

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Т. А. Ли, Н. П. Ключко

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»**61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21*

E-mail: li_tatiana@mail.ru

Неотъемлемой частью современных тонкопленочных фотопреобразователей (ФЭП) на базе диселенида меди и индия и теллурида кадмия являются слои сульфида кадмия, которые играют роль буфера между базовым слоем и прозрачным электродом. Данная работа посвящена исследованию структуры, электрических и оптических свойств электроосажденных пленок CdS. Структурный анализ проводили рентген-дифрактометрическим методом. Для определения электрических свойств использовали темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) пленок. Оптические свойства исследовали методом спектроскопии. Ил. 6. Табл. 4. Библиогр.: 12 назв.

Ключевые слова: сульфид кадмия, электрохимическое осаждение.

Метод электрохимического катодного осаждения находит широкое применение в твердотельной электронике уже длительное время. В последние десятилетия было также начато использование в технологических цепочках тонкопленочных приборов, в частности, при изготовлении ФЭП, процессов электроосаждения полупроводниковых соединений. Причина заключается в том, что данный метод отличается не только невысокой стоимостью и относительной простотой, но и успешной адаптацией к требованиям широкомасштабного производства. С другой стороны, за счет управления таким параметром процесса электроосаждения, как потенциал рабочего электрода, имеется возможность изготавливать полупроводниковые слои с заданными составом и свойствами. Например, электрохимическое осаждение пленок сульфида кадмия (CdS) признается исследователями во всем мире [1-5] одним из наиболее перспективных методов изготовления буферных слоев в составе ФЭП на базе теллурида кадмия и диселенида меди и индия. Тем не менее, структура и свойства получаемых пленок CdS изучены еще недостаточно. Известно также [6-7], что в зависимости от конфигурации ФЭП электроосаждение сульфида кадмия приходится осуществлять либо на металлические подложки (в конфигурации "substrate"), либо на слои различных электропроводных оксидов (в конфигурации "superstrate"). Логично предположить, что материал подложки может влиять на качество электроосажденных пленок CdS. Тем не менее, и эта зависимость до сих пор является малоисследованной. С целью восполнения имеющегося пробела настоящая работа посвящена изучению структуры, электрических и оптических свойств пленок сульфида кадмия, электроосажденных на различные поверхности: на металл молибден (Mo), на электропроводные оксиды индия-олова (ITO) и на оксиды олова, легированного сурьмой (SnO₂:Sb), на химически инертный материал нитрид титана (TiN).

Электроосаждение пленок сульфида кадмия осуществляли из водного электролита, содержащего 0,2M CdCl₂, 0,02M Na₂S₂O₃ и имеющего pH 2, который достигался добавлением серной кислоты (0,01 M). Электроосаждение проводили в режиме поддержания постоянного потенциала поверхности подложки с помощью потенциостата. В качестве подложек использовали стекла с нанесенными на них методом магнетронного распыления слоями молибдена или прозрачного электропроводного оксида ITO, с полученными методом парофазного химического осаждения слоями SnO₂:Sb или с осажденными методом реактивного распыления в вакууме слоями нитрида титана. Электролит не перемешивался, время осаждения составляло 15 мин. Катодные потенциалы и плотности тока приведены в табл. 1.

Таблица 1
Параметры электрохимического осаждения пленок сульфида кадмия

№ образца	Подложка	Потенциал катода, U (В)	Изменение плотности тока электроосаждения в процессе нанесения CdS, J, mA/cm ²
1	ITO	-0,65	0,5-0,3
8	SnO ₂ :Sb	-0,55	2,0-1,5
11	TiN	-0,65	1,4-0,9
12	TiN	-0,65	0,5
13	TiN	-0,70	1,7-1,9
14	Mo	-0,55	2,0-0,2

Исследования структуры образцов проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 и характеристического излучения FeK α ($\lambda = 1,93604 \text{ \AA}$). Шаг сканирования составлял 0,02 градуса, время экспозиции - 1 с.

Съемка проводилась поточечно в интервале углов 2θ 30 - 58 град., по схеме θ -2 θ с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Идентификация

фаз полученных соединений проводилась путем сопоставления экспериментальных данных с теоретическими: для сравнения с параметрами кристаллических решеток CdS кубической (сфалерит) и гексагональной (вюрцит) модификаций были использованы данные картотеки JCPDS №10-454 и №6-0314 соответственно.

