В.В. Трегулов

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР CDS/SI(P), ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ CDS

Приведены результаты исследования химических, структурных и электрофизических характеристик пленок CdS, а также гетероструктур CdS/Si(p), изготовленных с помощью технологии гидрохимического осаждения сульфида кадмия из водных растворов. Рассмотрена возможность применения этих гетероструктур в качестве фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

вольт-амперная характеристика, вольт-фарадная характеристика, гетероструктура, кремний, контактная разность потенциалов, сульфид кадмия, фотоэлектрический преобразователь, электронная Оже-спектроскопия.

Сульфид кадмия (CdS) в настоящее время широко используется в микроэлектронике. В частности, важной областью его применения являются фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) солнечной энергии. Тонкие пленки CdSприменяются в ФЭП в качестве абсорбирующего и буферного слоев. Для формирования слоев CdS используется достаточно большое число методов: молекулярно-лучевая эпитаксия, осаждение из металл-органических соединений в паровой фазе, сублимация в закрытом объеме, пиролиз аэрозолей, электрохимическое осаждение, осаждение в химической ванне из водных растворов (гидрохимическое осаждение) [7; 9]. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных исследованию CdS, задача оптимизации технологии его изготовления и изучения характеристик гетероструктур, остается актуальной.

В работе представлены результаты исследования тонких пленок CdS, изготовленных с помощью технологии гидрохимического осаждения, а также гетероструктур CdS/Si(p) (сульфид кадмия на кремнии р-типа проводимости). Как отмечается в работах [7] и [9], главным достоинством метода гидрохимического осаждения является простота реализации. Рост пленок CdS проходит в равновесных условиях, что позволяет снизить концентрацию дефектов по сравнению с широко применяемым методом пиролиза аэрозолей [7]. Кроме того, метод гидрохимического осаждения позволяет получать достаточно качественные поликристаллические пленки на подложках с большой площадью поверхности [9]. Эта особенность гидрохимической технологии важна для организации массового производства Φ ЭП.

Исследуемые в данной работе пленки CdS формировались на поверхности подложек осаждением из водного раствора, содержащего хлорид кадмия $CdCl_2$ с концентрацией 0,44 M и тиомочевину N_2H_4CS с концентрацией 0,22 M. Для

образования ионных комплексов использовался концентрированный водный раствор аммиака *NH₄OH*. Хлорид кадмия является источником ионов кадмия, тиомочевина – источником ионов серы для образования соединения *CdS*.

Процесс образования соединения CdS при гидрохимическом осаждении можно представить следующим образом. Образование ионов серы S^{2^-} происходит в результате диссоциации тиомочевины, которая протекает в два этапа [9]:

$$N_2H_4CS + OH^- \leftrightarrow SH^- + CN_2H_2 + H_2O, \tag{1}$$

$$SH^- + OH^- \leftrightarrow S^{2-} + H_2O$$
. (2)

Реакции (1) и (2) происходят с участием ионов *OH*⁻, источником которых служит концентрированный водный раствор аммиака *NH*₄*OH* [9]:

$$NH_{4}OH \leftrightarrow NH_{4}^{+} + OH^{-}$$
 (3)

Далее происходит взаимодействие концентрированного водного раствора аммиака с *CdCl*₂ [9]:

$$CdCl_2 + NH_4OH \rightarrow \left[Cd(NH_3)_4\right]Cl_2 + 4H_2O.$$
(4)

В результате реакции (4) возникает сложное соединение $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$, которое при диссоциации дает комплексный ион $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. Соединение *CdS* образуется за счет химического взаимодействия комплексного иона, содержащего кадмий, возникающего в ходе реакции (4) и ионов серы, возникающих в ходе реакции (1) и (2). В работе [9] эта реакция описана уравнением

$$\left[Cd\left(NH_{3}\right)_{4}\right]^{2+} + S^{2-} \leftrightarrow CdS + 4NH_{3}.$$
(5)

Соотношение между основными компонентами $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ и N_2H_4CS поддерживалось равным 1:1 (по объему). Далее в раствор погружались предварительно подготовленные подложки. Рост пленок *CdS* на подложках проводился в течение 20 минут при температуре 90 °C. Показатель pH в ходе процесса роста пленок поддерживался равным 11.

В качестве подложек для формирования гетероструктуры использовался монокристаллический кремний р-типа проводимости с удельным сопротивлением 1 $Om \cdot cm$. Такой кремний обычно используется в солнечной энергетике. Для исследования оптических спектров пропускания одновременно производился рост пленок CdS на плоскопараллельных стеклянных пластинах.

