

PROPRIETĂȚI ELECTROFIZICE ALE STRATURILOR DE CdS OBȚINUTE PRIN METODA PULVERIZĂRII CU TRATARE TERMICĂ ÎN HIDROGEN

Vasile BOTNARIUC, Leonid GORCEAC, Andrei COVAL, Boris CINIC, Petru CHETRUȘ, Semion RAEVSCHI, Semion BANU

Universitatea de Stat din Moldova

Prin metoda pulverizării chimice au fost crescute straturi de CdS din soluții apoase de $\text{CdCl}_2/(\text{NH}_2)_2$ CS cu molaritatea de 0,1 M în intervalul de temperaturi (250...450)°C. Straturile au fost tratate termic în flux de hidrogen timp de 20 min la temperaturile de 350 și 450°C. Au fost cercetate proprietățile electrofizice și fotoluminescența acestor straturi. În straturile depuse la 450°C cu mărirea temperaturii de tratare până la 450°C se observă o ușoară micșorare a concentrației purtătorilor de sarcină. Spectrul fotoluminescenței prezintă o fâșie largă în intervalul de energii 1,6...2,6 eV. Se observă un vârf al fotoluminescenței cu energia de 1,95 eV, care se deplasează cu mărirea temperaturii de creștere a straturilor de CdS și atinge valoarea de 2,5 eV pentru straturile crescute la temperatura de 450°C.

Cuvinte-cheie: straturi CdS, morfologie, greutate atomică, proprietăți electrice și fotoelectrice.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF CdS LAERS OBTAINED BY PULVERIZATION METHOD AND ANNEALED IN HIDROGEN AMBIANCE

CdS layers were grown from the aqueous solution of $\text{CdCl}_2/(\text{NH}_2)_2$ CS having a molarity of 0,1M by pulverization method in the temperature range of (250...450)°C. The layers were heat treated in a hydrogen flow during 20 min at the temperatures of 350°C and 450°C. Electro- physical properties and photoluminescence of these layers were studied. For the layers deposited at 450°C a slight decrease of charge carriers concentration is observed with the increase of treatment temperature up to 450°C. The photoluminescence spectrum consists of a large band in the energy interval from 1,6 eV to 2,6 eV. A photoluminescence peak with the energy of 1,95 eV is observed, which is shifting with CdS layer growth temperature increase and if reaches the value of 2,5 eV for the layers grown at the temperature of 450°C.

Keywords: CdS layers, morphology, atomic weight, electrical and photoluminescence properties.

Introducere

Metoda pulverizării chimice a fost încercată în premieră la obținerea peliculelor subțiri de oxizi transparenți. În continuare această metodă a fost utilizată de R.R. Chamberlin [1] pentru obținerea peliculelor de sulfuri și selenuri și a căpătat o dezvoltare mai extinsă, mai completă și calitativă în lucrările lui K.L. Chopra [2]. În tehnologia peliculelor subțiri cu semiconductoare un loc deosebit ocupă sulfurile mai multor metale și compuși, care posedă proprietăți electrice, fotoelectrice și luminescente cu valoare aplicativă. În baza acestor compuși au fost confecționate mai multe tipuri de dispozitive semiconductoare: senzori, detectoare, convertoare de energie, fotorezistoare [3]; de asemenea, ele au perspectivă pentru confecționarea celulelor și bateriilor solare [4,5].

Un avantaj important al tehnologiei de obținere a straturilor subțiri de sulfuri prin pulverizare chimică este și faptul că această metodă are un cost redus și este accesibilă la depunerea sulfurii de cadmiu cu proprietăți ce pot fi controlate prin modificarea regimului tehnologic de obținere a straturilor corespunzătoare. Perspectiva implementării acestei metode constă în simplitatea de obținere a diferiților compuși cu semiconductori, a soluțiilor solide pe baza lor, a dopării cu impurități active și confecționarea heterojuncțiunilor într-un singur ciclu tehnologic [4]. Această metodă asigură realizarea unui proces tehnologic econom de depunere a diferitelor sulfide cu proprietăți unice și dă posibilitate de a lărgi diapazonul de implementare a acestor straturi. În dependentă de grosimea straturilor crescute, metoda pulverizării chimice poate fi utilizată nu doar în tehnologiile de obținere a peliculelor subțiri, dar și pentru formarea nanostraturilor și structurilor nanodimensionale. Aceste avantaje fac ca pulverizarea chimică să fie una de perspectivă în nanotehnologii la realizarea a noi generații de pelicule subțiri, dispozitive pe baza lor pentru optoelectronică, fonică, senzori chimici și în depunerea straturilor anticorozie.

