

STRATURI NANOMETRICE DE STANAT DE CADMIU PENTRU CELULE FOTOVOLTAICE

*Vasile BOTNARIUC, Leonid GORCEAC, Andrei COVAL, Boris CINIC,
Petru CHETRUȘ, Semion RAEVSCHI, Ion INCULEȚ*

Universitatea de Stat din Moldova

Obiectivele acestei lucrări rezidă în stabilirea condițiilor tehnologice optime de depunere a straturilor de stanat de cadmiu (Cd_2SnO_4) prin metoda pulverizării pe substraturi de sticlă și de fosfură de indiu (InP) și în studierea proprietăților electrofizice și optice ale acestora. Straturile de stanat de cadmiu au fost depuse într-un flux de oxigen, din clorură de cadmiu ($CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$) și clorură de staniu ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$), dizolvate în alcool etilic cu molaritatea de (0,1-0,3)M, în intervalul de temperaturi (250...450)°C. Au fost cercetate proprietățile electrofizice ale straturilor în dependentă de raportul componentelor $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ și $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ în soluțiile folosite la pulverizare și de temperaturile de depunere. Studiul proprietăților optice ale acestor materiale demonstrează că ele sunt transparente în intervalul (250...1300) nm. A fost demonstrată posibilitatea de creștere a oxizilor Cd_2SnO_4 prin metoda pulverizării și de folosire a acestora ca straturi intermediare la structurile fotovoltaice pInP-nCdS.

Cuvinte-cheie: stanat de cadmiu (Cd_2SnO_4), proprietăți electrofizice, transmitanță.

CADMIUM STANATE NANODIMENSIONAL LAYERS FOR SOLAR CELLS

The establishing of the optimum technological conditions for the deposition of cadmium stannate (Cd_2SnO_4) by pulverization method on a glass and indium phosphate (InP) substrates and studies of electrophysical and optical properties of the obtained layers were the objectives of the given paper. The cadmium stannate layers were grown in an oxygen flow from cadmium chloride ($CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$) and tin chloride ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) dissolved in ethyl alcohol having a molarities of (0.1-0.3)M at a substrate temperature in the range of (250...450)°C. The electrophysical properties of the obtained layers in dependence on $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ and $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ components ratio in the solutions used at pulverization and on deposition temperature were studied. The investigation of the optical properties of the layers had shown that these layers are transparent in the wavelength region of (250...1300) nm. The possibility of Cd_2SnO_4 oxides growth by pulverization method and using of the obtained layers as an interlayer in pInP-nCdS photovoltaic structure was shown.

Keywords: cadmium stannate (Cd_2SnO_4), electrophysical properties, transmittance.

Introducere

Tehnologia de obținere și cercetare a proprietăților fizice ale diferiților oxizi, depuși prin metoda pulverizării, pentru diferite dispozitive pe bază de semiconductori, sunt pe larg descrise și analizate în lucrările lui Copra [1, 2]. Mecanismele de formare a oxizilor pe substraturi din sticlă au fost detaliat analizate în [3-6]. Oxizii de staniu (SnO_2), transparenti și cu conductivitate înaltă, au fost cercetați, în mare măsură, din momentul în care au început să fie folosiți în calitate de contacte frontale la dispozitivele fotovoltaice [7,8]. A.J.Nozić, G.Haacke și alții primii au raportat despre depunerea straturilor Cd_2SnO_4 prin metoda spulberării magnetronice [9-11]. În lucrările lui X.Wu sunt descrise condițiile optime de depunere a stanatului de cadmiu pentru structura fotovoltaică CdTe-CdS, prin metoda spulberării magnetronice [12,13]. Straturile Cd_2SnO_4 au fost crescute pe sticlă, prin metoda spulberării magnetronice, folosind ca țintă aliajul compus din 33% molaritate de SnO_2 și 67% molaritate de CdO. Straturile tratate termic în Ar la temperaturi de 580...680°C, respectiv, timp de 10...15 min., pentru grosimi de 250 și 600 nm au rezistențe de 7 și, respectiv, de 3 $\Omega \cdot cm^{-2}$. Straturile Cd_2SnO_4 (CTO), obținute prin această metodă, au o transmitanță mai mare decât straturile SnO_2 , pentru aceeași rezistență de 10 $\Omega \cdot cm^{-2}$. Rezistivitatea straturilor cu grosimi de 190 și 650 nm are valoarea de $1,4 \cdot 10^{-4}$ și, respectiv, de $2,2 \cdot 10^{-4}$ $\Omega \cdot cm$.

