

Химическое осаждение из растворов тонких полупроводниковых пленок In_2S_3 для солнечных преобразователей

С.С. Туленин, В.Ф. Марков

УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Показана перспективность In_2S_3 как широкозонного буферного слоя для солнечных преобразователей. Лучшими характеристиками среди различных гетероструктур обладает $\text{PbS-In}_2\text{S}_3$

Сульфид индия(III) нашел широкое применение в опто- и микроэлектронике, солнечной энергетике как материал, обладающий рядом уникальных свойств. Так, например, благодаря ширине запрещенной зоны 2,03 эВ он выступает близким аналогом CdS при использовании в качестве буферного слоя в тонкопленочных солнечных элементах. Одновременно сульфид индия(III) является основой для халькопиритных тонкопленочных структур - перспективных материалов для солнечных преобразователей.

Первым в ряду халькопиритных полупроводников стоит дисульфид меди(I) и индия(III) $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$. Совокупность таких свойств, как высокий коэффициент абсорбции α солнечного излучения ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), оптимальная ширина запрещенной зоны (1.5 эВ), сравнительно высокий КПД преобразования ($\sim 13\%$), радиационная стойкость, потенциально низкая себестоимость изготовления фотопреобразователей и экологическая безопасность для окружающей среды обусловили применение данных полупроводников при изготовлении солнечных элементов. Более того, контролируемое легирование с помощью различных химических элементов Ga, Zn, Fe, Se является одним из способов модифицирования оптических свойств тонких пленок $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$.

Существуют различные методы получения полупроводниковых материалов в системе $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$. Среди них высокоскоростное магнетронное распыление в вакууме, пульверизация водных растворов с пиролизом на нагретой

подложке, физическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия, сульфидизация отдельных слоев Cu-In, электрохимическое осаждение, химическое осаждение из водных сред.

Привлекательность метода гидрохимического осаждения заключается не только в простоте его технологического оформления, отсутствии необходимости вакуума и высоких температур, но и в возможности получения пересыщенных твердых растворов в тонкопленочном виде, гибкости управления свойствами наносимых слоев, чего добиться другими методами крайне сложно или практически невозможно. Однако главным условием формирования твердого раствора является возможность осаждения тонких пленок индивидуальных сульфидов металлов. Поэтому ключевой целью работы стало отыскание оптимальной рецептуры осаждения сульфида индия(III) как наиболее интересного материала.

В ходе экспериментов пленки In_2S_3 осаждали согласно разработанной рецептуре на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50-1, которые закрепляли в специально сконструированных держателях и погружали в стеклянные реакторы с реакционной смесью. Синтез проводили в термостатируемых условиях из водного раствора, содержащего нитрат индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, тиоацетамид CH_3CSNH_2 с добавлением винной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ и гидроксиламина солянокислого $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в интервале температур 343-368 К. Проведенные эксперименты показали возможность устойчивого

получения высокоадгезионных слоев сульфида индия(III) на ситалловых подложках. Толщина полученных пленок сульфида металла находилась в пределах от 285 до 756 нм. С ростом температуры в интервале 343-368 К толщина монотонно возрастала, а цвет слоев изменялся от светло-желтого до красновато-оранжевого.

Кристаллическую структуру и фазовый состав изучали при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 20 до 65° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и экспозицией 20 с в точке. Микроструктуру, химический состав и размер зерен изучали методом растровой электронной микроскопии на приборе Mira-3-LMU с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа JED 2300. Анализ химических форм элементов, составляющих пленки сульфида индия(III), выполняли методом РФЭС на электронном спектрометре ESCALAB MK II (VG Scientific, Великобритания) с магниевым катодом $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 эВ). Для интерпретации типа химических связей элементов по сдвигу полос в РФЭС-спектрах в качестве калибровочной использовали линию углерода $\text{C}1s$ с энергией связи 284.5 эВ.

Проведенные рентгеновские исследования синтезированных пленок сульфида индия(III) показали, что они кристаллизуются в кубической структуре, что согласуется с литературными данными. Об этом свидетельствуют дифракционные отражения (311), (400), (422) и (440), наблюдаемые на типичной рентгенограмме пленки In_2S_3 , полученной на ситалловой основе при 353 К (толщина 700 нм). Здесь же приведена для сравнения рентгенограмма подложки. Стоит отметить, что линии с наименьшими кристаллографическими индексами отсутствуют на рентгенограмме пленки по причине наличия сильного фона от подложечного материала, и в тоже время из-за несформировавшейся четкой кристаллической структуры соединения.