Cercetările realizate în această direcție [6] au permis a determina condițiile de bază necesare obținerii straturilor de sulfuri pure, a soluțiilor solide și a heterostructurilor în baza lor. Dar, în fiecare caz concret, în funcție de dispozitivul ce trebuie realizat, se cer noi cercetări privind defectele structurale, proprietățile electrice și fotoelectrice și strategia de dirijare cu aceste proprietăți.

Scopul prezentei lucrări rezidă în stabilirea condițiilor optime de depunere a straturilor de CdS prin metoda pulverizării pe suporturi de sticlă acoperite cu strat tampon de SnO₂ depus preliminar, în cercetarea proprietăților lor electrice și de luminescență în funcție de temperatura de depunere în flux de argon și de tratare termică în flux de hidrogen.

1. Experiment

În cele ce urmează sunt prezentate condițiile tehnologice de depunere a straturilor de CdS prin metoda pulverizării pe suporturi de sticlă cu strat tampon de SnO₂ depus preliminar. Utilizarea acestor suporturi e cauzată, îndeosebi, de faptul că stratul de SnO₂ poate servi și ca contact ohmic la elaborarea dispozitivelor fotovoltaice în cazul când stratul de CdS este frontal. Metoda depunerii straturilor CdS folosind pulverizarea deține mai multe avantaje: e simplă, nu necesită instalații performante, asigură pierderi minime de material, este economă la depunerea pe suprafețe mari și exclude necesitatea utilizării gazelor toxice. Pentru depunerea stratului de CdS au fost folosite soluții în apă de CdCl₂ și (NH₂)₂CS cu concentrația de 0,1 M.

La obținerea straturilor de CdS a fost folosită instalația de depunere a straturilor ITO (Indium Tin Oxide) prezentată în [7]. Componentele principale ale acestei instalații sunt: sistemul de pulverizare, cuptorul electric, fixatorul pentru suporturi, sistemul de introducere a suportului în cuptor și sistemul de dirijare și control. Instalația permite a obține straturi de CdS cu o suprafață până la 80 cm². Temperatura cuptorului se menține constantă cu o precizie de ±0,5°. Straturile au fost crescute în atmosferă de argon la presiunea prin pulverizator de 40 kPa. În calitate de suporturi s-au folosit plachete de sticlă cu strat de SnO₂. Înainte de a depune straturile de CdS plachetele au fost degresate în toluen, alcool izopropilic, corodate în metanol + 5%Br timp de 10 min, uscate în vapori de alcool izopropilic și amplasate în camera de depunere (cuptorul electric). După aceasta, temperatura în cuptor se ridică la valoarea necesară de depunere, se conectează pulverizatorul la sistemul de gaz-purtător, se toarnă soluția de CdCl₂ și (NH₂)₂CS în pâlnia pulverizatorului, după ce urmează procesul de depunere. Pentru un volum al soluției de 15 ml, indiferent de raportul CdCl₂:(NH₂)₂CS, timpul de depunere constituie 5 min.

Parametrii electrofizici ai straturilor de CdS cu grosimea sub 1 μm au fost testați utilizând o instalație universală, automatizată de studiere a parametrilor electrice și termoelectrice în câmp magnetic de 0,5 T la curent continuu stabilizat. Au fost determinate conductibilitatea electrică, concentrația și mobilitatea purtătorilor de sarcină în straturile crescute și tratate termic la diferite temperaturi în flux de hidrogen.

Pentru cercetarea spectrelor luminescenței a fost folosit spectrometrul MDR-23. Excitarea fotoluminescenței s-a efectuat cu raze laser (laser cu azot, λ=0,337 μm) cu puterea și durata impulsului de cca 3 kW și 10 ns, corespunzător. Semnalul radiației luminescente a fost înregistrat cu ajutorul fotomultiplicatorului ФЭУ-51 într-un sistem standard de detectare sincronică. Măsurătoarele s-au efectuat la temperatura azotului lichid, 77 K.