Проводилось также легирование пленок CdS индием в процессе роста за счет добавления в реакционную среду водного раствора хлорида индия $InCl_3$ с концентрацией 0,44 M. Рост легированных пленок проходил при температуре 90 °С в течение 20 минут. Содержание индия в пленке CdS регулировалось изменением соотношения $CdCl_2/InCl_3$. Согласно работе [5], легирование In позволяет эффективно управлять электрофизическими характеристиками CdS.

Был изготовлен один образец гетероструктуры CdS/Si(p) с нелегированной пленкой CdS (образец 1) и четыре образца с легированными индием пленками CdS с различными значениями соотношения $CdCl_2/InCl_3$ (образцы 2–5). Даль-

нейшее увеличение доли *InCl*₃ приводило к ухудшению адгезии пленки к подложке.

После осаждения пленок на поверхности подложек проводилось травление образцов в 10-процентном водном растворе *HCl* в течение 20 секунд для удаления аморфной фазы *CdS*. Затем образцы промывались дистиллированной водой и высушивались.

Пленки *CdS* для всех образцов имели проводимость *n*-типа и толщину, равную 2,5 *мкм*.

Химический состав пленок *CdS* исследовался методом электронной Ожеспектроскопии. Характер Оже-спектров поверхности пленок *CdS* для всех образцов был идентичен, за исключением интенсивности спектральных линий вследствие различия концентрации химических элементов, входящих в состав пленки. Типичный Оже-спектр, полученный в результате исследования образцов 1–4, представлен на рисунке 1.



Рис. 1. Оже-спектр пленки *CdS*

Примесь *In* зарегистрирована в спектрах образцов 3 и 4. Спектральная линия *In* для этих образцов в увеличенном виде показана на рисунке 2. Следует отметить, что для образца 2 концентрация *In* была ниже предела чувствительности Оже-спектрометра. Таким образом, примесь *In* в пленке *CdS* обнаруживается при соотношении $CdCl_2/InCl_3$, равном 1:0,5.



Рис. 2. Фрагмент Оже-спектра, содержащий линию In (образцы 3 и 4)

На основе полученных Оже-спектров были рассчитаны атомные концентрации химических элементов *S*, *Cd*, *Cl*, *C*, *O*, *In*, входящих в состав пленки *CdS* (табл. 1).

Таблица 1

Номер	Соотношение	Атомная концентрация, %							
образца	CdCl ₂ /InCl ₃	S	Cd	Cl	С	0	In		
1	1:0	45,9	26,5	16,6	9,7	1,3	_		
2	1:0,3	46,4	27,4	6,3	18,8	1,4	_		
3	1:0,5	36,4	25,8	11,9	20,6	ЧТО	0,5		
4	1:0,7	60,8	24,6	2,1	11,6	0,9	0,5		

Атомные концентрации химических элементов, входящих в состав пленок *CdS*

Из таблицы 1 видно, что все образцы имеют избыточную концентрацию серы по отношению к кадмию. Согласно работе [5] для CdS должна наблюдаться обратная ситуация: наличие вакансий серы и избыток кадмия. Именно этим обусловлен *n*-тип проводимости CdS [5]. Наблюдаемую ситуацию можно объяснить тем, что метод электронной Оже-спектроскопии фиксирует химический состав пленки и не дает ответа на вопрос, какая доля примеси является электрически активной. Так как полученные пленки CdS на всех образцах имеют *n*-тип проводимости, то можно считать, что не вся наблюдаемая примесь серы является электрически активной. Избыток серы может быть обусловлен наличием в пленке CdS промежуточных продуктов реакции, которые не были удалены в ходе травления и отмывки образцов.

Концентрация In не изменяется с ростом доли $InCl_3$ в соотношении $CdCl_2/InCl_3$ в диапазоне значений 1:0,5–1:0,7.

Важно отметить, что все образцы содержат достаточно большую концентрацию примеси хлора, который может создавать электрически активные дефекты с глубокими уровнями в запрещенной зоне CdS. Источником хлора являются исходные компоненты $CdCl_2$ и $InCl_3$, используемые при синтезе пленки CdS.

Источником углерода могут быть промежуточные соединения, возникающие при диссоциации тиомочевины N_2H_4CS в ходе реакции (1). Наиболее вероятным источником кислорода может быть соединение *CdO*, возникающее за счет окисления кадмия кислородом, содержащимся в реакционном объеме.

Исследование распределения концентрации примесей по глубине показало, что в объеме пленок CdS содержание углерода и кислорода снижается вдвое, концентрации остальных примесей существенно не изменяются. Отсюда следует, что другим источником углерода и кислорода является поверхностная адсорбция, протекающая после изготовления образцов при их сушке при повышенной температуре (80 °C), а также при длительном хранении на воздухе.

