

06;07;12

Электрохимический синтез тонких пленок CdS

© Г.А. Ильчук, В.О. Украинец, Ю.В. Рудь, О.И. Кунтый,
Н.А. Украинец, Б.А. Лукиянец, Р.Ю. Петрусь

Национальный университет „Львівська політехніка“, Львов, Украина

E-mail: gilchuk@polynet.lviv.ua

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 15 января 2004 г.

Рассматривается возможность синтеза тонких пленок сульфида кадмия на металлической подложке чистого кадмия методом электрохимии и реализации фоточувствительных поверхностно-барьерных структур на их основе. Развит процесс электрохимического осаждения тонких пленок CdS на металлических подложках, который может быть использован в технологии создания тонкопленочных фотопреобразователей больших площадей.

Создание высококачественных пленок различных полупроводниковых материалов, в частности пленок CdS, CdTe, гетеропереходов на их основе, является одной из главных задач современной полупроводниковой электроники и в том числе солнечной фотоэнергетики [1,2]. При этом поиск сопровождается использованием различных технологических подходов при их получении (газофазного осаждения, электроосаждения на нанопористых пленках, химического осаждения и др.) [2–5].

В данной работе исследуется возможность синтеза тонких пленок сульфида кадмия (CdS) методом электрохимии на металлической подложке чистого кадмия и представлены результаты первых исследований таких пленок с использованием поверхностно-барьерных структур (ПБС), созданных на их основе.

Преимущество электрохимического метода получения полупроводниковых пленок состоит в том, что он в принципе позволяет решить проблему получения фотопреобразователей энергии Солнца больших площадей и ввиду использования для синтеза комнатных температур снизить степень отклонения соединения от стехиометрии. К тому же этот метод и более экономичен.

Поверхностно-барьерные структуры использованы как быстрый и удобный способ решения триединой задачи: 1) получения физической информации, 2) идентификации полученных электрохимическим методом пленок полупроводникового соединения и 3) проверки возможности реализации фотопреобразователей. В качестве подложек для электрохимического формирования пленок CdS из соображений стандартизации условий получения использованы электроды из металлического кадмия цилиндрической формы ($d = 5 \text{ mm}$), запрессованные во второпластовую гильзу. Применялись две технологии подготовки поверхности торца кадмиевого цилиндра-электрода перед экспозицией в электролите: а) с использованием только механической полировки на абразивном порошке АСМ-0.7 (образцы А-типа); б) технология обработки, при которой механическая полировка дополнялась травлением в бромметаноловом растворе для снятия слоя нарушенной структуры на поверхности электрода (образцы В-типа). Сульфидные пленки формировали в потенциостатическом режиме (напряжение $\varphi = 1 \text{ V}$) в электролите из одномолярного (1М) водного раствора Na_2S в интервале рабочих температур $T = 303 - 323 \text{ K}$ в течение $\sim 30 - 60 \text{ min}$. Использован потенциостат ПИ-50-1.1 со стандартной термостатированной электрохимической ячейкой, кадмиевым вспомогательным электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения. После электролиза образцы промывались последовательно дистиллированной водой, этанолом и сушились на воздухе. В случае использования кадмиевого электрода, в процессе подготовки рабочей поверхности которого использовано травление, визуально наблюдалась блочная структура торца с размерами однородных областей ($d \cong 4 - 6 \text{ mm}$) различной ориентации. Такая же структура просматривалась и после осаждения пленки. В результате проведения электрохимического процесса электроды Cd покрывались пленкой желтого цвета, характерного для соединения CdS. При этом в случае образцов А-типа покрытие визуально имело высокую степень однородности по площади и толщине, а в случае образцов В-типа существенно проявлялась блочность при более высоком качестве пленки в пределах таких областей.

