

УДК 539.261:549.321:539.232

**ОБРАЗОВАНИЕ НАНОПЛЕНКИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ CdS
НА ПРЕКУРСОРНОМ СЛОЕ Cd(OH)₂/SiO₂**© 2010 А.С. Ворох^{1*}, Н.С. Кожевникова¹, А.А. Ремпель^{1,2}, А. Магерль²¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург²Lehrstuhl für Kristallographie und Struktur Physik, Staudstr. 3, Universität Erlangen-Nürnberg 91058

Статья поступила 8 апреля 2009 г.

С доработки — 11 февраля 2010 г.

Сплошные тонкие наноструктурированные пленки сульфида кадмия CdS, полученные методом химического осаждения из водных растворов, прочно соединяются с подложкой, благодаря образованию в системе гидроксида кадмия Cd(OH)₂. Методами рентгеновской рефлектометрии и дифракции под скользящим лучом установлено, что в начальный момент времени осаждения на поверхности кремниевой или стеклянной подложки образуется сплошной слой Cd(OH)₂/SiO₂. Данный слой формируется путем адсорбции кислородсодержащей поверхностью подложки атомных слоев кристаллической пленки Cd(OH)₂ толщиной 1—3 нм. При сульфидизации такого кадмийсодержащего слоя подложки образуется поверхностный "зародышевый" слой CdS/Cd(OH)₂/SiO₂, благодаря которому обеспечивается рост, сплошность и прочное соединение с подложкой наноструктурированной пленки CdS неупорядоченной структуры. В соответствии с полученными экспериментальными данными подтверждена и уточнена "гидроокисная схема" осаждения пленок, а также установлены этапы формирования нанопленки CdS.

Ключевые слова: сульфид кадмия, химическое осаждение, наноструктурированные пленки.

Благодаря уникальным оптоэлектронным свойствам наноструктурированного сульфида кадмия [1, 2], тонкие пленки CdS являются перспективным материалом в качестве "оконного слоя" солнечных батарей CIGSSe [3, 4]. Наиболее простым способом получения наноструктурированных пленок CdS является метод химического осаждения из водных растворов. В 60—70-е гг. Г.А. Китаевым и соавторами установлено, что формирование пленок CdS при использовании в качестве сульфидизатора диамида тиоугольной кислоты (NH₂)₂CS происходит путем гетерогенной автокаталитической реакции [5—8], причем реакция идет через предварительное образование гидроксида металла. Данная "гидроокисная схема" осаждения пленок CdS представлена Фромент и Линкот в работе [9] в следующем виде:



где пов-ть — поверхность, на которой формируется пленка сульфида кадмия; Cd(OH)_{2,адс} — гидроксид кадмия, адсорбированный на подложке; C* — промежуточное соединение.

Необходимо отметить, что схема содержит два неопределенных параметра — Cd(OH)_{2,адс} и C*. В данной работе осуществлена попытка уточнить эти параметры "гидроокисной схемы" осаждения пленок CdS и тем самым однозначно установить роль гидроксидной фазы в осаждении тонких пленок сульфида кадмия.

* E-mail: vorokh@ihim.uran.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Концентрационные области существования твердофазных CdS и Cd(OH)₂. Путем анализа ионных равновесий в водных растворах были определены концентрационные области существования твердофазных CdS и Cd(OH)₂ в зависимости от природы и концентрации лиганда (комплексующего агента), а также величины pH при постоянной температуре в системе "растворимая соль кадмия—комплексующий агент—щелочь—вода". Минимальные равновесные концентрации $C_{Cd(p-p)/Cd(OH)_2}$ и $C_{Cd(p-p)/CdS}$ растворенных форм кадмия, при которых начинается осаждение гидроксида и сульфида в системе Cd²⁺—NH₃—OH[−]—H₂O, рассчитаны по уравнениям:

$$pC_{Cd(p-p)/Cd(OH)_2}(pH, pC_{NH_3}) = pK_{sp, Cd(OH)_2} - p\alpha_{Cd^{2+}} - 2pK_w + 2pH, \quad (1)$$

$$pC_{Cd(p-p)/CdS}(pH, pC_{NH_3}) = pK_{sp, CdS} - p\alpha_{Cd^{2+}} - p\alpha_{S^{2-}} - pC_{H_2S}, \quad (2)$$

где $pX \equiv -\lg X$. $K_{sp, CdS}$, $K_{sp, Cd(OH)_2}$ — произведения растворимости CdS и Cd(OH)₂; K_w — ионное произведение воды; $\alpha_{Cd^{2+}}$ — относительная концентрация свободных ионов кадмия, определяемая с учетом констант образования комплексных ионов Cd(OH)_{*n*}^{2−*n*} и Cd(NH₃)_{*n*}²⁺ при $T = 298$ К [10]. Подробный вывод уравнений (1) и (2) приведен в [11]. Определение концентрационных областей термодинамической устойчивости CdS и Cd(OH)₂ позволяет прогнозировать условия образования CdS и Cd(OH)₂.

