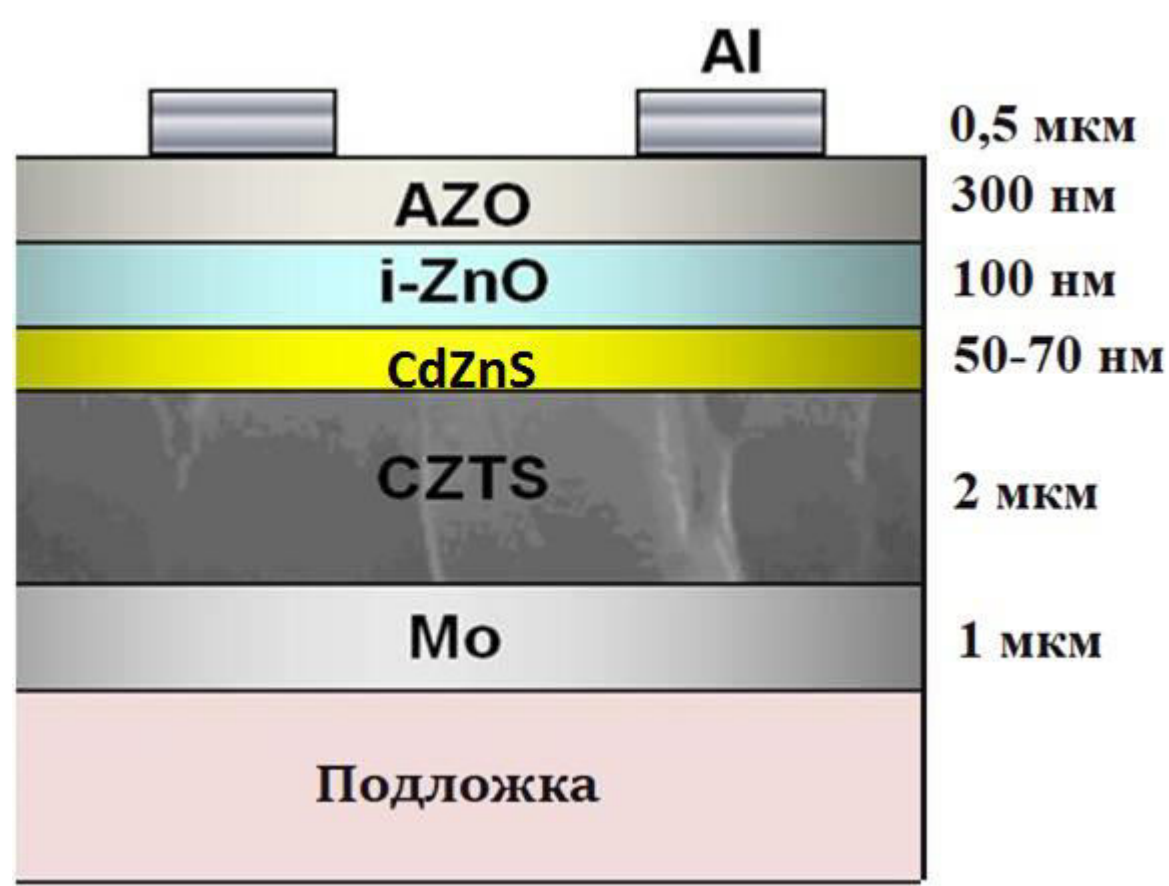


# Синтез и исследование свойств тонких пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ , получаемых методом химического жидкофазного осаждения (CBD)

Гапанович М.В., Коковина Т.С., Новиков Г.Ф.  
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
Факультет физико-химической инженерии МГУ, Москва