Для идентификации вещества пленки электрооптическим методом создавались поверхностно-барьерные структуры типа барьеров Шоттки нанесением на верхнюю поверхность таких пленок металлических слоев ($d \cong 0.1 \text{ mm}$) серебра (Ag) или индия (In). Осаждение чистых металлов Ag и In осуществлено методом термического напыления в вакууме ($\cong 10^{-4} \text{ mm Hg}$) на постростовую поверхность пленок без

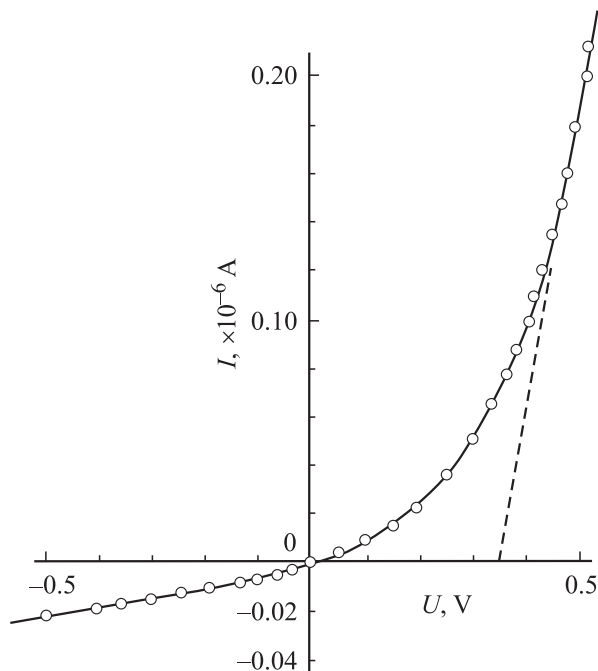


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика поверхностно-барьерной структуры Ag/CdS/Cd при $T = 300$ К (образец № 2ПТ, пропускное направление соответствует положительной полярности напряжения внешнего смещения на барьерном слое).

какой-либо их обработки. Площадь барьерных контактов составляла $\sim 2 \times 2$ мм.

Измерения темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных структур Ag(In)/CdS/Cd А-типа показывают, что выпрямление в них отсутствует. В таких структурах ВАХ линейны, а их сопротивление при $T = 300$ К изменяется в достаточно широких пределах ($R = 1 \div 1 \cdot 10^3 \Omega$). В случае структур In/CdS/Cd и Ag/CdS/Cd В-типа наблюдалось выпрямление (рис. 1). Остаточное сопротивление таких структур, определенное из линейного участка прямой части ВАХ, составляло в различных образцах $R_0 \cong 10^4 \div 10^5 \Omega$, что существенно

выше, чем для невыпрямляющих структур типа А. Пропускное направление всегда отвечает положительной полярности внешнего смещения на барьерном контакте Ag или In. Коэффициент выпрямления, оцененный как отношение прямого тока к обратному, при $U = 0.4 \text{ V}$ в этих структурах достигает $\cong 5 \div 10$ при $T = 300 \text{ K}$. Тот факт, что в случае других структур типа А выпрямления не наблюдалось, может быть обусловлен дефектами в слое CdS и, как результат, возникновением шунтирующих каналов между барьерным контактом и кадмиевой подложкой структур.

В структурах типа В обнаружен фотовольтаический (ФВ) эффект, который доминировал при освещении выпрямляющих структур со стороны барьерных контактов (Ag или In). Знак фотонапряжения всегда соответствовал минусу на слое CdS этих структур, что согласуется с направлением выпрямления в предположении электронного типа проводимости полученных пленок CdS. Для лучших структур вольтовая фоточувствительность в области линейной зависимости фотонапряжения от интенсивности падающего излучения достигала $\cong 10^2 \text{ V/W}$ ($T = 300 \text{ K}$).

Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности $\eta(\hbar\omega)$ типичной ПБС представлена на рис. 2. Из нее следует, что полученные структуры фоточувствительны в широкой области энергий падающих фотонов, начиная с $\hbar\omega \geq 1.7 \text{ eV}$. Максимум квантовой эффективности наблюдается при $\hbar\omega^{\text{max}} \approx 2.44 \text{ eV}$ ($T = 300 \text{ K}$), что соответствует ширине запрещенной зоны объемных кристаллов CdS [6,7]. Коротковолновый спад фоточувствительности в области $\hbar\omega \approx > 2.44 \text{ eV}$ можно связывать с тем, что достигнутое на первом этапе качество границы раздела Me(In,Ag)–CdS барьерных структур еще недостаточно высокое. Одновременно это позволяет надеяться, что совершенствование технологии осаждения слоев CdS позволит повысить квантовую эффективность фотопреобразования созданных структур. Длинноволновый край фоточувствительности ПБС на слоях CdS согласуется с имеющимися данными исследований оптического и фотоактивного поглощения объемных монокристаллов CdS [7–9]. Однако следует указать, что энергетическое положение края смещено в длинноволновую область относительно длинноволнового края фоточувствительности объемных монокристаллов [3,5], а его крутизна $S \cong 11 \text{ eV}^{-1}$ на экспоненциальном участке роста фоточувствительности в диапазоне от 1.9 до 2.2 eV оказывается много ниже, чем для объемных