Осаждение CdS вне области устойчивости гидроксида кадмия проводили при температуре 21° С из водного раствора состава, моль/л: [CdCl₂] = 0,005, [Трилон Б] = 0,025, [NaOH] = 1, [(NH₂)₂CS] = 0,025. При данных условиях образуется стабильный в течение суток коллоидный раствор наночастиц CdS. Визуально можно наблюдать формирование тонкой пленки сульфида на подложке, но при механическом воздействии такая пленка разрушается и переходит в раствор в виде порошка. Таким образом, если предварительно не происходит образования Cd(OH)₂ и его взаимодействия с кремниевой подложкой, то отсутствуют адгезионные силы, удерживающие пленку CdS на подложке.

Осаждение Cd(OH)₂ (без осаждения CdS) проводили при температуре 21° С в отсутствие сульфидизатора (NH₂)₂CS и при концентрации [CdCl₂] = 0,0005, [NaOH] = 0,074 и [NH₃] = 1,50 моль/л. Изначально малая концентрация соли кадмия не приводит к мгновенному образованию крупных частиц Cd(OH)₂ и осаждению их на подложку, т.е. подложка в этом случае свободна от крупных частиц гидроксидного порошка. Образцы пленок Cd(OH)₂ 1—3 были получены при времени осаждения 30, 45 и 60 мин соответственно. Изначально малая концентрация соли кадмия, во-первых, не приводит к мгновенному образованию крупных частиц Cd(OH)₂ и осаждению их на подложку. Во-вторых, при столь малой концентрации толщина осажденной пленки Cd(OH)₂ соразмерна толщине поверхностного слоя SiO₂, что позволяет исследовать эти пленки совместно методом рефлектометрии и оценить их взаимодействие.

Осаждение пленок сульфида кадмия в области совместной термодинамической устойчивости CdS и Cd(OH)₂ проводили из водного раствора состава, моль/л: [CdCl₂] = 0,005, [NH₃] = 0,025, [NaOH] = 0,074, [(NH₂)₂CS] = 0,025. Пленки 4—6 осаждали при температуре 52° С, пленки 7—10 — при 21° С. Образцы 4—10 получены при времени осаждения 2, 3, 5, 15, 30, 45 и 1020 мин соответственно. При большом времени осаждения в растворе устанавливается термодинамическое равновесие. Однако важно отметить, что пребывание подложки с осажденной пленкой CdS в растворе более суток значительно снижает прочность соединения пленки CdS с подложкой и, как правило, приводит к ее разрушению так же, как при осаждении пленок CdS вне области устойчивости гидроксида кадмия. По сравнению с предыдущей серией пленок (образцы 1—3) исходные концентрации кадмия десятикратно увеличены для образования пленок толщиной более 10 нм, что позволило исследовать их кристаллическую структуру методом дифракции под скользящим лучом.

Рефлектометрия. Спектры рефлектометрии на дифрактометре Philips X'Pert снимали в диапазоне углов 2θ от 0 до 10° с шагом 0,01°, на малых углах использовали медный аттенюа-

