011).
- [13] J. Hiie, K. Muska, V. Valdna, V. Mikli, A. Taklaja, A. Gavrilo. Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath-deposited CdS films // *Thin Solid Films*, **516**, pp. 7008–7012 (2008).
- [14] K. Mam, K. Durose, D.P. Halliday, A. Szczerbakow. A preliminary study of CdS for solar cells using combined TEM and cathodoluminescence // *Thin Solid Films*, **480–481**, pp. 236–240 (2005).
- [15] O. Vigil, O. Zelaja-Angel, Y. Rodriguez. Changes of the structural and optical properties of cubic CdS films on annealing in H₂ and air atmospheres // *Semicond. Sci. and Technol.*, **3(15)**, pp. 259–262 (2000).
- [16] Landolt-Börnstein. Semiconductors; II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. Group III, Vol. 41b (1999).
- [17] Панков Ж. *Оптические процессы в полупроводниках*. Мир, М. 451 с. (1973).
- [18] D. Gal, Y. Mastai, G. Hodes, L. Kronik. Band gap determination of semiconductor powders via surface photovoltage spectroscopy // *J. Appl. Phys.*, **86**, pp. 5573(5) (1999).

G. Il'chuk¹, V. Kusnezh¹, R. Petrus¹, O. Tuziak², P. Shapoval¹, S. Tokarev¹, I. Kogut³

Thermal Annealing Conditions Influence on the Optical Properties of Cadmium Sulfide Films

¹*Lviv Polytechnic National University, physics department, analytic chemistry department,
12 S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine,*

²*Ivan Franko National University of Lviv, solid state physics chair, 50 Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine*

³*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, radiophysics and electronics chair,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, gilchuk@polynet.lviv.ua*

The influence of thermal annealing atmosphere on the optical properties of chemical surface deposited CdS films with 50 and 90 nm thickness was investigated. The transmittance $T(\lambda)$ and absorption $\alpha(\lambda)$ spectral dependence of films, annealed at 400°C for 60 min in Ar₂, CdCl₂ and air conditions, were analysed. The thermal annealing atmosphere influence on the optical band gap of semiconductor films was determined.

Key words: CdS films, chemical deposition, optical properties, band gap.