УДК 621.383.51

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, поликристаллические и аморфные полупроводниковые пленки. Неидеальные гетеропереходы содержат достаточно большое количество дефектов вблизи границы раздела контактирующих полупроводников, что приводит к существенному влиянию генерационно-рекомбинационных процессов на механизмы переноса носителей заряда и к ухудшению характеристик гетероструктурных ФЭП. Таким образом, возникает задача оптимизации технологии изготовления неидеальных гетероструктур. Для ее решения требуется комплексное исследование структурных, оптических и электрофизических характеристик гетероструктур.

В данной работе приведены результаты исследования структуры поверхности пленок *CdS*, на примере изготовленных нами методом гидрохимического осаждения, технология которого достаточно подробно описана в работе [5], трех образцов:

1) тонкая пленка *CdS* на поверхности стекла, температура процесса осаждения 20 ºС;

2) тонкая пленка *CdS* на поверхности стекла, температура процесса осаждения 90 ºС;

3) тонкая пленка *CdS* на поверхности кремниевой монокристаллической пластины, температура процесса осаждения 90 ºС.

Образцы 1 и 2 были изготовлены с целью исследования возможностей создания тонкопленочных гетероструктурных ФЭП без использования кремния, что позволило 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 $см^2$. Для обоих образцов пленка *CdS* имела хорошую адгезию к поверхности стеклянной подложки.

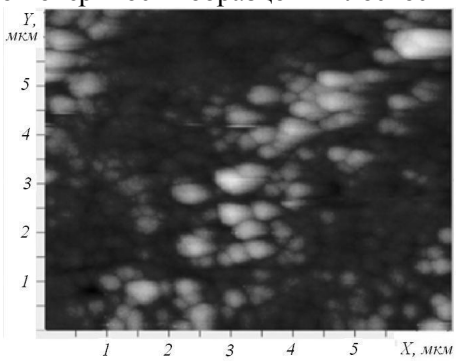
Образец 3 представлял собой гетероструктуру *CdS/Si(p)*, предназначенную для применения в качестве ФЭП. Пленки с хорошей адгезией к поверхности кремниевой подложки формировались при температуре не менее 90 ºС. Толщина пленки *CdS* составляла 2,5 *мкм*.

Исследование поверхности пленок *CdS* проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме на зондовом сканирующем микроскопе NanoEducator, латеральное разрешение которого составляет 50 *нм* [4], что во многих случаях является недостаточным. В то же время из литературы (например, [6]) следует, что пленки *CdS*, изготовленные при низких температурах методом химического осаждения из раствора, состоят из зерен размером порядка 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 1–3, полученные в контактном режиме АСМ, показаны соответственно на рисунках 1–3.

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, 2 зерна вытянуты преимущественно в одном направлении, для образца 3 они имеют почти правильную круглую форму, причем, как видно из рисунков 1–3, размеры зерен для разных образцов существенно различаются.

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



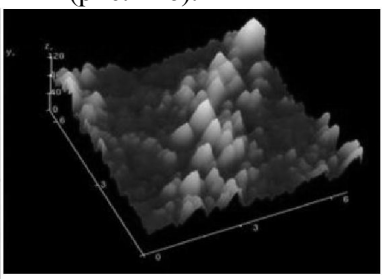


Рис. 1. Изображение поверхности пленки *CdS* образца 1, полученное в режиме атомно-силовой микроскопии

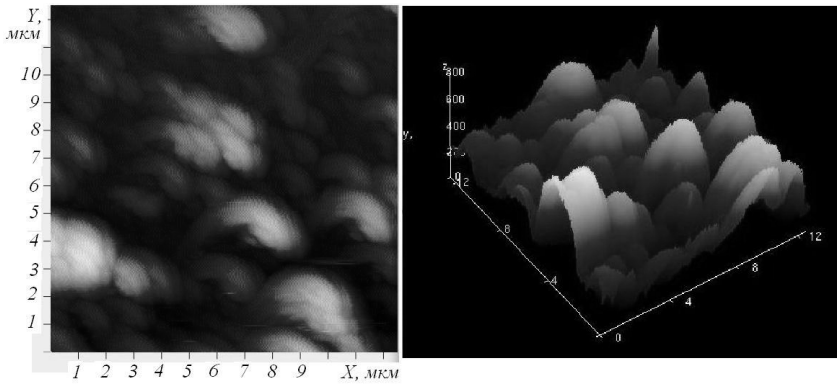


Рис. 2. Изображение поверхности пленки *CdS* образца 2, полученное в режиме атомно-силовой микроскопии