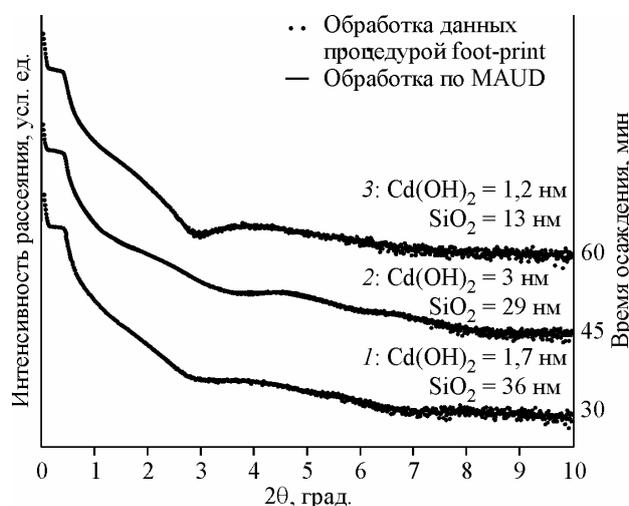
тор. Спектры обрабатывали с помощью процедуры foot-print для учета конечных размеров образца, интерпретацию данных проводили посредством программного обеспечения MAUD 2.046 (2006, L. Lutteroti, Университет Тренто, Беркли, Национальная Лаборатория Лос-Аламос). Метод рефлектометрии применяется для исследования пленок толщиной до 10 нм и низкой шероховатостью. В данной работе этот метод оказался применим только к серии пленок $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (образцы 1—3). Для более толстых пленок CdS (образцы 4—10) использовали метод дифракции под скользящим лучом (grazing incidence diffraction — GID).

Дифракция под скользящим лучом. Кристаллическую структуру пленок сульфида кадмия изучали на дифрактометре Philips X'Pert методом рентгеновской дифракции под скользящим лучом. Образцы пленок снимали под углом падения рентгеновских лучей $\omega = 0,25^\circ$. Монокристаллические кремниевые подложки были получены путем среза "miscut". В этом случае вкладом подложки в дифракционную картину является только широкий диффузный пик слабой интенсивности на $2\theta = 28,4^\circ$ от рефлекса 111. Для измерений подложку с пленкой располагали в камере дифрактометра горизонтально и таким образом, чтобы рентгеновскую съемку проводить с нижней стороны подложки. Это позволяет устранить влияние порошкового осадка, который образуется при синтезе сверху подложки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ данных рефлектометрии образцов 1—3 однозначно свидетельствует о наличии сплошной тонкой пленки гидроксида кадмия на кислородсодержащем слое поверхности кремниевой подложки (рис. 1). При анализе данных использовали модель многослойной гетероструктуры, состоящей из слоев осажденной пленки $\text{Cd}(\text{OH})_2$, поверхностного кислородсодержащего слоя подложки, а также самой подложки монокристаллического кремния. Поверхностный слой подложки рассматривали в виде смеси кристаллического и аморфного диоксида кремния SiO_2 и кристаллического оксида кремния SiO . И поскольку основные физические характеристики SiO_2 и SiO , измеряемые в методе рефлектометрии (плотность ρ , волновой вектор полного отражения q_c , коэффициент поглощения β), близки по значениям, то под кислородсодержащим слоем поверхности подложки мы будем понимать более стабильную фазу SiO_2 .

Толщина осажденной пленки $\text{Cd}(\text{OH})_2$ согласно данным рефлектометрии составляет от 1 до 3 нм, зависимость толщины от времени синтеза не прослеживается. Толщина кислородсодержащего слоя подложки SiO_2 на монокристаллическом Si с увеличением времени осаждения сокращается с 36 до 13 нм. Шероховатость пленки $\text{Cd}(\text{OH})_2$ образцов 1—3 составила 6,8, 6,2 и 5,3 усл. ед., шероховатость слоя подложки SiO_2 образцов 1—3 — 3,5, 2,7 и 2,1 усл. ед. при времени осаждения 30, 45 и 60 мин соответственно. Итак, со временем осаждения шероховатость пленки гидроксида кадмия и слоя оксида кремния становится меньше, при этом толщина слоя подложки SiO_2 сокращается. "Сглаживание" пленки $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и слоя SiO_2 происходит за



счет адсорбции ряда атомных слоев кадмийсодержащей пленки поверхностными слоями SiO_2 . Поскольку толщина пленки $\text{Cd}(\text{OH})_2$ составляет 1—3 нм, т.е. число атомных слоев порядка десяти, то можно говорить о формировании единого слоя $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ на поверхности кремниевой подложки.