## Неорганические тонкопленочные солнечные элементы

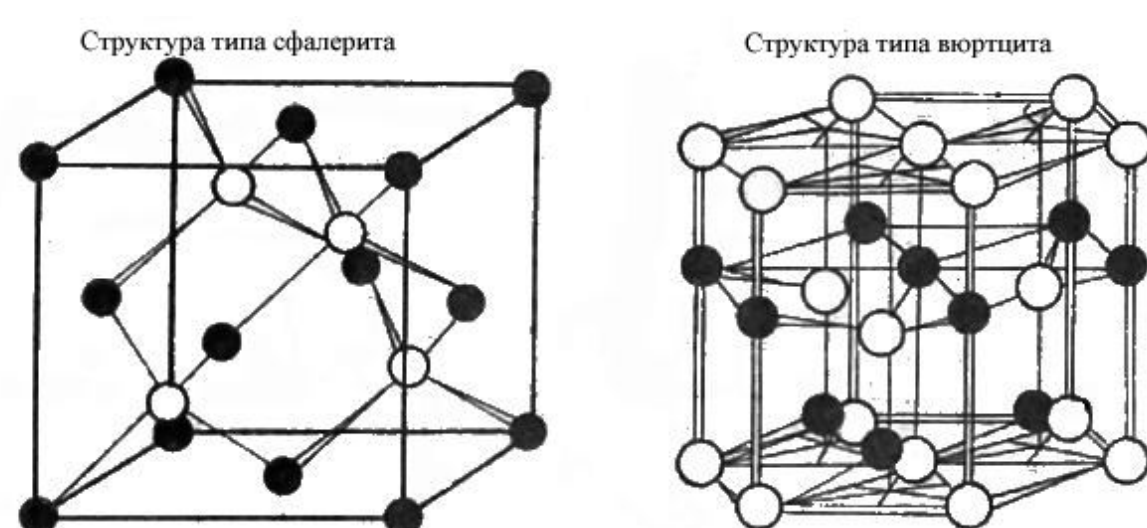


Поликристаллические тонкие пленки  $Cd_{1-x}Zn_xS$  являются перспективным материалом для буферного слоя для тонкопленочных солнечных элементов на основе CdTe, CIGS или CZTS(Se). Один из распространенных методов получения тонких слоев - химическое жидкофазное осаждение (CBD). При этом широкому применению таких буферного слоя препятствует сложность синтеза пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$  с заданными свойствами.

Данная работа посвящена изучению CdZnS - материала для буферного слоя солнечных батарей

