

PARTICULARITĂȚI STRUCTURALE ALE FORMĂRII NANOSTRATURILOR DE CdS PE SUBSTRATURI DE ZnO ȘI SnO₂

SURFACE ELECTRONIC PROPERTIES OF CDS THIN FILMS ON ZNO AND SNO2 SUBSTRATES

Corneliu ROTARU, ORCID: 0000-0003-0787-4379

LCȘ Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor, Facultatea de Fizică și Inginerie,
Universitatea de Stat din Moldova,
Republica Moldova

CZU:

e-maul: corneliu.rotaru@usm.md

CdS is a material whose physical properties with optoelectronic applications are influenced by the preparation technology, especially the type of substrate and its temperatures. CdS thin films were deposited by the CSS method on TCO (AZO, SnO₂)/Glass substrates, varying the substrate temperature between 280-460°C and keeping the evaporation temperature constant at 630°C. Grazing Incidence X-ray Diffraction (GI-XRD) and X-ray Reflectivity (XRR), were used for structural characterizations. The substrate temperature increase (CdS/ZnO:Al/Glass structure) results in decrease of the microstrain values.

Cuvinte-cheie: CdS, nanostrat, GI-XRD, XRR.

INTRODUCERE

CdS este un material pe larg utilizat în celule solare [1] și este de perspectivă pentru aplicare în optoelectronică. [2] De aceea, în ultimii ani au sporit cercetările proprietăților fizice ale acestuia. În aceasta lucrare este studiată structura straturilor de CdS în dependență de temperatura de depunere pe suporturi de ZnO și SnO₂, care sunt pe larg aplicate în fotovoltaica.

EXPERIMENT

Filmele subțiri de CdS au fost depuse prin metoda CSS pe substraturi TCO (AZO, SnO₂)/sticlă, variind temperatura substratului între 280-460°C și menținând constantă temperatura de evaporare la 630°C (Tabelul 1). Tehnologia CSS utilizată pentru prepararea probelor este descrisă în [3]. Analiza structurală a fost efectuată prin utilizarea difractometrului de raze X cu tub de Cu_{K_α} în geometrie de incidență sub unghiuri mici (GI-XRD): intervalul unghiurilor de incidență 0,3-1,0° și în configurația θ-θ și reflectivitatea în raze X (XRR). Analiza difracției de raze X, inclusiv Rietveld refinement, a fost efectuată prin utilizarea software-ului Fullprof Suite [4] și software-ului Malvern PANalytical Highscore [5] prin utilizarea bazei de date ICDD pdf4+ [6].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Un rezumat al parametrilor tehnologici pentru filmele subțiri de CdS preparate pe diferiți oxizi conductivi transparenti (și anume ZnO:Al și SnO₂, timpul de depunere a fost menținut constant) și proprietățile fizice măsurate sunt prezentate în Tabelul 1. Analiza tablourilor de difracție a razelor X a fost efectuată prin aplicarea teoriilor cunoscute [7, 8, 9, 10, 11] pentru simularea tablourilor de difracție, Rietveld refinement ș.a. Pentru calcularea dimensiunilor nanocristalitelor și microstrain-ului s-a folosit metoda Williamson-Hall [7] modificată pentru funcția de profil Pseudo-Voight [8]

Tabelul 1

Parametri tehnologici nanostraturile CdS depuse pe substraturi ZnO:Al/Glass și SnO₂/Glass

CdS/			
ZnO:Al/Glass (sticlă)		SnO ₂ /Glass (sticlă)	
T _{substr} (°C)	Grosime (nm)	T _{substr} (°C)	Grosime (nm)
463	61,6	454	78,2
419	48,9	411	68,9
369	28,7	361	99,3
323	27,2	315	50,8
295	28,4	280	28,9
T _{source} = 605°C			

1. Analiza difracției de raze X pentru structura CdS/ZnO:Al/Glass. Modelul de difracție de raze X pentru filmele subțiri CdS preparate pe structura ZnO:Al/Glass este influențat de temperatura substratului (Fig. 1 a). Filmele au o structură cubică F-43m (date analogice sunt date în #04-014-0285 [6]), deși substratul are o structură hexagonală aparținând grupului P63m. Se poate observa că cu cât temperatura substratului este mai mare, cu atât intensitatea în tabloul de difracție mai mare (un factor de 20) a maximului (111) pentru CdS. Mărirea temperaturii substratului peste 420°C determină formarea de nanopelicle subțiri cu dimensiunea medie a cristalitelor de aproximativ 4 ori mai mare decât cele de ~290°C (Fig. 2 a). Calculele efectuate pentru microtensiuni (microstrain) împreună cu tablourile de difracție GI-XRD au demonstrat că mărirea temperaturii suportului are ca rezultat formarea unor nanostraturi mai perfecte din punct de vedere structural. Microtensiunile se micșorează pentru întregul interval de temperatură al substratului de cca două ori.

3.2 Analiza difracției de raze X pentru structura CdS/SnO₂/Sticlă. Schimbarea substratului de la ZnO:Al la SnO₂ are ca rezultat modificări majore ale modelului XRD Fig.