Исследование электрических свойств электроосажденных слоев CdS проводилось путем обработки прямых ветвей темновых амперных характеристик (ВАХ), регистрируемых с помощью характериографа EMG-1579-102TR-4802. Расчеты электронных параметров выполнялись в соответствии с работой [8].

На рис. 1 приведена упрощенная электрическая схема характериографа вместе с подключенным к нему исследуемым образцом, использованная нами для измерения прямых ветвей темновых ВАХ.

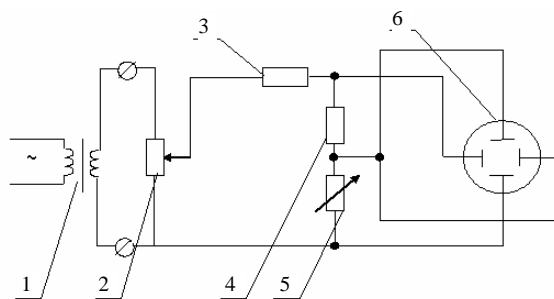


Рис. 1. Упрощенная электрическая схема характериографа EMG-1579-102TR-4802 с подключенным к нему исследуемым образцом: 1 - разделительный трансформатор; 2 - делитель напряжения; 3 - балластное сопротивление; 4 - исследуемый образец; 5 - токовый резистор; 6 - осциллограф

На рис. 2 приведено схематическое изображение образца с контактной группой для измерения темновых ВАХ пленок CdS.

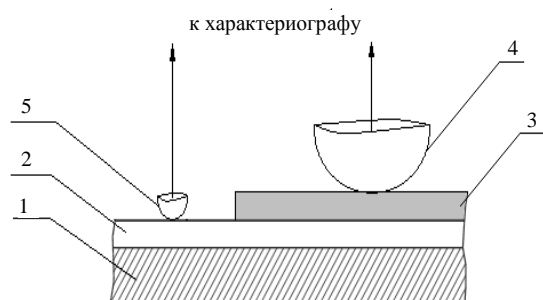


Рис. 2. Схематическое изображение образца с контактной группой для подключения к характериографу: 1 - стеклянная подложка, 2 - проводящий слой (ITO, SnO₂:Sb, TiN, Mo), 3 - слой CdS, 4, 5 - контактная группа из Mo для подключения образца к характериографу

Для измерения коэффициента оптического пропускания (T) электроосажденных пленок использовался двулучевой спектрофотометр СФ-18. В исследуемый световой канал помещали более толстую пленку CdS на подложке стекло/ITO, а в канал сравнения - такую же подложку стекло/ITO, но с более тонким слоем CdS. Спектр коэффициента оптического пропускания регистрировался в диапазоне длин волн (λ) 450-750 нм.

Экспериментальные дифрактограммы пленочных композиций CdS/ITO, CdS/TiN, CdS/SnO₂:Sb и CdS/Mo обнаружили большое сходство структуры пленок, электроосажденных на различные подложки. На всех них на фоне гало наблюдаются пики малой интенсивности, которые могут быть сформированы плоскостями (100), (002), (101), (110) CdS гексагональной модификации. Пик на угле $2\theta = 33,48^\circ$ также может быть образован плоскостью (111) CdS кубической модификации. Небольшая интенсивность этих пиков и тот факт, что на дифрактограммах регистрируются отклики подложек, обусловлены малой толщиной пленок. Пики, относящиеся к фазе CdS, являются размытыми (их ширина порядка 1°), что свидетельствует о нанокристаллической структуре сульфида кадмия. В качестве иллюстрации на рис. 3 и 4 приведены две типичные рентгеновские дифрактограммы пленок сульфида кадмия, электроосажденных на оксидную и нитридную подложки.

На дифрактограмме пленочной композиции CdS/ITO (образец №1) (рис. 3) помимо пиков подложки и гексагональной фазы CdS при угле $2\theta = 35^\circ$ хорошо различается пик, который не относится ни к сульфиду кадмия, ни к материалу подложки. Этот пик согласно данным JCPDS 5-0674 и 24-562, вероятнее всего, принадлежит одной из модификаций серы (орторомбической или моноклинной соответственно). Согласно работе [2] сера образуется в электролите в результате химической реакции диспропорционирования тиосульфата натрия, поэтому вполне вероятно, что она в качестве примеси может присутствовать в электроосажденных пленках сульфида кадмия.