## Структура CdZnS

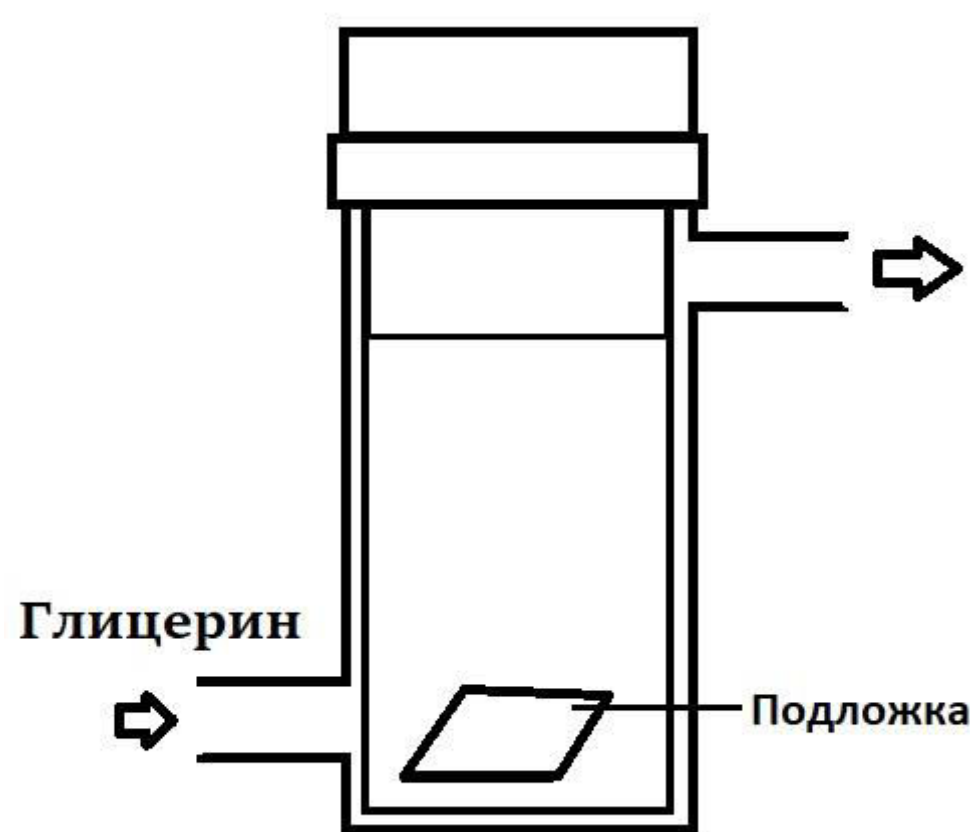
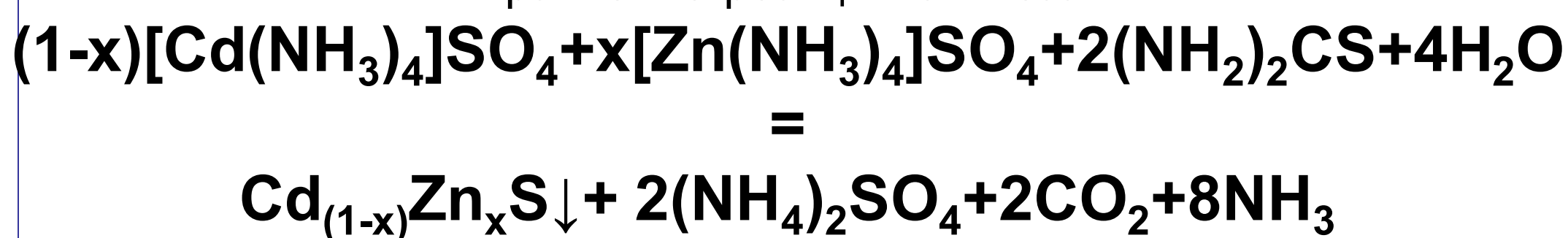
В системе Cd-Zn-S возможно образование соединений с разными параметрами кристаллизации, включая кристаллические структуры с катионным замещением, а также чистые вещества CdS и ZnS в виде твердых растворов. При осаждении возможны структуры с нарушением порядка чередования слоев, что приводит к появлению многослойных политипных форм. Всё это соединения нестехиометрического состава.



Соединения халькогенидов двенадцатой группы кристаллизуются в менее стабильной кубической (F-43m) (низкотемпературная) структуре сфалерита или более устойчивой гексагональной (P-63mc) (высокотемпературная) вюрцитита.

## Метод синтеза

Уравнение реакции синтеза:



Состав раствора:

89,2575 г цитрата натрия, 19,0225 г тиомочевины, безводный  $ZnCl_2$  и гидрат  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ , аммиак (pH 12), дистиллированная вода (объем раствора 500 мл).