2. Rezultate și interpretare

În Figura 1 este prezentată dependența concentrației purtătorilor de sarcină în straturile de CdS depuse la diferite temperaturi și ulterior tratate termic în flux de hidrogen în intervalul de temperaturi 250...450°C. După cum se observă, cu mărirea temperaturii de tratare de la 250°C până la 450°C, concentrația purtătorilor de sarcină în straturile depuse la 450°C are tendința de a se micșora.

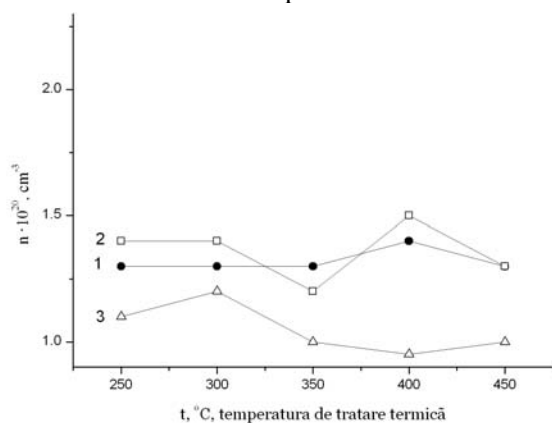


Fig.1. Dependenta concentrației purtătorilor de sarcină în straturile de CdS de temperatura de tratare termică.

Temperatura de depunere a straturilor, °C:
1 – 250; 2 – 350; 3 – 450.

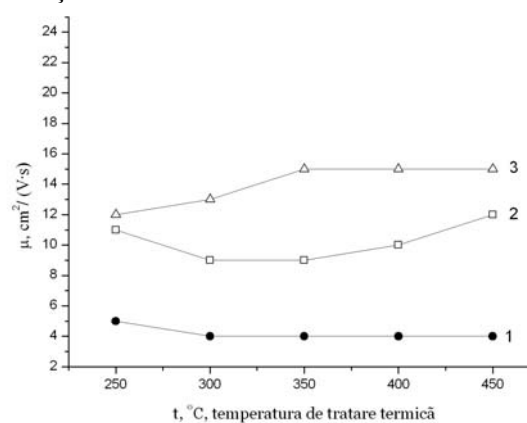


Fig.2. Dependenta mobilității purtătorilor de sarcină în straturile de CdS de temperatura de tratare termică.

Temperatura de depunere a straturilor, °C:
1 – 250; 2 – 350; 3 – 450.

În Figura 2 este prezentată dependența mobilității purtătorilor de sarcină de temperatura de tratare termică în intervalul de temperaturi 250...450°C în flux de hidrogen, depuse la temperaturile de 250, 350 și 450°C, pentru raportul CdCl_2 și teoureei (TU) de 1:2. Pentru toate temperaturile de tratare termică mobilitatea purtătorilor de sarcină variază nesemnificativ, în schimb ea se dublează cu ridicarea temperaturii de creștere de la 250°C până la 450°C.

A fost cercetată concentrația purtătorilor de sarcină în straturile de CdS crescute la 450°C pentru diferite temperaturi de tratare termică și diferite raporturi CdCl_2 :TU. După cum se observă din Figura 3, cele mai mici concentrații ale purtătorilor de sarcină au straturile crescute la 450°C pentru raportul CdCl_2 : TU de 1:2.

Evaluarea conductibilității electrice, a concentrației și a mobilității purtătorilor de sarcină în dependență de temperaturile de tratare termică demonstrează tendința de restructurare cristalină a straturilor. Cercetările proprietăților electrofizice ale straturilor de CdS în ansamblu demonstrează că parametri avansați pot fi obținuți la temperaturile de creștere și de tratare termică de ~ 450°C.