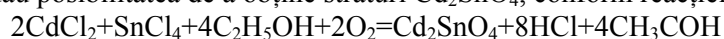
Cercetările anterioare [14] au arătat că prin metoda pulverizării chimice pot fi obținute straturi transparente de oxizi Cd_2SnO_4 din soluții lichide ale compușilor $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ și $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Folosind metoda pulverizării chimice, au fost obținute straturi Cd_2SnO_4 cu rezistența de 80 $\Omega \cdot cm^{-2}$, la temperaturi mai mari de 800°C [15]. Pentru aplicații practice ale acestora e necesar de a le depune la temperaturi mai mici de 400°C. Însă, la aceste temperaturi straturile se obțin cu rezistența în serie foarte mare [16-18]. Stanatul de cadmiu, crescut prin metoda pulverizării pirolitice, folosind $Cd(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ și $SnCl_4 \cdot 2H_2O$, a fost preparat pentru diferite raporturi ale maselor molare ale acestor compuși. Straturile au fost preparate la temperaturi de (300...500)°C,

folosind aer comprimat în calitate de gaz purtător, cu un consum de 6 l/min. la presiunea de $6,5 \cdot 10^5$ Pa [19]. În straturile crescute la temperatura de 500°C , pentru raportul molar Cd:Sn de 6:1, rezistența minimă atinge valoarea de $3,6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. În această lucrare sunt prezentate condițiile tehnologice de depunere a straturilor Cd_2SnO_4 prin metoda pulverizării, folosind compușii $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pentru diferite raporturi molare, rezultatele cercetărilor proprietăților electrofizice ale straturilor pentru adoptarea lor ca straturi intermediare la structurile fotovoltaice pInP-nCdS.

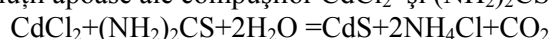
Scopul acestei lucrări constă în stabilirea condițiilor tehnologice optime de depunere a straturilor Cd_2SnO_4 prin metoda pulverizării pe sticlă și pe InP, în cercetarea proprietăților electrofizice ale acestora și ale structurilor fotovoltaice pInP-nCdS cu straturi intermediare de Cd_2SnO_4 .

Date experimentale

Metoda pulverizării pirolitice nu necesită echipament costisitor, pierderile de materiale sunt minime, permite obținerea straturilor pe suprafețe mari și exclude necesitatea utilizării gazelor toxice. La obținerea oxidului Cd_2SnO_4 și a straturilor CdS a fost folosită instalația de depunere a straturilor de oxizi descrisă în [20]. Componentele principale ale acestei instalații sunt: sistemul de pulverizare, cuptorul electric vertical, suportul pentru substraturi, sistemul de introducere a substraturilor în cuptor și sistemul de comandă și control. Instalația permite obținerea de straturi Cd_2SnO_4 cu aria de până la 80 cm^2 . Temperatura cuptorului se menține cu o exactitate de $\pm 0,5$ grade. Straturile au fost crescute în atmosferă de oxigen, la presiunea de pulverizare de 40 kPa. În calitate de substraturi au fost folosite sticlă și plachete din fosfură de indiu. Plachetele degresate în toluen, alcool izopropilic, corodate în metanol+4% Br, timp de 10 min., uscate în vapori de alcool izopropilic se introduc în camera de depunere. După aceasta, temperatura în cuptor se ridică până la valoarea necesară de depunere, pulverizatorul se conectează la sistemul de gaz purtător, soluțiile de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ și $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dizolvate în alcool etilic, se toarnă în pâlnia pulverizatorului, după care urmează procesul de depunere. Pentru depunerea straturilor Cd_2SnO_4 au fost folosite soluțiile $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ și $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cu concentrația de 0,1M. Straturile au fost crescute în intervalul de temperaturi ale substraturilor de sticlă de $350 \dots 450^\circ\text{C}$ pentru diferite raporturi de SnCl_4 și CdCl_2 și un volum al soluțiilor de 10, 20, 30 ml. Au fost obținute straturi Cd_2SnO_4 cu grosimile de $350 \dots 1000 \text{ nm}$ în funcție de volumul soluției pulverizate. Soluțiile de CdCl_2 și SnCl_4 utilizate dau posibilitatea de a obține straturi Cd_2SnO_4 , conform reacției:



Straturile CdS depuse din soluții apoase ale compușilor CdCl_2 și $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ se obțin conform reacției:



Straturile au fost crescute în atmosferă de oxigen, la presiunea de pulverizare de 40 kPa. Morfologia și compoziția atomică a straturilor Cd_2SnO_4 au fost studiate la un microscop tip SEM cu scanare de electroni. Transmitanța straturilor Cd_2SnO_4 a fost evaluată la un spectrometru tip CARY-60 V/Vis, în intervalul $250 \dots 1200 \text{ nm}$. Parametrii electrofizici ai straturilor Cd_2SnO_4 , cu grosimi sub 1 μm , au fost testați prin metoda Van der Paw, într-un câmp magnetic de 0,5 T și la curent continuu stabilizat.

Rezultatele experimentale

Compoziția atomică a straturilor Cd_2SnO_4

Compoziția atomică a straturilor Cd_2SnO_4 , depuse pe substraturi de sticlă și cercetată la un microscop tip SEM cu scanare de electroni, pentru diferite volume și raporturi ale soluțiilor $\text{CdCl}_2/\text{SnCl}_4$, este prezentată în tabelul ce urmează.

Tabel

Compoziția atomică a straturilor Cd_2SnO_4

$\text{CdCl}_2/\text{SnCl}_4$	T, $^\circ\text{C}$	O, (%at)	Cd, (%at)	Sn, (%at)	C, (%at)
5/15	350	56,2	4,4	29,0	10,4
10/30	350	55,6	4,4	28,8	11,2
5/15	450	58,9	4,1	29,3	7,7
10/30	450	58,8	4,1	27,6	9,5
10/10	350	58,4	7,6	24,6	9,2
20/20	450	56,6	8,1	25,2	10,1
10/10	450	56,1	8,7	25,3	9,7

Compoziția atomică a straturilor depuse la 350°C și la 430°C, indiferent de raportul $\text{CdCl}_2/\text{SnCl}_4$, se caracterizează printr-un surplus de Sn și o concentrație stabilă privind procentajul atomic pentru elementele de carbon și oxigen. Pentru ambele temperaturi de creștere, odată cu mărirea cantității de Cd în soluția pulverizată, procentul de Cd în straturi crește, iar cel de Sn descrește. Prezența oxigenului în cantități mari poate fi explicată prin faptul că procesul de creștere a decurs într-un flux de oxigen.

Proprietățile optice ale straturilor Cd_2SnO_4

Pentru straturile Cd_2SnO_4 , depuse la diferite temperaturi (350 și 430)°C și la diferite volume ale soluției pulverizate, a fost cercetată transmitanța în funcție de lungimea de undă. În Figura 1 sunt prezentate distribuțiile spectrale ale transmitanței pentru straturile Cd_2SnO_4 depuse pe sticlă. Transmitanța straturilor crescute pentru un volum al soluțiilor pulverizate de 20 ml are valori de 80...85% și nu depinde practic de temperatura de creștere. Mărirea volumului soluției pulverizate până la 40 ml și mai mult de 40 ml reduce considerabil transmitanța din cauza creșterii grosimii straturilor (curba inferioară din Fig.1).

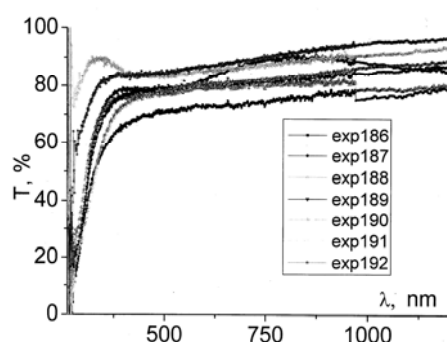


Fig.1. Dependenta transmitanței de lungimea de undă, pentru grosimea straturilor Cd_2SnO_4 .