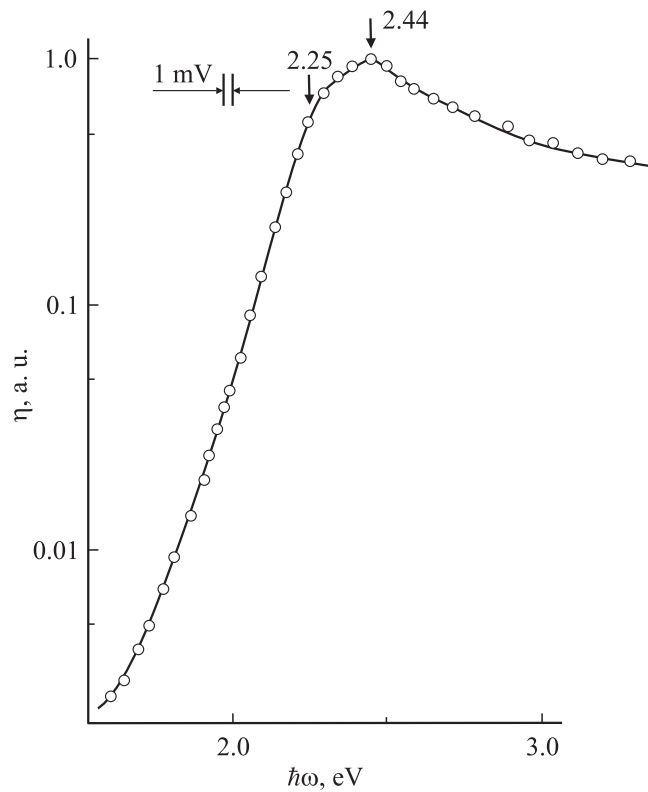


Рис. 2. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры Ag/CdS/Cd при $T = 300$ К в естественном излучении (образец № 2ПТ), освещение структуры со стороны барьерного контакта. (Стрелками у кривой обозначены энергии фотонов, отвечающие особенностям спектра).

кристаллов CdS [9]. Это обстоятельство может быть вызвано ростом концентрации заряженных центров в полученных тонких слоях CdS, что и приводит к размыванию краев свободных зон электрическими полями точечных дефектов решетки.

Таким образом, развит процесс электрохимического осаждения обладающих полупроводниковыми свойствами тонких слоев CdS из

водных растворов на металлических и других подложках и показана возможность его использования в экономической технологии создания высокоэффективных тонкопленочных фотопреобразовательных структур больших площадей.

Список литературы

- [1] *ISES Solar World Congress 2003. Solar Energy of a Sustainable Future. June 14–19, 2003. Goteborg Sweden. Abstract Book.*
- [2] *Tsuji Miwa, Aramoto Tetsuya, Ohyama Hideaki et al. // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1. 2000. V. 39. N 7A. P. 3902–3906.*
- [3] *Kouklin N., Bandyopadhyay S., Tereshin S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. N 4. P. 460–462.*
- [4] *Dhere R.G., Al-Jassim M.M., Yan Y. et al. // J. Vac. Sci. and Technol. A. 2000. V. 18. N 4. Pt. 2. P. 1604–1608.*
- [5] *Vigil O., Zelaja-Angel O., Rodrigues Y. // Semicond. Sci. and Technol. 2000. V. 15. N 3. P. 259–262.*
- [6] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / Под ред. А.В. Новоселовой. М.: Наука, 1975.*
- [7] *Абдурахимов А.А., Рудь Ю.В. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 6. С. 959–964.*
- [8] *Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИИЛ, 1962.*
- [9] *Du Hon D. // Phys. Rev. 1958. V. 112. N 3. P. 758–792.*