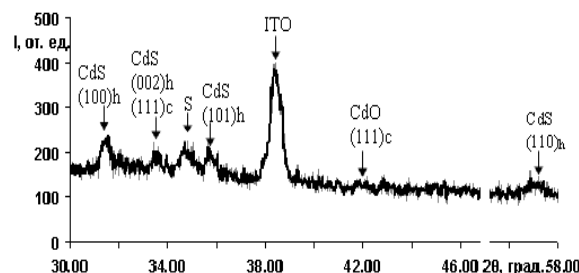


Рис. 3. Экспериментальная дифрактограмма CdS на ITO в излучении анода FeK α (образец №1)

На дифрактограмме пленочной композиции CdS/TiN (образец №12) (рис. 4) выделяется один интенсивный пик на угле $2\theta = 46,48^\circ$ и пять пиков малой интенсивности на углах $2\theta = 31,36^\circ$; $33,66^\circ$; $35,64^\circ$; $41,98^\circ$; $55,97^\circ$.

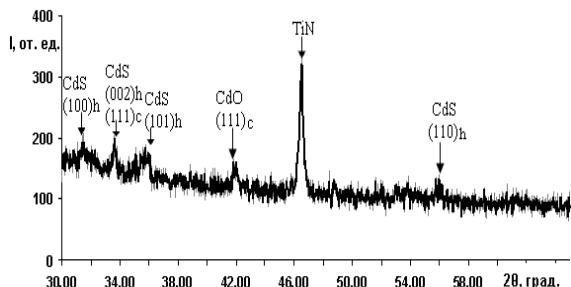


Рис. 4. Экспериментальная дифрактограмма CdS на TiN в излучении анода FeK α (образец № 12)

Интенсивный пик на углах $2\theta = 46,48^\circ$ может быть сформирован плоскостью (111) TiN. Слабый пик на угле $2\theta = 41,98^\circ$ относится к плоскости (111) оксида кадмия (JCPDS 5-640). Согласно литературным данным [9] наличие примеси фазы CdO является следствием окисления сульфида кадмия на воздухе. Остальные пики сформированы плоскостями (100), (002), (101), (110) CdS гексагональной модификации и плоскостью (111)

CdS кубической модификации. Эти пики сильно размыты, что является подтверждением нанокристаллической структуры электроосажденных пленок сульфида кадмия.

Подобным образом выглядят дифрактограммы образцов №11 и №13 (композиции CdS/TiN), а также дифрактограммы композиций CdS/SnO₂:Sb и CdS/Mo. Независимо от подложки и потенциала электроосаждения (U) в интервале $-0,55 \div -0,70$ В все пленки CdS имеют нанокристаллическую структуру гексагональной или смешанной гексагональной и кубической модификаций и содержат в больших или меньших количествах примеси серы и оксида кадмия.

В процессе исследования электрических свойств пленок CdS, электроосажденных на различные подложки, было обнаружено, что после высокотемпературного нагрева вследствие электрического пробоя в области под зондом эти пленки подвержены изменениям свойств.

В табл. 2 приведены зависимости электрических параметров исследованных образцов от типа композиции и от толщины пленок CdS до и после электрического пробоя, а в табл. 3 помещены результаты расчетов их электронных параметров.

Таблица 2

Электрические параметры электроосажденных пленок сульфида кадмия

№ образца	Тип слоистой структуры	d , мкм	Состояние образца	Тип ВАХ	R_Ω , Ом
8	э/х CdS/SnO ₂ :Sb	0,8	исходное	$I \sim U^n$ ($n=2$)	$5 \cdot 10^4$
		1,2	после электрической формовки	$I \sim U^n$ ($n=2$)	$5 \cdot 10^3$
12	э/х CdS/TiN	0,5	исходное	$I \sim \exp(\alpha U)$ ($\alpha = \text{const}$)	$1,8 \cdot 10^6$
			после электрической формовки	$I \sim U^n$ ($n=2$)	$6,7 \cdot 10^5$
14	э/х CdS/Mo	2,1	исходное	$I \sim \exp(\alpha U)$ ($\alpha = \text{const}$)	$1,5 \cdot 10^6$
			после электрической формовки	$I \sim U^n$ ($n=2$)	$7,5 \cdot 10^3$

Таблица 3

Результаты расчета электронных параметров электроосажденных пленок сульфида кадмия