Proprietățile electrofizice ale straturilor Cd_2SnO_4

În Figura 2, a, b, c sunt prezentate dependențele concentrației purtătorilor de sarcină, a rezistivității specifice și a mobilității purtătorilor de sarcină de raportul dintre CdCl_2 și SnCl_4 în soluțiile lichide depuse la temperaturile de 300°C și de 450°C, pentru o molaritate de 0,2 M.

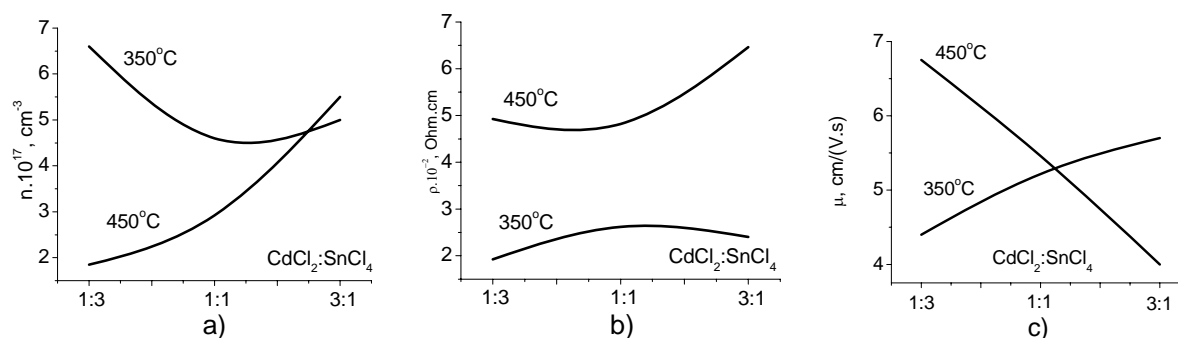


Fig.2. Dependenta concentrației purtătorilor de sarcină (a), a rezistivității straturilor Cd_2SnO_4 (b), a mobilității purtătorilor de sarcină (c) de raportul dintre CdCl_2 și SnCl_4 , în soluțiile de alcool etilic, la temperaturile de creștere 350°C și de 450°C.

Concentrația purtătorilor de sarcină, pentru ambele temperaturi de creștere, la un raport al soluțiilor pulverizate de CdCl_2 și SnCl_4 de 3:1, au aceleași valori ($5 \cdot 10^{17}$) cm^{-3} . La un raport invers Cd/Sn de 1:3, concentrația purtătorilor de sarcină, pentru temperaturi de 350°C, crește până la $7 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} , probabil, din cauza surplusului de Sn. La creșterea temperaturii de depunere, de la 350°C la 450°C, rezistivitatea crește cu o jumătate de ordin, probabil din cauza micșorării cantității de carbon în straturile depuse și practic nu depinde pronunțat de raportul Cd/Sn. La creșterea molarității, de la 1 la 4, rezistivitatea crește din cauza micșorării mobilității purtătorilor de sarcină. Mobilitatea straturilor Cd_2SnO_4 , pentru temperaturile de cca 350°C, practic nu depinde de raportul Cd/Sn în soluțiile pulverizate și prezintă valori de 4...5 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La temperatura de cca 450°C, valorile maxime ale mobilității se obțin pentru straturile crescute la un raport al Cd/Sn de 1:3.

În Figura 3 sunt prezentate caracteristicile de sarcină a două structuri fotovoltaice pInP-nCd₂SnO₄-nCdS cu diferite grosimi ale stratului intermediar.