1 b. După cum rezultă din analiză (Reitveld refinement), filmele subțiri CdS sunt hexagonale (P 63 mc - analogic cu #01-075-1545 [6]), indiferent de temperatura suportului, deși straturile de SnO₂ sunt de structură tetragonală. Dimensiunile cristalitelor sunt se află în intervalul 7-22 nm și nu prezintă o degradare monotonă ca în cazul precedent, dar au maxim în jur de 360°C (Fig. 2 b). Pe de altă parte, microtensiunile are o valoare minimă pentru această temperatură.

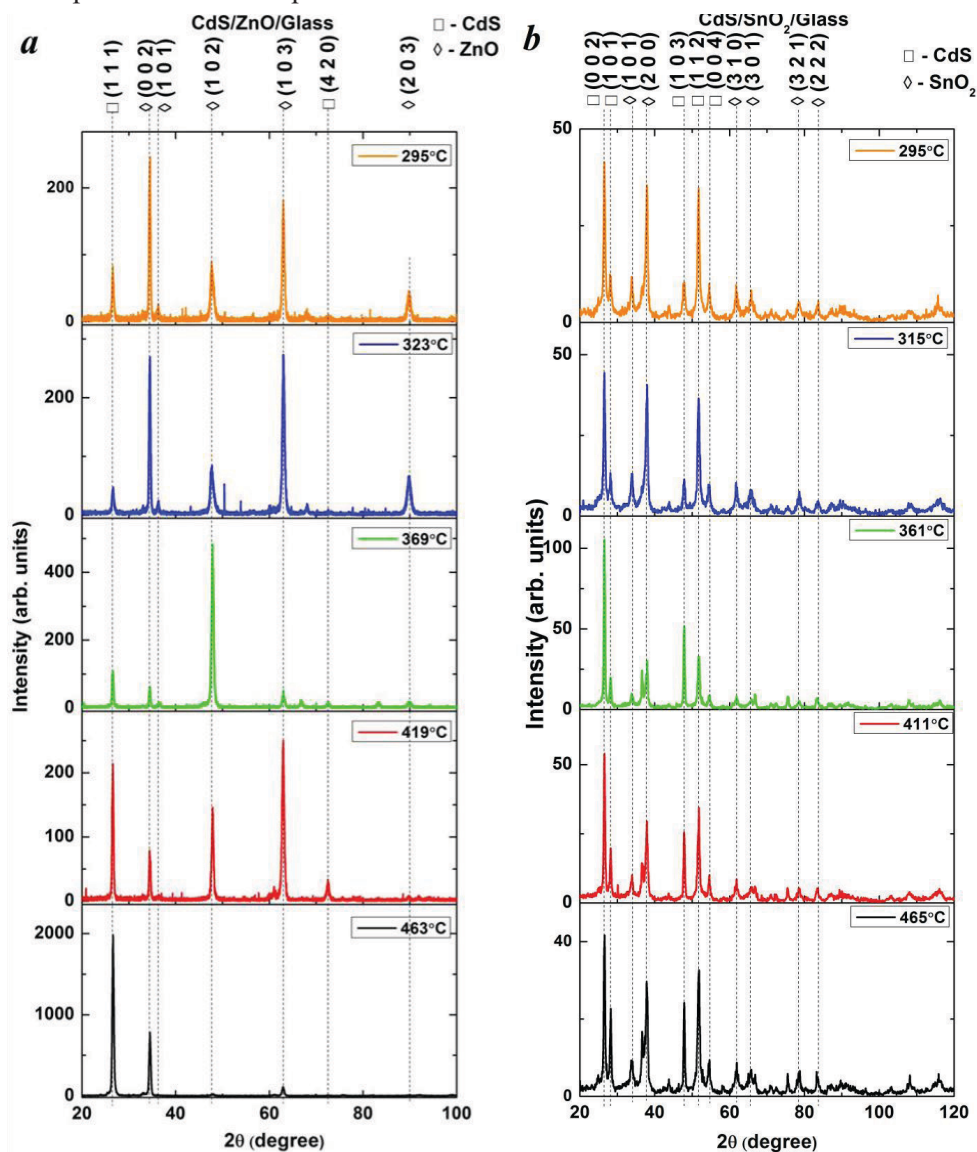


Fig. 1 Tabloul de difracție în geometria GI-XRD (0,3°) pentru nanostraturile de CdS preparate pe suporturi ZnO:Al/Glass (a) și SnO₂/Glass (b) pentru diferite temperaturi ale suportului.