№ образца	Вид распределения ловушек	$\mu_{эфф}, \frac{M^2}{B \cdot c}$	N_t, M^{-3}	$\Delta E, эВ$	$N_t(E), M^{-3} \cdot эВ^{-1}$
8	моноэнергетическое	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{21}$	-	-
	моноэнергетическое	$6 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{20}$	-	-
12	однородное	-	$6,4 \cdot 10^{21}$	0,05	$1,3 \cdot 10^{23}$
	моноэнергетическое	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{21}$	-	-
14	однородное	-	$3,8 \cdot 10^{20}$	0,04	$1 \cdot 10^{22}$
	моноэнергетическое	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{20}$	-	-

В процессе исследования электрических свойств электроосажденных слоев CdS принимались в расчет следующие их параметры: d – толщина слоя; $\mu_{\text{эфф}}$ – подвижность электронов, которая получается в результате обработки ВАХ; ΔE – диапазон энергий, в котором распределены ловушки; N_t – полная концентрация ловушек; $N_t(E)$ – количество ловушек, приходящихся на единицу энергии и в единичном объеме.

Анализ ВАХ пленок сульфида кадмия непосредственно после их электроосаждения обнаружил, что в исходном состоянии для большинства пленок были характерны высокая концентрация N_t электронных ловушек, однородно распределенных по энергиям в верхней половине запрещенной зоны с типичной для CdS шириной и низкая подвижность μ основных носителей заряда.

Согласно работе [8] однородное распределение ловушек и малая подвижность носителей являются следствием большого количества межзеренных границ и высокой дефектности кристаллической структуры.

После точечного высокотемпературного нагрева таких пленок, реализованного путем их электрической формовки (электрического пробоя), были обнаружены существенное уменьшение N_t , переход от однородного к моноэнергетическому распределению электронных ловушек, уменьшение количества и монотипность дефектов, а также увеличение $\mu_{\text{эфф}}$, что обусловлено укрупнением кристаллических зерен CdS и повышением степени их структурного совершенства.

Оптический анализ пленки сульфида кадмия на подложке ИТО (образец №1) показал, что ее максимальное значение коэффициента оптического пропускания в диапазоне длин волн $450 \leq \lambda \leq 750$ нм составляет 0,76 (рис. 5). По результатам расчетов, выполненных в соответствии с работой [10], толщина этой пленки равнялась 0,3 мк.

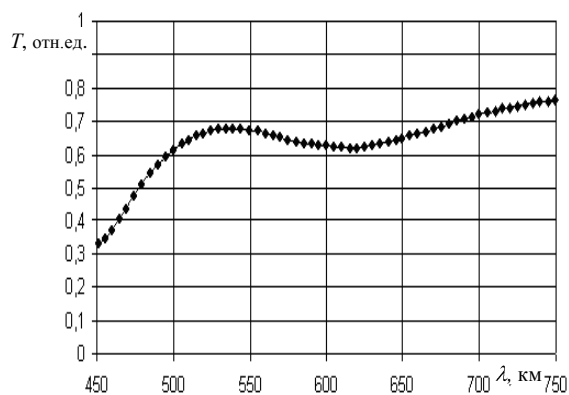


Рис. 5. Зависимость коэффициента оптического пропускания от длины волны для электроосажденной пленки CdS (образец №1)

Графический анализ зависимости $T = f(\lambda)$ в координатах $\alpha^m = f(h\nu)$, где α – коэффициент оптического поглощения; $h\nu$ – энергии квантов падающего света; m – коэффициент, составляющий 2 для прямого разрешенного перехода, 2/3 – для прямого запрещенного перехода, 1/2 – для непрямого разрешенного перехода, 1/3 – для непрямого запрещенного перехода [11], позволил определить, что она характеризуется прямыми разрешенными оптическими переходами и имеет запрещенную зону $E_g = 2,50$ эВ (рис. 6). Экспериментально полученные значения E_g незначительно превышают данные для монокристаллического сульфида кадмия ($E_g = 2,44$ эВ), что в соответствии с работой [12] может быть объяснено нанокристаллической структурой и наличием примесей в электроосажденных пленках CdS.