Рентгенограммы, снятые методом GID от серии пленок CdS 4—10, представлены на

Рис. 1. Экспериментальные спектры рефлектометрии пленок 1, 2, 3, полученных при осаждении $\text{Cd}(\text{OH})_2$ на кремниевую подложку через 30, 45 и 60 мин соответственно

Рис. 2. Рентгенограммы GID (дифракция под скользящим лучом) от серии тонких пленок 4–10. Пленки 4–6 получены при температуре 52 °С, пленки 7–10 — при 21 °С. Все рентгенограммы сняты с нижней стороны подложки. Вверху обозначены положения пиков от средней решетки неупорядоченной структуры нано-CdS с пр. гр. $P\bar{3}m1$ и гексагональной структуры Cd(OH)₂ с пр. гр. $P\bar{3}m1$

рис. 2. Среди рефлексов рентгенограмм имеются три широких пика на углах ~27, 44 и 52°, которые соответствуют неупорядоченной плотноупакованной структуре нанокристаллического сульфида кадмия со средней решеткой пр. гр. $P\bar{6}mm$ [14, 15]. Один сравнительно узкий рефлекс малой интенсивности на 19° принадлежит кристаллической фазе Cd(OH)₂ с пр. гр. $P\bar{3}m1$.

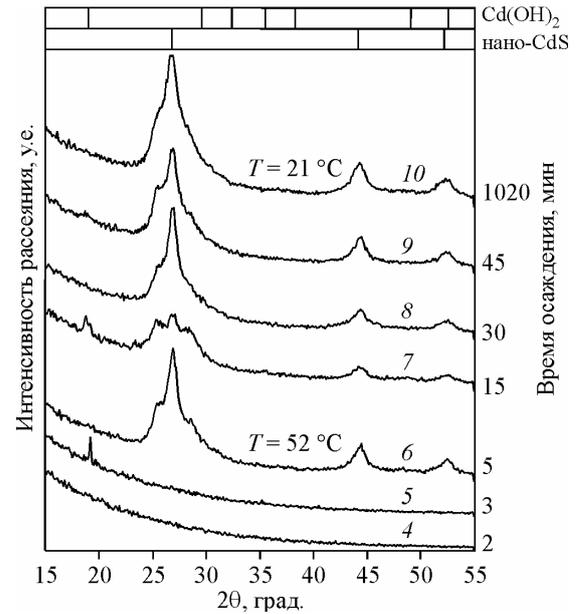
При осаждении пленок при 52 °С в течение 2 мин от начала синтеза кристаллических веществ на подложке не обнаруживается (см. рис. 2). На 3 минуте с начала осаждения на дифрактограмме возникает пик 001 от гексагональной структуры гидроксида кадмия, остальные пики отсутствуют, что говорит о преимущественной ориентации тонкой гидроксидной пленки в кристаллографическом направлении [001], т.е. рост пленки происходит путем наложения плотноупакованных атомных слоев Cd(OH)₂ параллельно поверхности подложки. Образование сульфида кадмия начинается с 5 минуты осаждения, что связано с индукционным периодом гидролиза тиомочевинны N₂H₄CS, при этом вклад гидроксидной фазы в рентгенограмму для пленки 6 отсутствует. Однако для пленок, синтезированных при более низкой температуре (21 °С), сосуществование на подложке двух кристаллических фаз — сульфида и гидроксида кадмия — можно наблюдать вплоть до 15 минут.

Как видно из рис. 2, с увеличением времени синтеза рефлекс от пленки Cd(OH)₂ исчезают и обнаруживаются рефлекс от пленки CdS, причем интегральная интенсивность пиков CdS увеличивается, при этом сами пики становятся уже, что свидетельствует об увеличении содержания сульфидной фазы с одновременным ростом областей когерентного рассеяния неупорядоченной структуры CdS. Сравнительный расчет по формуле Дебая [14, 15] показал, что при увеличении времени синтеза от 15 до 1020 мин размер наночастиц CdS увеличивается от 3 до 7 нм.

Исчезновение рефлексов от пленки Cd(OH)₂ может быть вызвано следующими причинами. При покрытии подложки сплошной пленкой CdS рентгеновский "скользящий" луч не может проникнуть до глубины расположения тонкой гидроксидной пленки. Кроме того, формирование слоя Cd(OH)₂/SiO₂ значительно снижает вклад гидроксидной фазы в дифракционную картину. С другой стороны, в процессе роста пленки CdS возможна конверсия верхнего слоя гидроксидной фазы в фазу сульфида [12, 13]. На начальном этапе осаждения такая конверсия приводит к образованию "зародышевого" промежуточного слоя CdS/Cd(OH)₂/SiO₂, который прочно соединен адгезионными силами с подложкой посредством гидроксида и на котором идет дальнейшее формирование пленки CdS. Как видно из дифрактограмм (см. рис. 2) серий пленок 4–6 и 7–10, полученных при различных температурах, время формирования слоя CdS/Cd(OH)₂/SiO₂ можно сократить путем повышения температуры синтеза.