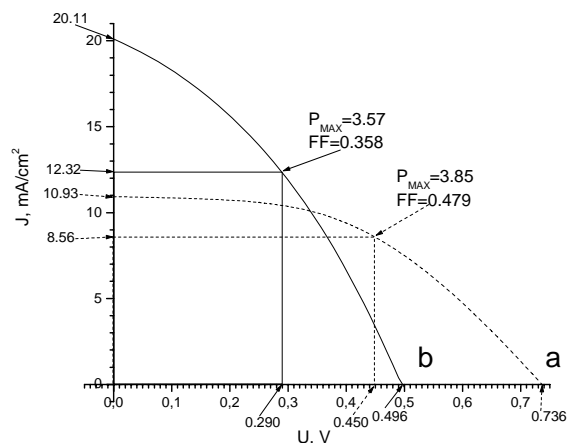


Fig.3. Caracteristica de sarcină a structurii pInP-nCd₂SnO₄-nCdS cu grosimea stratului intermediar Cd₂SnO₄: a – 250 nm; b – d ≥ 500 nm.

Se observă că tensiunea de circuit deschis crește odată cu micșorarea grosimii stratului Cd₂SnO₄, de la 0,450 V până la 0,736 V, iar densitatea curentului de scurtcircuit se micșorează de două ori. Aceasta se datorează, probabil, creșterii rezistenței în serie a celei fotovoltaice, provocate de schimbarea grosimii stratului intermediar Cd₂SnO₄. În cele din urmă, aceasta provoacă și micșorarea factorului de umplere a caracteristicii de sarcină, care se schimbă de la 0,479, pentru grosimea stratului de Cd₂SnO₄ de 250 nm, la 0,385, pentru grosimea de cca 500 nm. Grosimea stratului intermediar Cd₂SnO₄, care influențează rezistența în serie a elementului fotovoltaic, necesită optimizare atât după compoziția stoechiometrică, cât și după grosimea lui, care depinde de regimul de depunere.

În Figura 4 este prezentată distribuția spectrală a două structuri fotovoltaice pInP-nCd₂SnO₄-nCdS cu diferite grosimi ale stratului intermediar Cd₂SnO₄.

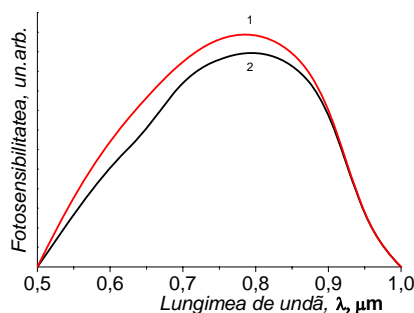


Fig.4. Distribuția spectrală a fotosensibilității celei fotovoltaice pInP-Cd₂SnO₄-nCdS pentru două grosimi ale stratului Cd₂SnO₄: 1 – 250 nm; 2 – 500 nm.

Analiza distribuției spectrale a acestei structuri demonstrează că staturile intermediare cu grosimi mai mici sunt mai avantajoase pentru aceleași grosimi ale stratului CdS, fotosensibilitatea fiind în intervalul 500...950 nm.

Concluzii

1. A fost demonstrată posibilitatea de obținere a straturilor de Cd₂SnO₄ prin metoda pulverizării, folosind soluții în alcool etilic ale compușilor CdCl₂ și SnCl₄ și temperaturi de depunere în intervalul 350...450°C.

2. Straturile Cd₂SnO₄ cresc cu un surplus de Sn, indiferent de temperatura de creștere și de raportul CdCl₂/SnCl₄ în soluție.

3. Straturile crescute la temperatura de 450°C au parametrii electrofizici mai înalți decât cei ai straturilor crescute la 350°C, ceea ce demonstrează rolul decisiv al temperaturii de depunere la optimizarea parametrilor dispozitivelor fabricate.

4. Transmitanța straturilor Cd_2SnO_4 , crescute la temperaturile de 350 și 450°C, în intervalul lungimilor de undă de 250...1200 nm, se schimbă în intervalul 75-85%, în dependență de grosimea lor.

5. Fotosensibilitatea celulei fotovoltaice $\text{pInP-Cd}_2\text{SnO}_4\text{-nCdS}$ este mai favorabilă pentru grosimea straturilor intermediare Cd_2SnO_4 sub 500 nm.