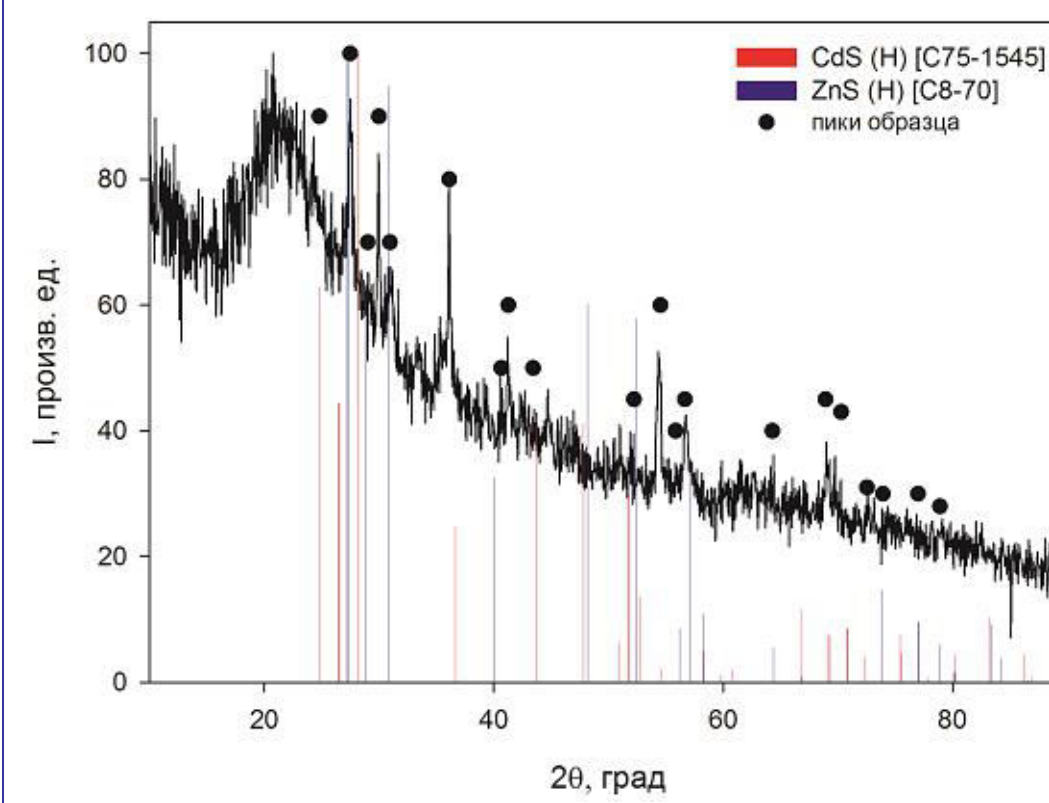
Метод химического жидкофазного осаждения (CBD) основан на разрушении комплексов кадмия и цинка в растворе при повышении температуры. В данной работе предварительно готовили два раствора.

Для осаждения сульфида цинка кадмия в нагретую до необходимой температуры термостатированную ячейку помещались подложки (стекло, кварц, ситалл) и некоторый объем раствора. Варьировался состав раствора: концентрация сульфида кадмия принимала значения 0,01 М, 0,02М, 0,03М и 0,04 М, тогда как общая концентрация сульфидов в растворе всегда равнялась 0,05 М..

Температура осаждения: 75 °С  
Время осаждения: 60 мин

## Измерения

Фазовый состав был определен методом РФА на дифрактометре ДРОН-4, излучение Cu-K $\alpha$ .



Для определения фазового состава использовали электронную базу рентгенографических данных PC-PDF-2.

На графике представлены данные РФА для образца 1 (C(CdS)=0,01M, C(ZnS)=0,04M). Все осажденные пленки являются твердыми растворами сульфида кадмия и сульфида цинка гексагональной модификации.