Структурные исследования выращенных пленок *CdS* проводились на рентгеновском дифрактометре с излучением $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54$ Å). Дифрактограмма пленок *CdS*, не содержащих примесь *In* (рис. 3), содержит 4 пика, которые, как следует из работы [8], характерны для гексагональной фазы *CdS*.



Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма для CdS без примеси In

Дифрактограмма пленок *CdS*, легированных *In* (рис. 4), содержит 7 пиков. Согласно работе [8], пики 1, 2, 5, 6 характерны для *CdS*, пик 3 соответствует соединению *CdO* (111) [8]. Пик 4, согласно работе [10], характерен для соединения In_2S_3 (411), пик 7 соответствует соединению *CdIn*₂S₄ (533).



Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма для CdS с примесью In

Таким образом, при легировании индием пленка *CdS* может содержать включения сульфида индия и тройного соединения *CdIn₂S₄*.

Для пленок *CdS*, выращенных на плоскопараллельных стеклянных пластинах, измерялись оптические спектры пропускания. На основе полученных данных построены графики спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения в области фундаментального поглощения в координатах $\alpha^2 = f(hv)$ (рис. 5).



Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения

Экстраполяция кривых $\alpha^2 \rightarrow 0$ позволила определить ширину запрещенной зоны E_g : для пленок CdS, выращенных без примеси, $In E_g = 2,48 \ _3B$; для пленок CdS, легированных индием, $E_g = 2,40 \ _3B$ (кривая CdS:In на рисунке 5). Спектры коэффициента оптического поглощения для пленок CdS в координатах $\ln(\alpha) = f(\ln(hv - E_g))$ вблизи области фундаментального поглощения аппроксимируются отрезками прямых с коэффициентом наклона 1/2. Следовательно, для пленок CdS, содержащих и не содержащих примесь индия, фундаментальное поглощение определяется прямыми межзонными переходами.

Отклонение полученного значения E_g для пленки *CdS*, не содержащей примесь *In*, от 2,42 э*B* – традиционной величины для этого полупроводника [1], можно объяснить отклонением от стехиометрии, возникающим во время роста. В то же время пленки CdS, легированные *In*, имеют E_g более близкое к «табличному» значению, что свидетельствует о снижении влияния структурных дефектов при легировании индием.

Для исследования электрофизических характеристик гетероструктур CdS/Si(p) формирование омических контактов к кремниевой подложке и пленке CdS производилось посредством пайки индия с последующей формовкой электрическим импульсом.

Исследование прямых вольт-амперных характеристик гетероструктур CdS/Si(p), измеренных при температуре 300 К, показало, что они могут быть представлены зависимостью

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right),\tag{6}$$

где I_0 – ток насыщения, q – заряд электрона, V – напряжение, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, n – показатель идеальности [1].

Результаты исследования электрофизических свойств гетероструктур *CdS/Si(p)* представлены в таблице 2.

Таблица 2

Номер	Соотношение	и	V, R	J_{K3} ,	U_{XX} ,	FF	hv _{KB} ,
образца	CdCl ₂ /InCl ₃	п	<i>v_d</i> , <i>D</i>	мА/см²	мВ		эВ
1	1:0,0	2,5	0,66	2,21	295	0,31	2,57
2	1:0,3	2,0	0,67	1,06	295	0,25	2,58
3	1:0,5	2,0	0,73	1,73	310	0,28	2,61
4	1:0,7	2,0	0,98	1,31	350	0,28	2,63
5	1:1,0	2,0	1,00	1,60	356	0,30	2,65

Результаты исследования электрофизических характеристик гетероструктур *CdS/Si(p)*

Для образца 1 величина показателя идеальности составила 2,5, для остальных образцов n = 2,0 (табл. 2). Это говорит о том, что токи, протекающие через гетеропереход, определяются главным образом процессами генерации и рекомбинации носителей в области пространственного заряда.

Для определения контактной разности потенциалов гетероперехода *CdS/Si(p)* проводилось измерение высокочастотных вольт-фарадных характеристик при температуре 300 *K*. Частота синусоидального измерительного сигнала составляла 1 *МГц*, амплитуда – 25 *мВ*. Для всех образцов зависимость $C^{-2} = f(V)$ имела вид прямой линии в диапазоне обратных напряжений смещения от 0 до 2 *B*. Обратному смещению гетероперехода *CdS/Si(p)* соответствует приложение положительного полюса источника постоянного напряжения смещения к *CdS* и отрицательного полюса – к кремнию. Экстраполяция зависимости $C^{-2}(V) \rightarrow 0$ позволила определить величину полной контактной разности потенциалов *V_d* гетероструктуры. Полная контактных разностей потенциалов полупроводников, составляна в виде суммы контактных разностей потенциалов полупроводников, составляето суммы контактных разностей потенциалов полупроводников.



