

В.В. Трегулов, В.А. Степанов, Г.Н. Скопцова

ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК CdS, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Приведены результаты исследования поверхности тонких пленок CdS с помощью атомно-силовой микроскопии, сформированных методом гидрохимического осаждения. По результатам сканирования построены гистограммы распределения размеров зерен по поверхности в плоскости X–Y. Экспериментальные результаты подтверждают вывод об агрегационном механизме роста пленок CdS при гидрохимическом осаждении.

атомно-силовая микроскопия, гетероструктура, гистограмма, поверхность, сканирующая зондовая микроскопия, сульфид кадмия, тонкие пленки, фотоэлектрический преобразователь, функция распределения.

В настоящее время актуальной задачей солнечной энергетики является снижение стоимости фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Одним из возможных путей решения этой задачи является создание ФЭП на основе неидеальных гетероструктур. При изготовлении таких гетероструктур используются более дешевые материалы, такие как монокристаллический кремний солнечного качества, полукристаллические и аморфные полупроводниковые пленки. Неидеальные гетеропереходы содержат достаточно большое количество дефектов вблизи границы раздела контактирующих полупроводников, что приводит к существенному вкладу генерационно-рекомбинационных процессов в механизмы переноса носителей заряда. При этом ухудшаются характеристики гетероструктурных ФЭП. Таким образом, возникает задача оптимизации технологии изготовления неидеальных гетероструктур. Для решения этой задачи требуется комплексное исследование структурных, оптических и электрофизических характеристик гетероструктур.

В данной работе приведены результаты исследования структуры поверхности пленок CdS, изготовленных методом гидрохимического осаждения. Технология изготовления рассматриваемых нами образцов описана достаточно подробно [7]. Было изготовлено 3 образца:

- № 1 – тонкая пленка CdS на поверхности стекла, температура процесса осаждения 20 °С;
- № 2 – тонкая пленка CdS на поверхности стекла, температура процесса осаждения 90 °С;
- № 3 – тонкая пленка CdS на поверхности кремниевой монокристаллической пластины, температура процесса осаждения 90 °С.

Образцы № 1 и 2 были изготовлены с целью исследования возможностей создания тонкопленочных гетероструктурных ФЭП без использования кремния, что позволяет существенно снизить стоимость ФЭП. При изготовлении

этих образцов формировалась однородная по толщине пленка CdS на всей поверхности стеклянной подложки. Толщина пленки составляла 3,0 мкм, площадь образцов составляла 1 см². Для обоих образцов пленка CdS имела хорошую адгезию к поверхности стеклянной подложки.

Образец № 3 представлял собой гетероструктуру CdS/Si(p), предназначенную для применения в качестве ФЭП. Пленки с хорошей адгезией к поверхности кремниевой подложки формировались при температуре не менее 90 °С. Толщина пленки CdS составляла 2,5 мкм.

Исследование поверхности пленок CdS проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме на зондовом сканирующем микроскопе NanoEducator. Латеральное разрешение микроскопа NanoEducator составляет 50 нм [4], что во многих случаях является недостаточным. В то же время из литературы (например, [6]) следует, что пленки CdS, изготовленные методом химического осаждения из раствора, при низких температурах процесса состоят из зерен размером примерно 100 нм, при повышении температуры размер зерен увеличивается. Кроме того, нас интересовал, главным образом, характер распределения зерен по поверхности подложки. Таким образом, в нашем случае применение сканирующего зондового микроскопа NanoEducator вполне допустимо.

Изображения наиболее типичных фрагментов поверхности образцов № 1, 2 и 3, полученные в контактном режиме АСМ, показаны на рисунках 1, 2, 3 соответственно.

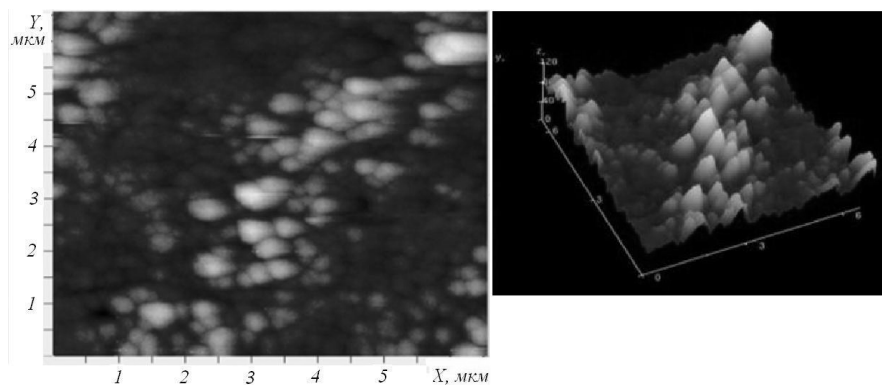


Рис. 1. Изображение поверхности пленки CdS образца № 1, полученное методом атомно-силовой микроскопии