ВЫВОДЫ

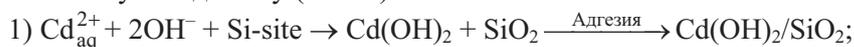
Совместный анализ данных дифракции под скользящим лучом и данных рефлектометрии свидетельствуют, что при осаждении пленки CdS в условиях термодинамической устойчивости гидроксида кадмия в системе на первых минутах осаждения на кремниевой подложке формируется тонкая монокристаллическая пленка Cd(OH)₂ толщиной 1–3 нм с пр. гр. $P\bar{3}m1$. След-



ствии постепенной адсорбции кислородсодержащей поверхностью подложки атомных слоев гидроксидной пленки происходит формирование единого слоя $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$, что соответствует фазе $\text{Cd}(\text{OH})_{2,\text{адс}}$ в "гидроокисной схеме" образования пленки.

По окончании инкубационного периода гидролиза $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ сульфидизируется поверхность слоя подложки $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ и образуется прекурсорный слой, обозначенный как C^* в "гидроокисной схеме". Поскольку дифракционные исследования пленок свидетельствуют о наличии только двух кристаллических фаз CdS и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, то C^* не является особой кристаллической фазой, а представляет промежуточный слой типа $\text{CdS}/\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$. Благодаря первоначальной адгезии нижних атомных слоев гидроксида кадмия в кислородсодержащую пленку подложки и частичной сульфидизации его же верхних слоев, обеспечивается рост и прочное соединение пленки CdS с подложкой. Дальнейшая сульфидизация такого слоя приводит к полной конверсии гидроксида в сульфид, что ведет к разрушению адгезионных сил и разрушению пленки CdS .

Таким образом, применение двух дифракционных методов: рефлектометрии и дифракции под скользящим лучом — позволило уточнить "гидроокисный" механизм образования пленки сульфида кадмия при химическом осаждении из водного раствора тиомочевины на кремниевую или стеклянную подложку (Si-site):



Уточненная "гидроокисная схема", экспериментально проверенная в данной работе, показывает, что гидроксид кадмия является необходимым промежуточным слоем для осаждения тонких наноструктурированных пленок сульфида кадмия на неактивированной (не подвергнутой предварительной обработке) подложке кремния или стекла, что необходимо для получения качественных солнечных батарей и новых пленочных гетероструктур.

Работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00111а, проектом Президиума РАН по программе № 27 (09-П23-2001) и совместным проектом УрО РАН—СО РАН (09-С3-1014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter H. // Acta Mater. – 2000. – 48, N 1. – P. 1.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000.
3. Bär M. Neuartige Cd – freie Fensterstruktur für Chalkopyrit – Dünnschichtsolarzellen. – Dissertation Doktor der Ingenieurwissenschaften, Hahn – Meitner Institut Berlin, 2004. – D 83.
4. Bär M., Weinhardt L., Heske C. et al. // Solar Energy Mater. & Solar Cells. – 2006. – 90, N 18-19. – P. 3151.
5. Китаев Г.А., Урицкая А.А., Мокрушин С.Г. // Журн. физ. химии. – 1965. – 39, № 8. – С. 2065.
6. Китаев Г.А., Мокрушин С.Г., Урицкая А.А. // Коллоид. журн. – 1965. – 27, № 1. – С. 51
7. Урицкая А.А., Китаев Г.А., Мокрушин С.Г. // Коллоид. журн. – 1965. – 27, № 5. – С. 767.
8. Бетенеков Н.Д., Медведев В.П., Китаев Г.А. // Журн. радиохимии. – 1978. – 20, № 3. – С. 431.
9. Froment M., Lincot D. // Electrochem. Acta. 1995. – 40, N 10. – P. 1293.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989.
11. Кожевникова Н.С., Урицкая А.А., Ворох А.С., Ремпель А.А. // Журн. общ. химии. – 2008. – 78, № 4. – С. 568.
12. Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Урицкая А.А., Magerl A. // Журн. физ. химии. – 2008. – 82, № 7. – С. 1282.
13. Ворох А.С., Кожевникова Н.С. // Докл. АН. – 2008. – 419, № 1. – С. 58.
14. Ворох А.С., Ремпель А.А. // Физика твердого тела. – 2007. – 49, № 1. – С. 148.
15. Ворох А.С., Ремпель А.А. // Докл. АН. – 2007. – 413, № 6. – С. 743.