Рис. 6. Зонная диаграмма гетероструктуры *CdS/Si(p)* в равновесном состоянии [6]

Измеренные значения V_d приведены в таблице 2, откуда видно, что с ростом доли $InCl_3$ в соотношении $CdCl_2/InCl_3$ полная контактная разность потенциалов увеличивается, причем заметный рост V_d наблюдается при соотношении $CdCl_2/InCl_3$, равном 1:0,5.

Как уже отмечалось, для всех образцов зависимость $C^{-2} = f(V)$ имела вид прямой линии в диапазоне обратных напряжений смещения от 0 до 2 *B*. Следовательно, в указанном диапазоне напряжений смещения гетеропереход *CdS/Si(p)* можно считать резким и концентрация донорной примеси в слое *CdS*, толщина которого соответствует ширине ОПЗ при указанном обратном напряжении смещения, постоянна. При более высоких напряжениях обратного смещения зависимость $C^{-2} = f(V)$ отклоняется от прямой. Это свидетельствует о наличии градиента концентрации донорной примеси в глубине слоя *CdS*. Концентрация акцепторной примеси в кремниевой подложке постоянна и составляет 2,0·10¹⁶ см⁻³. На основе анализа вольт-фарадной характеристики гетероперехода CdS/Si(p), измеренной в диапазоне обратных напряжений смещения от 0 до 5 *B*, был построен профиль распределения концентрации донорной примеси в слое CdS (рис. 7).



Рис. 7. Профиль распределения концентрации донорной примеси в слое *CdS* гетероструктуры *CdS/Si(p)*

Значение предельного напряжения обратного смещения при измерении вольтфарадной характеристики выбрано ниже напряжения пробоя гетероперехода.

Примерно до расстояния 0,17 *мкм* в глубь пленки *CdS* концентрация донорной примеси остается постоянной (рис. 7), что соответствует линейному участку зависимости $C^{-2} = f(V)$. На расстоянии более 0,17 *мкм* от гетерограницы концентрация донорной примеси в слое *CdS* начинает возрастать по закону, близкому к линейному (рис. 7), при этом зависимость $C^{-2} = f(V)$ отклоняется от линейной. Такой вид профиля распределения концентрации донорной примеси наблюдался во всех образцах гетероструктур *CdS/Si(p)*, изготовленных методом гидрохимического осаждения из водных растворов.

Для исследования эффективности применения гетероструктур CdS/Si(p)в качестве ФЭП измерялось напряжение холостого хода U_{xx} , плотность тока короткого замыкания J_{κ_3} и коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики *FF*. Освещение фронтальной поверхности ФЭП (со стороны пленки *CdS*) при проведении указанных измерений соответствовало стандартному режиму AM 1,5 [1]. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что величина U_{xx} существенно возрастает при легировании пленки CdS индием. Заметный рост U_{xx} начинается при соотношении

 $CdCl_2/InCl_3$, равном 1:0,5. Это можно объяснить повышением величины V_d гетероперехода CdS/Si(p).

В то же время величина J_{κ_3} у гетероструктур со слоями *CdS*, легированными индием, значительно ниже, чем у образца 1 (табл. 2). Возможно это связано с влиянием поверхностных состояний на гетерогранице *CdS/Si(p)*, а также дефектов с глубокими энергетическими уровнями в области пространственного заряда гетероперехода. Вероятно, введение примеси индия способствует росту концентрации таких дефектов.

Коэффициент *FF* имеет наибольшие значения для образцов 1 и 5 (табл. 2). Для остальных образцов величина *FF* несколько ниже. Обычно для повышения величины *FF* производят оптимизацию геометрии токосъемных омических контактов на фронтальной поверхности ФЭП, а также используют прозрачные токопроводящие оконные слои на основе *SnO*₂ или *ITO* [5]. За счет этих мер реально достижимые значения *FF* для ФЭП с применением пленок *CdS* составляют 0,41– 0,66 [4]. При изготовлении ФЭП, исследованных в данной работе, подобные меры не применялись, так как основной задачей было изучение гетероперехода *CdS/Si(p)*, поэтому значения коэффициента *FF* получились достаточно низкими.

Для всех образцов измерялись спектры фоточувствительности в виде зависимости фотоэдс гетероструктуры CdS/Si(p) от энергии квантов (рис. 8). Спектры измерялись при освещении гетероструктур со стороны CdS.