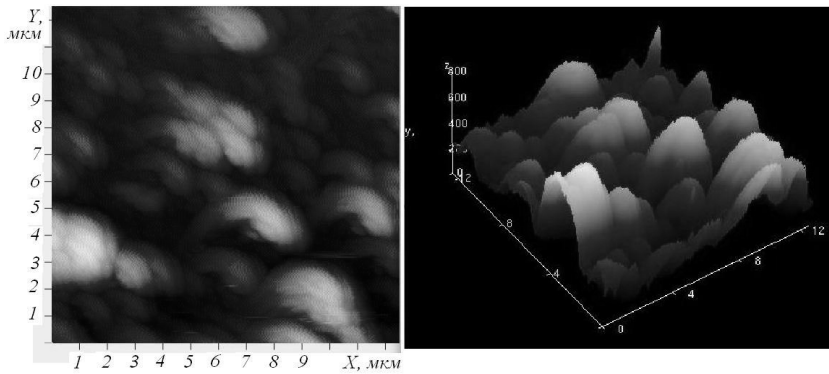


Рис. 2. Изображение поверхности пленки CdS образца № 2, полученное методом атомно-силовой микроскопии

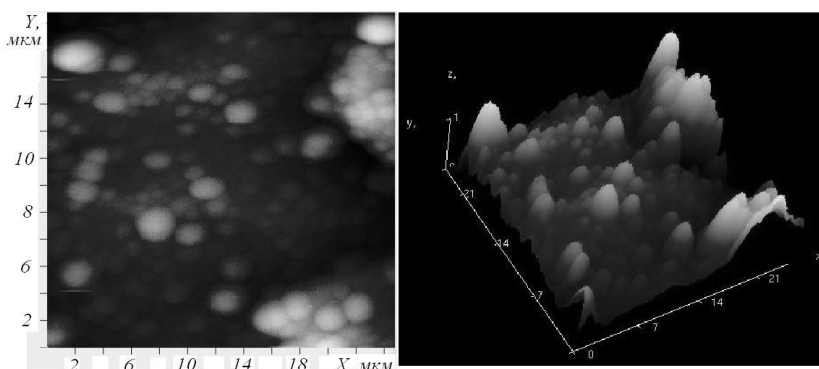


Рис. 3. Изображение поверхности пленки CdS образца № 3, полученное методом атомно-силовой микроскопии

Из АСМ-изображений видно, что для всех образцов тонкие пленки CdS имеют поликристаллическую структуру. Поверхность пленок состоит из зерен круглой формы. Зерна равномерно покрывают поверхность подложки. Для образцов № 1 и 2 зерна вытянуты преимущественно в одном направлении. Для образца № 3 зерна имеют почти правильную круглую форму. Из рисунков 1–3 также видно, что размер зерен для разных образцов существенно различается.

С целью исследования распределения размеров зерен по поверхности образца была произведена обработка полученных АСМ-изображений (рис. 1–3) с помощью программы Image Analysis. В результате были построены гистограммы распределения размеров зерен по поверхности образцов в плоскости X–Y (рис. 4–6).

Полученные гистограммы представляют собой результат наложения функций распределения зерен, имеющих различные размеры. Для зерен характерно нормальное (гауссово) распределение по поверхности. С целью опреде-

ления размеров зерен проводилась аппроксимация полученных гистограмм функцией нормального распределения:

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \exp\left[\frac{-1}{2\sigma^2} \cdot (x - d)^2\right],$$

где x – поверхностная координата, d – диаметр зерна, σ – дисперсия размеров зерен [1]. Результаты аппроксимации представлены на рисунках 4–6 и в таблице 1. Наиболее вероятный размер зерна определялся по положению главного максимума гистограммы распределения.

Наименьшее значение наиболее вероятного размера зерен (56 ± 8 нм) имеют пленки CdS, изготовленные при $T = 20$ °С (образец № 1). Более мелкие зерна сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator зафиксировать не может, так как их размеры меньше его латеральной разрешающей способности. Важно отметить, что для образца № 1 (рис. 4) наблюдается тенденция расширения гистограммы распределения в сторону увеличения размеров зерна. Из всех исследованных образцов для этого образца характерен наименьший разброс размеров зерен по поверхности ($56\text{--}93$ нм). Значение дисперсии размеров зерен в пределах каждого статистического ансамбля для образца № 1 также минимально по сравнению с образцами № 2 и 3 и составляет $5\text{--}8$ нм.