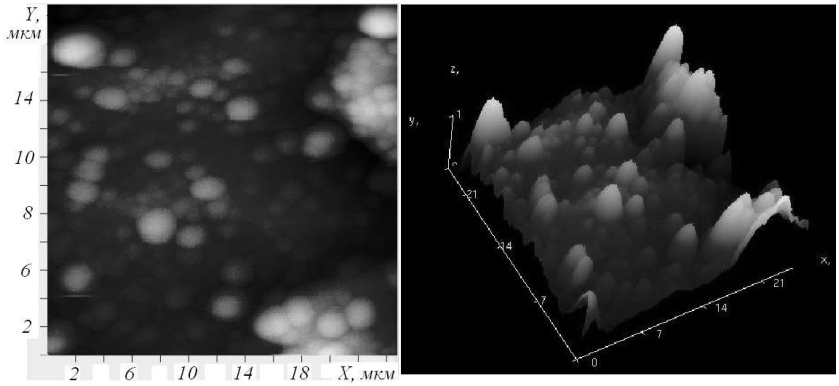


Рис. 3. Изображение поверхности пленки *CdS* образца 3, полученное в режиме атомно-силовой микроскопии

Полученные гистограммы представляют собой результат наложения функций распределения зерен, имеющих различные размеры. Для зерен характерно нормальное (гауссово) распределение по поверхности. С целью определения 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 ºС (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. Для этого образца характерен наименьший разброс размеров зерен по поверхности (56–93 *нм*) из всех исследованных образцов. Дисперсия размеров зерен в пределах каждого статистического ансамбля минимальна по сравнению с образцами 2 и 3 и составляет 5–8 *нм*.

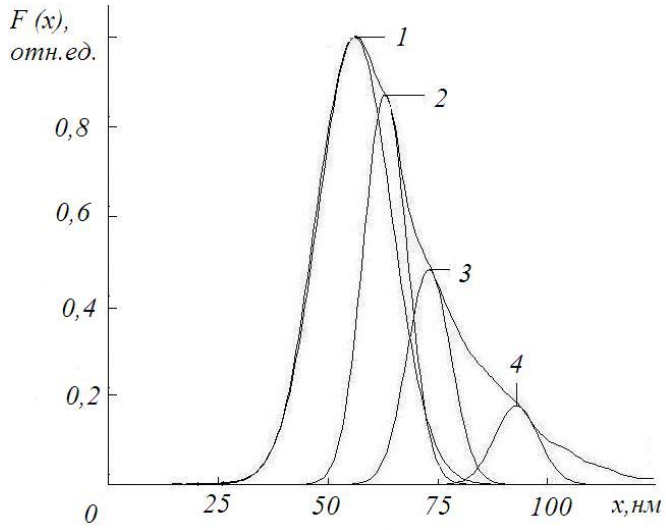


Рис. 4. Гистограмма распределения размеров зерен по поверхности в плоскости *X–Y* для образца 1