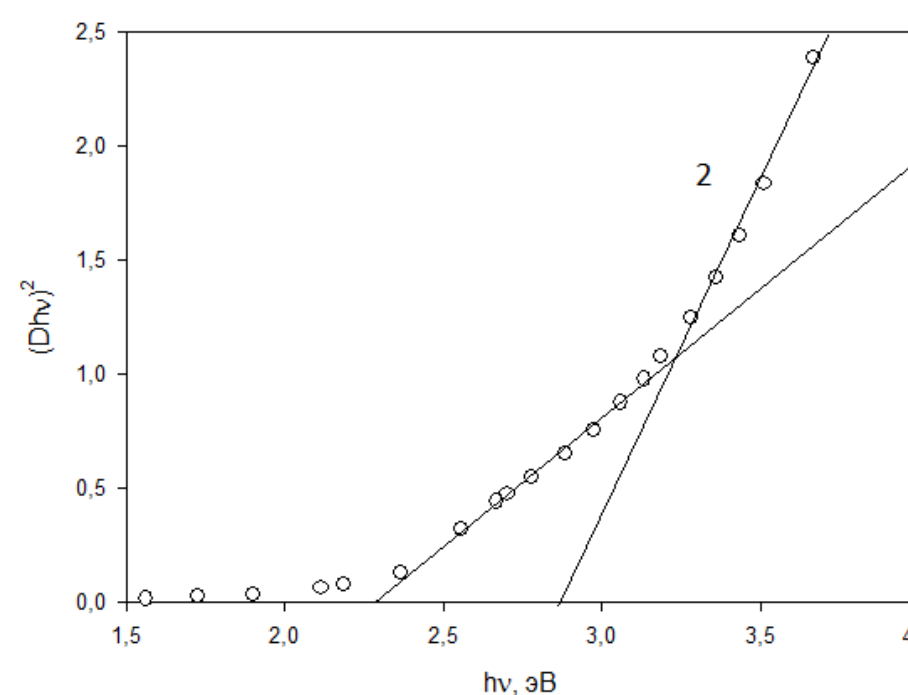
Определение ширины запрещенной зоны проводилось методом оптической спектроскопии.

Для прямого полупроводника:

$$\alpha^2(h\nu) = (h\nu - E_g)$$

где  $E_g$  - ширина запрещенной зоны,  $\alpha$  - коэффициент поглощения.

Запись спектров поглощения проводилась при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC (200÷1700 нм).



Спектры образцов 1 (C(CdS)=0,01M, C(ZnS)=0,04M) и 2 (C(CdS)=0,02M, C(ZnS)=0,03M)

Как следует из спектров, образец 1 представлен одной фазой, тогда как остальные - двумя. Это можно сказать по углам наклона графика и проведенным касательным. Для двухфазных систем определено две ширины запрещенной зоны соответственно.

Сопротивление определяли методом вольтамперметрии. С помощью потенциостата (Elins P8-nano) через заранее напыленный по маске (300 нм) металлический индий определили сопротивление образцов.

Зная длину контактов  $d$ , расстояние между ними  $l$ , толщину пленки  $h$ , сопротивление образца  $R$ , нашли удельное сопротивление материала:

$$\rho = R \frac{hd}{l}$$

C(CdS):C(ZnS), M	$E_g$ , эВ	$d$ , нм	Ст.	$\rho$ , кОм·м
0,01:0,04	2,45	40	H	1,0230
0,02:0,03	2,31 2,87	30	H	-
0,03:0,02	2,43 2,90	80	H	1,3941
0,04:0,01	2,45	50	H	-

Сопротивление с доступной нам точностью удалось определить лишь у двух образцов. Первый из них, по-видимому, является CdS. Для других образцов сопротивление гораздо выше доступного нами измерительного диапазона.

## Выводы

1. Методом химического жидкофазного осаждения синтезированы образцы  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , исследован их фазовый состав, оптические и электрофизические свойства
2. При использованной температуре синтеза  $T=75$  °С, образцы, как правило, состоят из двух фаз CdS и  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , при этом их удельное сопротивление выше доступного нам измерительного диапазона.
3. Ширина запрещенной зоны для однофазных образцов низкая - около 2.45 эВ, что характерно для пленок CdS. По-видимому, скорость образования сульфида цинка при использованном нами методе синтеза достаточно низка. В случае же двухфазных образцов, первой фазой является CdS ( $E_g \sim 2.4$  эВ), второй - твердый раствор  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ( $2.4 < E_g < 3.6$  эВ).