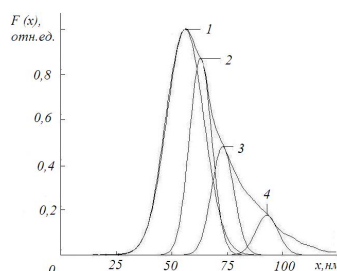


Рис. 4. Гистограмма распределения размеров зерен по поверхности в плоскости X–Y для образца № 1

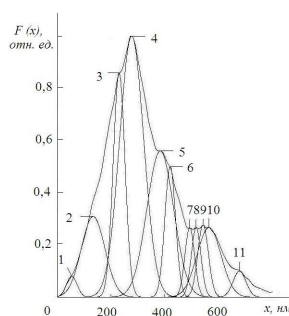


Рис. 5. Гистограмма распределения размеров зерен по поверхности в плоскости X–Y для образца № 2

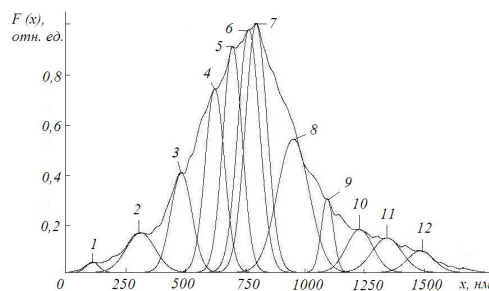


Рис. 6. Гистограмма распределения размеров зерен по поверхности в плоскости X–Y для образца № 3

Таблица 1

Результаты аппроксимации гистограмм распределения размеров зерен по поверхности образцов

Образец № 1			Образец № 2			Образец № 3		
№	d , нм	σ , нм	№	d , нм	σ , нм	№	d , нм	σ , нм
1	56	8	1	53	20	1	111	26
2	63	5	2	133	44	2	312	60
3	73	5	3	230	22	3	482	44
4	93	5	4	277	45	4	622	40
			5	384	50	5	696	40
			6	421	20	6	764	45
			7	494	18	7	795	45
			8	518	18	8	950	67
			9	544	20	9	1092	25
			10	566	45	10	1227	55
			11	680	24	11	1341	62
						12	1482	55

Пленки CdS, сформированные при $T = 90^\circ\text{C}$ (образец № 2), имеют более высокое значение наиболее вероятного размера зерна (277 ± 45 нм). Из рисунка 5 видно, что для данного образца распределение размеров зерен по поверхности существенно несимметрично. Наблюдается более значительный сдвиг функции распределения относительно наиболее вероятного размера в сторону увеличения размеров зерен ($\Delta d = 403$ нм) по сравнению со сдвигом в сторону меньших размеров ($\Delta d = 224$ нм).

Гистограмма распределения размеров зерен для пленок CdS, сформированных на поверхности кремния при $T = 90^\circ\text{C}$ (образец № 3), практически симметрична относительно значения наиболее вероятного размера зерна (795 ± 45 нм) (рис. 6). Относительно наиболее вероятного размера зерен сдвиг в сторону увеличения размеров составляет $\Delta d = 687$ нм, в сторону уменьшения – $\Delta d = 684$ нм.

Образец № 3 имеет максимальное значение наиболее вероятного размера зерна из всех исследованных образцов. Образец № 3 также имеет наибольший разброс размеров зерен по поверхности.

Полученные экспериментальные результаты объясняют особенности механизмов формирования твердой фазы CdS на поверхности подложек при гидрoхимическом осаждении пленок.

Как известно, образование пленки CdS на поверхности подложки начинается с процесса образования зародышей и их роста до критических размеров. Критические размеры зависят от соотношения энергий образования нового объема и новой поверхности твердой фазы [7].

Эпитаксиальный ориентированный рост кристаллов CdS наблюдается только при сходстве параметров решетки материала подложки и осаждаемых на нее микрокристаллов [7].

При неориентированной кристаллизации в случае осаждения CdS на стекле зародыши начинают образовываться на различных дефектах. Точечные дефекты имеют дальнее действие на частицы CdS на расстоянии до 60 нм [7]. Осаждение пленки CdS, особенно на аморфных подложках, происходит в результате адгезии коллоидных частиц. На начальных стадиях роста пленки CdS образуются отдельные «островки», далее происходит образование сетки и непрерывного слоя. После образования сплошного слоя происходит адсорбция более крупных частиц CdS [7].

Таким образом, при гидрoхимическом осаждении реализуется агрегационный механизм [3] роста пленок CdS, заключающийся в адсорбции более крупных частиц поверхностью растущей пленки.

Рост пленок сопровождается рекристаллизацией, в результате которой формируется наиболее стабильная ориентация частиц CdS, а между подложкой и пленкой образуется переходная область. Причинами образования переходной области являются напряжения и дефекты поверхности, кинетические и термодинамические условия роста [7].