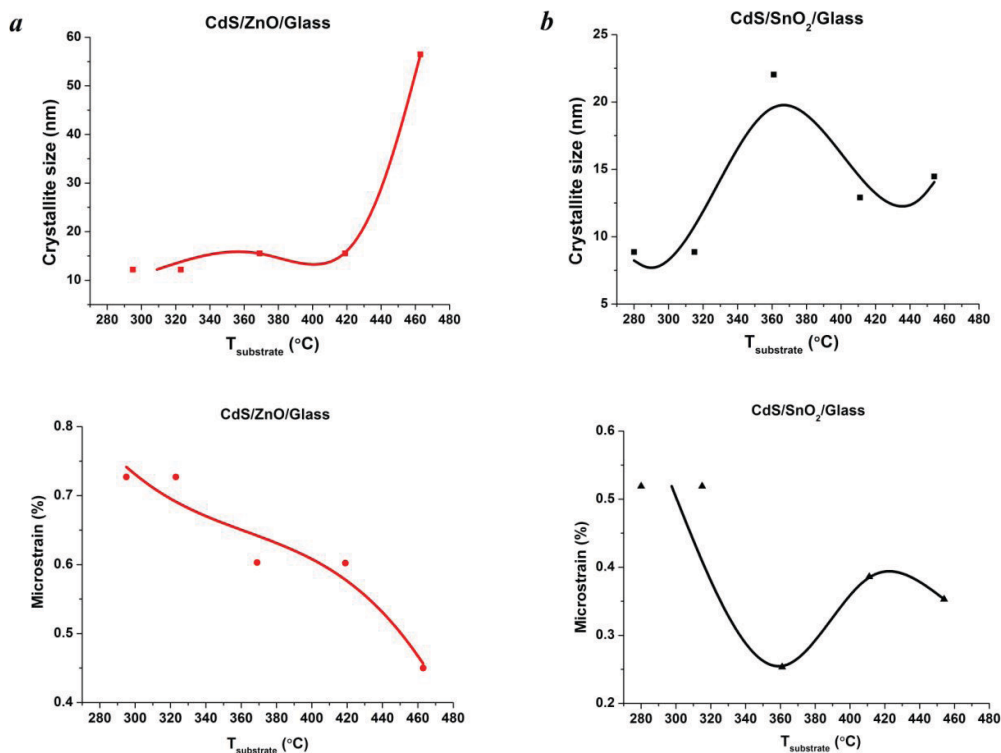


Fig. 2 Dimensiunea medie a cristalitelor și microstrain-ul în nanostraturi de CdS în funcție de temperatura suportului de tip: ZnO:Al/Glass (a) și SnO₂/Glass (b).

CONCLUZII

Condițiile de preparare a nanostraturilor de CdS prin metoda CSS afectează foarte mult proprietățile structurale ale acestora. La mărirea temperaturii suportului (CdS/ZnO:Al/Sticlă) se observă mărirea valorilor medii ale dimensiunilor cristalitelor (55 nm) și micșorarea microtensiunilor (microstrain) în nanofilme. Astfel, a fost stabilit că temperatura optimă de preparare a CdS pe substraturi în bază de SnO₂ este de 360°C.

Referințe:

1. REPINS, I., CONTRERAS, M. A., EGAAS, B., DEHART, C.; SCHARF, J., PERKINS, C. L., TO, B.; NOUFI, R. 19.9%-Efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor. In: *Prog. Photovoltaics*, 2008, vol.16, pp. 235-239.
2. WANG, J., ISSHIKI, M. II-IV Semiconductors for Optoelectronics: CdS, CdSe, CdTe. In: KASAP, S., CAPPER, P. (eds) *Springer Handbook of Electronic and*

- Photonic Materials*. Springer Handbooks. 2006, Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7_34
- VATAVU S. et al., A comparative study of (ZnO, In₂O₃: SnO₂, SnO₂)/CdS/CdTe/(Cu)/Ni heterojunctions. In: *Thin Solid Films*, 2013, vol.535, pp.244-248. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.105>
 - Fullprof Suite software FullProf.2k (Version 7.40 ILL JRC) March, 2021 <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
 - PANalytical HighScore Plus Software (Version 4.5 (4.5.0.22741)) Feb, 2016 <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore>
 - International Centre for Diffraction Data (ICDD) pdf4+ database <https://www.icdd.com/>, 2023
 - RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. In: *J. Appl.Cryst.*, 1986. vol.2, nr.2, pp. 65-71. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>
 - LANGFORD J.L. Accuracy in Powder Diffraction II. In: NIST Spec. Publ., 1992: vol.846, pp.110-126.
 - HILL, R.J., HOWARD, C.J., Quantitative Phase Analysis from Powder Diffraction Data using the Rietveld Method. In: *J. Appl.Cryst.* 1987. vol.20, p.467-474. <https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>
 - SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, Mathematisch-Physikalische Klasse, (1918) 98-100
 - WELZEL, U., LIGOT, J., LAMPARTER, P., VERMEULENB, A.C., MITTEMEIJERA, E.J. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. In: *Journal of Applied Crystallography*, 2005, vol.38, pp. 1-29.

Articol elaborat în cadrul Proiectului: „Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice”. Cifrul: 20.80009.5007.12

Autorul vine cu mulțumiri dlui dr. conf. univ. Marin RUSU, dr. conf. cerc. Sergiu VATAVU și dlui asist. univ. Gheorghe GHILEȚCHII pentru ajutorul în analiza rezultatelor experimentale obținute.