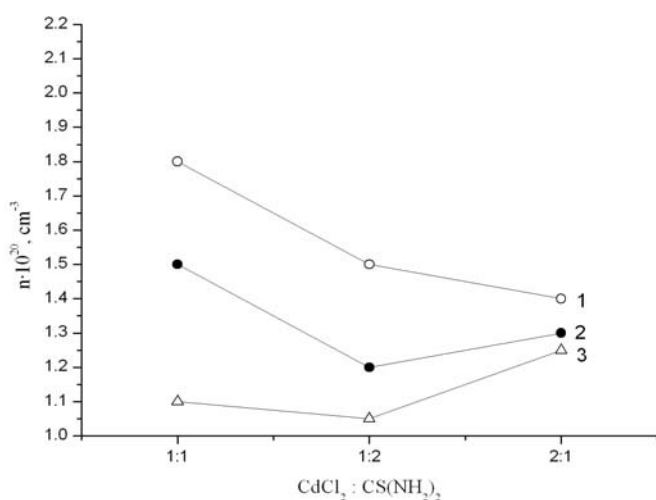


Fig.3. Dependenta concentrației purtătorilor de sarcină în straturile de CdS de raportul CdCl_2 : $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Temperatura de depunere a straturilor, °C: 450. Temperatura de tratare termică, °C: 1 – 350; 2 – 250; 3 – 450.

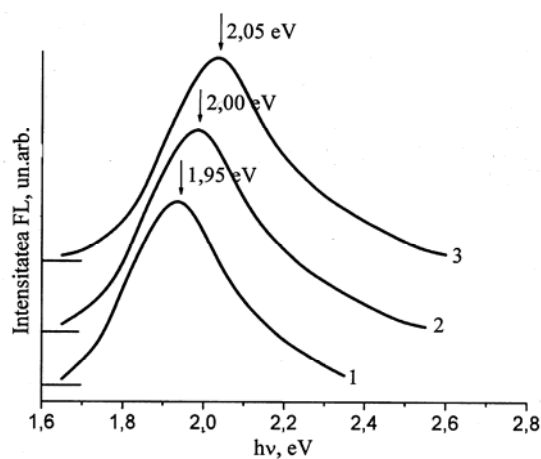


Fig.4. Fotoluminescența straturilor de CdS. Temperatura de depunere a straturilor, °C: 1 – 250; 2 – 350; 3 – 450. Temperatura de tratare termică, °C: 350.

În Figura 4 sunt prezentate spectrele de fotoluminescență ale straturilor de CdS depuse pe suporturi de sticlă cu strat tampon de SnO_2 în intervalul de temperaturi 250...450°C, tratate termic la 350°C în flux de H_2 . Spectrele de fotoluminescență prezintă o bandă largă în intervalul de energii 1,6-2,6 eV. După cum observăm din Figura 4, spectrul fotoluminescenței are un maximum cu energia 1,95 eV care corespunde straturilor crescute la 250°C și care se deplasează cu mărirea temperaturii de creștere și atinge valoarea 2,05 eV pentru straturile depuse la temperatura de creștere de 450°C. Această dependență se observă și pentru straturile tratate la 450°C.

A fost cercetată fotoluminescența straturilor crescute la temperatura suportului de 450°C pentru diferite raporturi în soluție ale ingredientelor de CdCl_2 și TU.

În Figura 5 sunt reprezentate spectrele fotoluminescenței straturilor de CdS depuse pe suporturi de sticlă cu strat tampon de SnO_2 la temperatura 450°C, tratate termic la 350°C în hidrogen. Pentru straturi crescute la diferite raporturi în soluție de CdCl_2 și TU, spectrele de fotoluminescență sunt asemănătoare cu un vârf la 2,05 eV și, practic, au aceeași semilățime a benzilor de luminescență.

Figura 6 prezintă spectrul de fotoluminescență pentru aceleași probe, dar tratate termic în hidrogen la 450°C. În acest spectru, concomitent cu maximul la 2,05 eV, care a fost caracteristic pentru temperaturile de tratare la 350°C, mai apare un maximum la 1,80 eV.

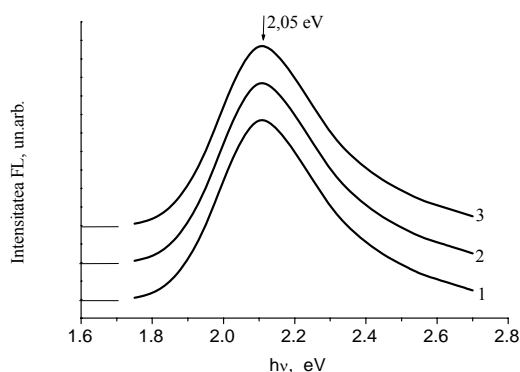


Fig.5. Fotoluminescența straturilor de CdS în dependență de raportul $\text{CdCl}_2/\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, tratate la 350°C .
1 – 1:2; 2 – 2:1; 3 – 1:1.