Наблюдаемый для образцов № 1 и 2 значительный сдвиг функции распределения относительно наиболее вероятного размера зерен в сторону их увеличения может быть объяснен агрегационным механизмом роста пленок CdS. Наблюдаемое снижение содержания зерен CdS с размерами, превышающими наиболее вероятное значение, объясняется уменьшением скорости роста пленки. Замедление и прекращение роста пленки можно объяснить тем, что требование пересыщения реакционного раствора по отношению к растущей пленке перестает выполняться, так как снижается концентрация тиоамидов и ионов металла либо понижается показатель pH [7].

Наблюдаемое более высокое значение наиболее вероятного размера зерен CdS и более высокий разброс размеров зерен при повышении температуры процесса осаждения пленок с 20 °С (образец № 1) до 90 °С (образец № 2) может быть объяснено следующим образом. Коллоидная фаза является неустойчивой и вследствие сотрясений реакционной смеси происходит коагуляция. На начальной стадии реакции идет накопление коллоидной фазы, далее происходит коагуляция и уменьшение концентрации коллоидной фазы в растворе, в результате рост пленки замедляется [7]. При более высоких температурах повышается ин-

тенсивность конвективных потоков внутри реакционной среды. Это приводит к повышению скорости роста пленки и увеличению размеров зерен.

При изготовлении образца № 3 использовалась монокристаллическая кремниевая подложка с текстурированной поверхностью. При изготовлении ФЭП важным требованием является снижение отражательной способности фронтальной поверхности. С этой целью производится травление кремниевой подложки в 20-процентном водном растворе гидроксида калия. При этом поверхность пластины не является зеркально гладкой вследствие образования многочисленных V-образных дефектов травления [2].

По сравнению со стеклянными подложками, использованными при изготовлении образцов № 1 и 2, поверхность текстурированной кремниевой пластины содержит больше собственных дефектов.

Наличие кристаллической поверхности в случае применения кремниевой подложки способствует росту кристаллов CdS при малых пересыщениях реакционной среды и спонтанной кристаллизации при больших пересыщениях. На поверхности текстурированной кремниевой подложки скорость кристаллизации CdS повышается вследствие явления адсорбции. Также возможен рост кристаллов CdS за счет механизмов коалесценции и образования конгломератов [7] (агрегационный механизм [3]). Увеличение степени пересыщения способствует образованию конгломератов с большим числом отдельных кристаллов, что приводит к увеличению скорости кристаллизации и образованию большого количества дефектов [7]. Это объясняет формирование пленки CdS с более крупными зернами и большим разбросом размеров на поверхности текстурированной монокристаллической кремниевой подложки (образец № 3) по сравнению с пленками, полученными на стеклянных подложках (образцы № 1 и 2).

Таким образом, полученные в данной работе экспериментальные результаты, подтверждают вывод об агрегационном механизме роста пленок CdS при гидрохимическом осаждении [3; 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джонсон, Н.Л. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных [Текст] : пер. с англ. / Н.Л. Джонсон, Ф.С. Лион. – М. : Мир, 1980. – 610 с.
2. Курносов, А.И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных схем [Текст] / А.И. Курносов, В.В. Юдин. – М. : Высшая школа, 1986. – 368 с.
3. Маскаева, Л.Н. Состав и субмикронная структура тонких пленок пересыщенных твердых растворов $Zn_xPb_{1-x}S$ [Текст] / Л.Н. Маскаева [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – Вып. 11. – С. 39–45.
4. Сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator [Текст] : руководство пользователя / ЗАО «Нанотехнология – МДТ». – М., 2006. – 135 с.
5. Трегулов, В.В. Исследование фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии на основе гетероструктуры CdS/Si(p) [Текст] // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 16. – № 4. – С. 892–896.

6. Чопра, К. Тонкопленочные солнечные элементы [Текст] : пер. с англ. / К. Чопра, С. Дас. – М. : Мир, 1986. – 435 с.

7. Юсупов, Р.А. Синтез металлосульфидных имплантантов в водных растворах [Текст] / Р.А. Юсупов, О.В. Михайлов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5. – № 1. – С. 22–43.

V.V. Tregulov, V.A. Stepanov, G.N. Skoptsova

**INVESTIGATION BY ATOMIC – FORCE MICROSCOPY SURFACE
OF THIN FILMS OF CDS MANUFACTURED
BY HYDROCHEMICAL DEPOSITION**

Presents the results surface studies of thin films of CdS by atomic force microscopy, manufactured by hydrochemical deposition. By the results of scanning builded histograms of size distribution of grains on the surface in the plane X–Y. Experimental results support the conclusion of the aggregation growth mechanism of CdS films with hydrochemical deposition.

atomic-force microscopy, heterostructure, histogram, the surface, scanning probe microscopy, cadmium sulphide, thin films, a photoelectric converter, the distribution function.