Bibliografie:

1. COPRA, K.L., KAINTHLA, R.C., PANDIA, D.K. and THAKOOR, A.P. In: *Physics of Thin Films*. New York: Academic Press, 1982. vol.12.
2. BENERJEE, A.V., DAS, S.R., TAKOOR, A.P., RANDHAWA, H.S. and COPRA, K.L. In: *Solid State Electronics*, 1979, vol.22, p.495.
3. SEARSS, W.M., GEE, M.A. Mechanism of film formation during thin spray pyrolysis of tin oxide. In: *Thin Solid Films*, 1988, vol.165, p.165-277.
4. GROSSE, P. and SHMITTE, F.G. Preparation and growth of SnO_2 Thin films and their optical and electrical properties. In: *Thin Solid Films*, 1982, vol.90, p.305-315.
5. BRUNEAUX, J., CASHET, H. and FROMENT, M. Correlation between structural and electrical properties of sprayed tin oxide films with and without fluoride doping. In: *Thin Solid Films*, 1991, no.197, p.129-142.
6. MATSUSHIMA, Y., NEMOT, Y. and YAMAZAKI, T. In: *Sensors and Actuators*, 2003, B96, p.132-136.
7. KAMASWARA, L. and VINNI, V. In: *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol.3, no.5, p.608-610.
8. BRITT, J. and FERKIDES, C. Thin Films CdS/CdTe Solar Cells with 15,8% efficiency. In: *Applied Physics Letters, 6 Solid Films*, 1976, vol.55, p.67-81.
9. SWEIBEL, K., ULLAL, H. and VON ROEDEM, B. Progress and Issues in polycrystalline Thin-Film PV. In: *Proc. 25th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, 1996, p.745-750.
10. NOZIK, A.J. Optical and Electrical Properties of Cd_2SnO_4 A Defect Semiconductor. In: *Phys. Rev.*, 1972, B.6, no.2. p.453-459.
11. HAACKE, G., MEALMACER, W.E. and SEIGEL, L.A. Sputter Deposition and Characterization of Cd_2SnO_4 Films. In: *THIN SOLID FILMS*, 1976, vol.55, p.67-81.
12. WU, X., MILLIGAN, W.P. and COUTTS, T.J. Recent Developments OF RF-sputtered Cadmium Stannate Films. In: *Thin Solid Films*, 1996, vol.286, p.274-276.
13. WU, X., SHELDON, P., COUTTS, T.J., ROSE, D.H., MILLIGAN, W.P. and MOUTINHO, H.R. CdS/CdTe Films Devices Using a Cd_2SnO_4 Transporting Conducting Oxide. In: *Proc. 14th NREL/SNL PV Program Review Meeting*, 1966, p.693-702.
14. AGNIHOTRI, O.P., GUPTA, B.C., SARMA, A.K. In: *J. Appl. Phys.*, 1978, vol.49, p.4540.
15. HAACKE, G., MEALMACER, W.E. and ANDO, H. In: *J. Electrochem. Soc.*, 1977, vol.124, p.1923.
16. ARMANDO, R., ORTIZ, J. In: *Vac. Sci. Technol.*, 1982, vol.20, p.7.
17. MOHAMMAD, M.T., ABDUL, W.S. In: *Ghafor Solid State Commun*, 1995, vol.889, p.227.
18. ABRUTIS, A., VALINCIUS, G., BALTRUNAS, G., PARAFIONOVIC, L., VALIUNINCE, V., SALTYTE, Z. In: *Thin Solid Films*, 2007 vol.515, p.6817-7827.
19. CRISHNAKUMAR, V., RAMAMURTHI, K., KAMURAVEL, R., SANTHAKUMAR, K. In: *Applied Physics*, 2009, vol.9, p.467-471.
20. BOTNARIUC, V., GORCEAC, L., COVAL, A., CINIC, B., KETRUSH, P., RAEVSCHI, S., MIOCLI, V. Synthesis and Electro physical Properties of Nanometric CdS Layers Deposited of SnO_2 Coated Glass Substrates by Pulverization Method. In: *Journal of Nan electronics and optoelectronics*, 2013, vol.7, p.1-6.

Prezentat la 11.02.2014