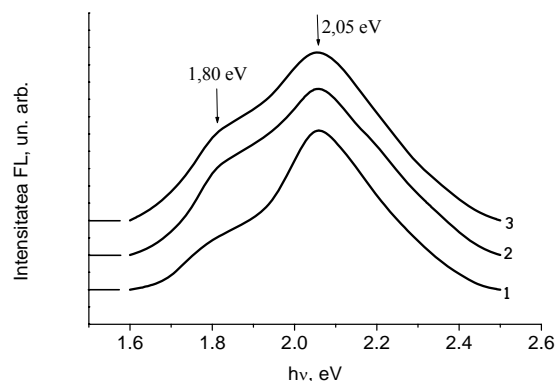


Fig.6. Fotoluminescența straturilor de CdS în dependență de raportul $\text{CdCl}_2/\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, tratate la 450°C .
1 – 1:2; 2 – 2:1; 3 – 1:1.

Maximurile cu energiile la 1,95 eV, probabil, pot fi relate de existența unor dislocații în structura cristalină a straturilor de CdS. Cu mărirea temperaturii de creștere aceste maximuri se deplasează spre energii mai mari. Apariția benzii corespunzătoare energiei de 1,80 eV este caracteristică straturilor obținute și tratate la temperaturi mai ridicate și, probabil, se datorează modificării cristalitelor, ameliorării structurii lor cristaline.

Concluzii

1. Au fost obținute straturi de CdS prin metoda pulverizării chimice a soluțiilor apoase formate din CdCl_2 și teouree, luate în cantități diferite. Temperaturile de depunere a straturilor de CdS pe suporturi de sticlă cu strat tampon SnO_2 variază în intervalul $(250-400)^\circ\text{C}$.

2. Analiza valorilor concentrației și a mobilității purtătorilor de sarcină în straturi și, drept urmare, conductibilitatea electrică demonstrează o restructurare cristalină a lor în funcție de temperaturile de creștere și de tratare termică. Studiarea proprietăților electrofizice ale straturilor de CdS a permis determinarea temperaturilor optime de creștere și de tratare termică a acestora – 450°C .

3. Maximurile cu energiile de 1,95 eV din spectrele de fotoluminescență ale straturilor de CdS au, probabil, o proveniență dislocațională. Cu ridicarea temperaturii de creștere aceste maximuri se deplasează spre energii mai mari. Apariția maximului cu energia de 1,80 eV este caracteristică pentru straturile depuse și tratate termic la temperaturi mai ridicate. Probabil, acest nivel se evidențiază datorită modificării cristalitelor și ameliorării structurii lor cristaline.

Bibliografie:

1. Chamberlin R.R. and Skarman J.S. Spray Deposition proces for inorganic films // J. Electrochem. Soc., 1966, vol.113, p.86-89.
2. Chapra K.L., Kainthla R.CV., Pandya D.K. and Thakoor A.P. // Physics of Thin Film, vol.12. - New York: Academic Press, 1982.
3. Авербах Е.М., Семенов В.Н., Угай Я.А. Композиция и изготовление светочувствительного слоя фотосопротивления. Авторское свидетельство №936760 от 16.02.1982.
4. Угай Я.А., Авербах Е.М., Семенов В.Н. О получении гетеропереходов на основе сульфидов металлов пульверизацией // Электронная техника. Серия „Материалы”, 1980, вып.9, с.68-71.
5. Chu T.L., Chu S.S, Ferecides C. et al. Higt-efficiency CdS/CdTe solar cells from Solution-grown CdS films // Proc.22nd IEEE Photov. Spect. Conf. - Las Vegas; Nevada, 1991, p.952-956.
6. Семенов В.Н. Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевидных координационных соединений: Дисс. д-ра хим. наук., 2002.
7. Simășchevici A., Șerban D., Bruc L., Coval A., Gorceac L., Monaico E., Usatîi Iu. Spray deposited ITO-nSi solar cells with enlarged area // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAE (Russia), 2006, no.2 (34), p.51-54.

Prezentat la 13.09.2012