Данные проведенного EDX-анализа свидетельствуют о том, что поверхность

пленки состоит преимущественно из индия и серы, содержание которых в среднем по нескольким измерениям составило 37.95 и 53.98 ат. % (без учета кислорода) соответственно. Содержание кислорода в среднем колеблется около 8 ат. %. Полученные результаты близки к соотношению указанных элементов как 2 : 3 в In_2S_3 с незначительным избытком по индию, что хорошо согласуется с литературными данными по составу этого индивидуального соединения. Выявленные отклонения от средней концентрации индия и серы в пленке не превышают 2-3 ат. %.

Электронно-микроскопические исследования свежесозданных пленок сульфида индия(III) показали, что при температурах синтеза 343-353 К слои имеют выраженную мелкокристаллическую структуру со средним размером кристаллитов 70-120 нм. На поверхности пленки имеются также более крупные образования того же состава, включающие несколько десятков микрокристаллов. Размер таких агрегатов достигает 800 нм. Аналогичные результаты были получены в работах при некотором повышении pH реакционной смеси. Дальнейшее увеличение температуры синтеза ведет к изменению поверхностной морфологии и возникновению сетчатой фрактальной структуры пленки. При температуре 368 К наблюдается образование пространственных нитевидных агрегатов, включающих в себя несколько кристаллитов со средними размерами 90-150 нм.

Измерение оптических свойств и пропускания пленок In_2S_3 проводилось в области от 300 до 1000 нм. Для этого были получены слои на фотостекле при тех же условиях, что и пленки на ситалле, толщиной около 300 нм. Слои сульфида индия показали высокий процент пропускания в видимой области спектра (до 70%), что говорит о качественной незагрязненной поверхности.

По соотношению Бардина для определения края поглощения, коэффициент поглощения материала α

связан с энергией падающих на него фотонов $h\nu$ следующим уравнением:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n,$$

где A - коэффициент зависящий от пропускающей способности пленки и ее толщины d , E_g - оптическая ширина запрещенной зоны, n - коэффициент равный 0.5 для прямого перехода в случае In_2S_3 .

Для определения оптической ширины запрещенной зоны была построена зависимость величины $(\alpha h\nu)^2$ от энергии падающих фотонов $h\nu$. Проекция касательной к построенному графику на ось абсцисс определила значение E_g для тонкой пленки In_2S_3 , величина которой для свежесаженных образцов составила 2.35 эВ, что вполне соответствует литературным данным. Увеличенное значение оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с 2.03 эВ для объемного материала In_2S_3 можно объяснить меньшим размером гранул (до 70 нм при толщине порядка 300 нм) пленки и возникновением на них квантово-размерных эффектов с одной стороны, и химическим составом пленки с другой. Согласно проведенным EDX и РФЭС исследованиям на поверхности пленок содержится кислород, который свидетельствует о наличии окисного слоя, включающего, в том числе, и In_2O_3 , который в свою очередь увеличивает

значение E_g , сдвигая край поглощения в коротковолновую область спектра.

Еще одной целью работы стало создание действующих гетероструктур (ГС) в качестве солнечных преобразователей на основе синтезированных пленок сульфидов с целью их сравнения и выявления наиболее лучшей. На данный момент были исследованы три вида ГС созданных по типу I, когда на подложечный материал - ситалл - последовательно наносился нижний односторонний никелевый контакт поверх него слой узкозонного материала (такого как PbS), а затем слой широкозонного (CdS или In_2S_3). В конце наносился верхний Ni-контакт. Данный тип ГС, однако, является менее эффективным в сравнении с типом II, где нижний и верхний контакт существенно отличаются. Измерение основных характеристик полученных ГС до и после сушки (при 361 К в течение 240 мин) выполнялось на установке УКИ-1. Площадь отдельного элемента составила 4.8 см². Данные измерений представлены ниже в таблице.

Видно, что лучшими характеристиками среди различных гетероструктур обладает PbS- In_2S_3 , что еще раз подтверждает перспективность In_2S_3 как широкозонного буферного слоя для солнечных преобразователей.