Рис. 8. Спектр фоточувствительности гетероструктур CdS/Si(p)

Как видно из рисунка 8, в длинноволновой области эффективность преобразования гетероструктур определяется поглощением квантов света в кремнии. Здесь для всех образцов величина hv составляет 1,11–1,12 эB, что соответствует ширине запрещенной зоны кремния. В коротковолновой области для всех образцов спад фотоэдс менее резкий и определяется поглощением в слое CdS. Величины энергии коротковолнового спада (hv_{KB}) спектральной зависимости фотоэдс для всех образцов представлены в таблице 2.

Значения hv_{KB} возрастают с увеличением доли $InCl_3$ в соотношении $CdCl_2/InCl_3$ (табл. 2), причем заметный рост hv_{KB} наблюдается при соотношении $CdCl_2/InCl_3$, равном 1:0,5. Для всех гетероструктур фоточувствительность сохраняется на высоком уровне в достаточно широком диапазоне энергии квантов, что свидетельствует о достаточно низкой концентрации дефектов вблизи гетероперехода CdS/Si(p). Особенно это заметно для образца 1, у которого область медленного изменения фотоэдс лежит в пределах 1,2–2,2 эВ (рис. 8).

Таким образом, гетероструктуры CdS/Si(p), изготовленные методом гидрохимического осаждения слоев CdS на поверхности кремния, могут применяться в качестве ФЭП для солнечной энергетики. Применение технологии гидрохимического осаждения полупроводниковых пленок позволит существенно снизить себестоимость ФЭП, что положительно скажется на их конкурентоспособности. Вместе с тем, как было показано в данной работе, технология гидрохимического осаждения позволяет получать достаточно качественные поликристаллические пленки CdS с приемлемыми электрофизическими характеристиками. Достоинством данной технологии является также возможность легирования полупроводниковой пленки непосредственно в процессе ее выращивания. Легирование индием слоев CdS позволяет повысить напряжение холостого хода гетероструктур за счет увеличения контактной разности потенциалов, в результате появляется возможность управления характеристиками Φ ЭП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зи, С. М. Физика полупроводниковых приборов [Текст] : в 2 т. – Т. 2. – М. : Мир, 1984. – 456 с.

2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ [Текст] : учеб. пособие / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М. : КолосС, 2006. – 480 с.

3. Фаренбух, А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент [Текст] : пер. с англ. / А. Фаренбух, Р. Бьюб. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.

4. Хрипунов, Г.С. Гибкие солнечные элементы ITO/CdS/CdTe/Cu/Au с высокой удельной мощностью [Текст] / Г.С. Хрипунов, Б.Т. Бойко // ФИП. – 2004. – Т. 2. – № 1–2. – С. 69–73.

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

6. Шарма, Б.Л. Полупроводниковые гетеропереходы [Текст] : пер. с англ. / Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. – М. : Сов. радио, 1979. – 232 с.

7. Fangyang, L. Characterization of chemical Bath deposited CdS thin films at different deposition temperature [Text] / L. Fangyang, L. Yanging, L. Jun // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 493. – № 1–2. – P. 305–308.

8. Mahdavi, S.M. Optical and structural properties of cupper dopped CdS thin films Prepared by pulsed laser deposition [Text] / S.M. Mahdavi, A. Irajizad, A. Azarian, R.M. Tilaki // Scientia Iranica.– 2008.–Vol. 15, № 3.– P. 360–365.

9. Mahdi, M.A. Structural and optical properties of chemical deposition CdS thin films [Text] / M.A. Mahdi, S.J. Kasem, J.J. Hassen, A.A. Swadi // Int. J. Nanoelectronics and Materials. -2009. $-N_{\odot} 2$. -P. 163–172.

10. Patil, L.A. Studies on $CdIn_2O_4$ derived from $CdIn_2S_4$ prepared by flux method [Text] / L.A. Patil, M.D. Mahanubhav // Bull. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 30, No 2. – P. 141–146.

V.V. Tregulov

CDS/SI(P) HETEROJUNCTION STRUCTURES OBTAINED BY HYDROCHEMICAL DEPOSITION OF CDS

The article presents the results of the investigation of chemical, structural and electrophysical properties of CdS films, as well as of CdS/Si(p) heterojunction structures obtained by hydrochemical deposition of cadmium sulfide from aqueous solutions. The paper considers a possibility of using these heterojunction structures as a source of photovoltaic solar energy.

Volt-ampere characteristics, capacitance-voltage characteristics, heterojunction structure, silicon, contact potential difference, cadmium sulfide, photoelectric converter, Auger electron spectroscopy.