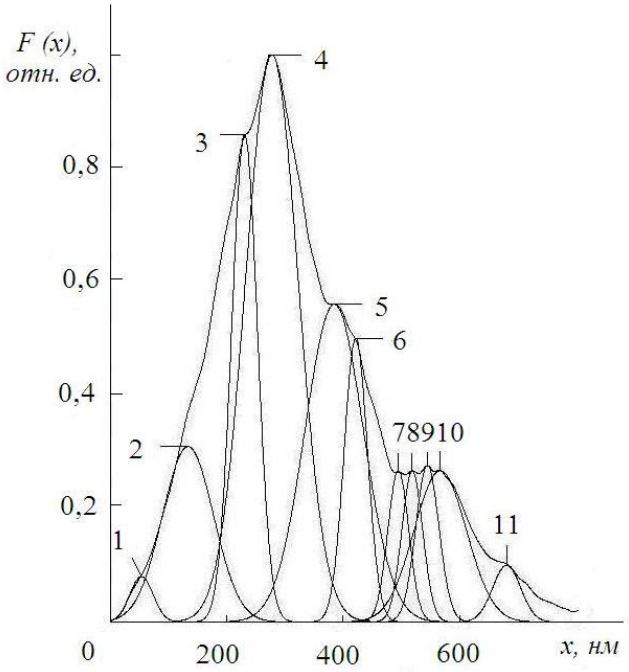


Рис. 5. Гистограмма распределения размеров зерен по поверхности в плоскости *X–Y* для образца 2

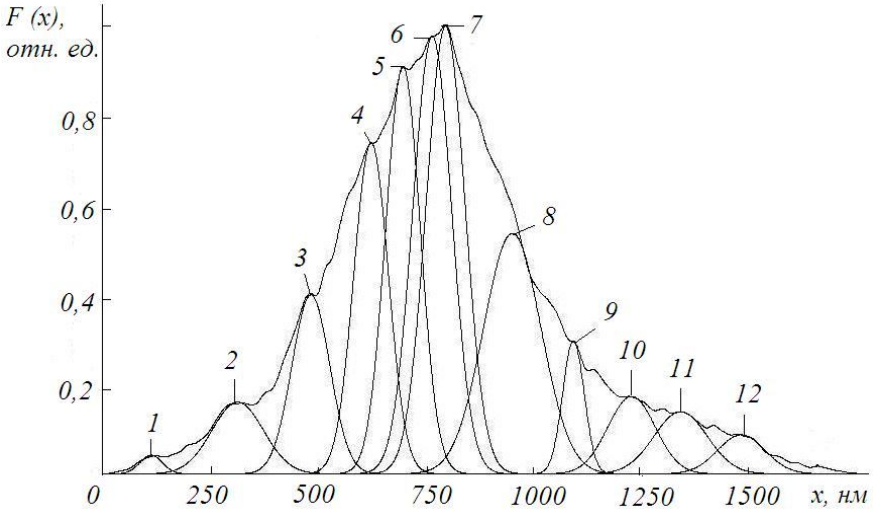


Рис. 6. Гистограмма распределения размеров зерен по поверхности в плоскости *X–Y* для образца 3

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 ºС (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 (Δd = 403 *нм*) по сравнению со сдвигом в сторону меньших размеров (Δd = 224 *нм*).

Гистограмма распределения размеров зерен для пленок *CdS*, сформированных на поверхности кремния при T = 90 ºС (образец 3), практически симметрична относительно значения наиболее вероятного размера зерна (795 ± 45 *нм*) (рис. 6), при этом сдвиг в сторону увеличения размеров зерен составляет Δd = = 687 *нм*, а в сторону уменьшения – Δd = 684 *нм*.

Образец 3 имеет максимальное значение наиболее вероятного размера зерна из всех исследованных образцов и наибольший разброс размеров зерен по поверхности.

Полученные экспериментальные результаты объясняют особенности механизмов формирования твердой фазы *CdS* на поверхности подложек при гидрохимическом 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 дальнодействие 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 гидрохимическом 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 объясняется 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 ºС (образец 1) до 90 ºС (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, затем происходит коагуляция и уменьшение концентрации коллоидной фазы в растворе, в результате рост пленки замедляется [7]. При более высоких температурах повышается интенсивность 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 гидрооксида 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. Возможен также 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 и 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. Руководство пользователя. М. : Нанотехнология – МДТ, 2006, 135 с.

5. Трегулов, В.В. Исследование фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии на основе гетероструктуры CdS/Si(p) [Текст] // Вестник Тамбовского гос. техн. ун-та. – 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 имплантатов в водных растворах [Текст] / Р.А. Юсупов, О.В. Михайлов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 22–43.