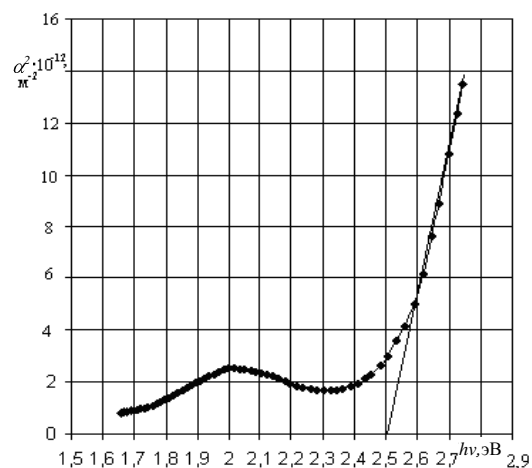


Рис. 6. Экспериментальная зависимость квадрата коэффициента оптического поглощения пленки CdS от энергии квантов

Авторы благодарят сотрудников кафедры «Физического материаловедения для электроники и гелиоэнергетики» НТУ «ХПИ» Копач Владимира Романовича и Харченко Николая Михайловича за неоценимую помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Выводы. Структурные исследования электроосажденных пленок показали, что независимо от материала подложки они были образованы нанокристаллами сульфида кадмия гексагональной модификации и содержали примеси серы, оксида кадмия и CdS кубической модификации.

Оптические исследования показали, что для этих пленок характерны высокая прозрачность и прямые разрешенные оптические переходы.

Анализ электрических свойств выявил, что электроосажденные на Mo, ИТО, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, TiN исходные пленки обладали электронными параметрами, свидетельствующими о несовершенстве их структуры и о малом размере зерна. Однако после высокотемпературного точечного нагрева,

вызванного электрическим пробоем в процессе измерения ВАХ, было обнаружено усовершенствование электронных параметров данного полупроводникового материала, что вселяет оптимизм по поводу возможности модификации структуры и свойств электроосажденных пленок сульфида кадмия посредством их последующих термообработок.

1. Lokhande C. D., Pawar S. H. Electrodeposition of thin film semiconductors // Phys. Stat. Sol. (a) - 1989. - 17. - P.18-40.
2. Kardigan F., Mao D., Balcioglu A., McCandless B. E. Electrodeposition CdS thin film and their applications in CdS/CdTe solar cells // 26th Photovoltaic Solar Cells Conference. Anaheim, CA. - 1997. - P.443-445.
3. Net J. M., Gaigher H. I., Auret F. P., Myburg G. Influence of substrate on the morphology of electrodeposited CdS // 2th P.S.E.C. Vienna, Austria. - 1998. - P.1051-1055.
4. Soliman M., Kashyout A. B., El-Gamal M. A., Shabana M. Preparation and characterization of cathodically electrodeposited CdS thin film for CdTe // 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Munich, Germany, 2001. - P.1066-1069.
5. Косяченко Л. А., Мотуцук В. В., Склярчук В. М. Генерационно-рекомбинационный механизм переноса заряда в тонкопленочном гетеропереходе CdS/CdTe // Физика и техника полупроводников. - 2005. - 39, вып. 5. - С.569-572.
6. Romeo A., Batzner D. L., Zogg H., Tiwari A. N. Potential of CdTe thin film solar cells for space applications // 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference. - Munich, Germany, 2001. - P.2183-2186.
7. Wu X., Kcane J. C., Dhere R. G., Albin D. S. 16.5%-Efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell // Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, October 22-26, 2001. - Munich, Germany, 2001. - P.995-1001.
8. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. В двух частях. Ч.1. - М.: Мир, 1984. - 352 с.
9. Durand G., Rakib M., Malinowska B. Characterization of cadmium cyanamide in CBD of CdS thin layers // 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference. - Munich, Germany, 2001. - P.1078-1081.
10. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Майсела Л., Тлэнга П. - М.: Сов. радио. - 1977. - 2. - 768 с.
11. Abass A. K., Mohammad M. T. Properties of fluorine-doped SnO₂ films // J. Appl. Phys. - 1986. - 59. - P.1641-1643.

12. Чонра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. - М.: Мир, 1986. - 435 с.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED CADMIUM SULFIDE FILMS

T. A. Li, N. P. Klochko

Cadmium sulfide layers are integral part of the modern solid state photovoltaic devices (PVD) on the base of copper indium diselenide and on the base of cadmium telluride. They play the role of the buffer between the base layer and the transparent electrode. This work is devoted to research of the structure, electrical and optical properties of electrodeposited CdS films. The structural analysis was executed by the method of X-ray diffractometry. For determination of the electrical properties the dark current-voltage characteristics (IVC) of the films were used. Optical properties were investigated by means of spectrophotometry method.

Key words: cadmium Sulfide, Electrochemical Deposition.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ ПЛІВОК СУЛЬФІДУ КАДМІЮ

Т. А. Лі, Н. П. Клочко

Невід'ємною складовою сучасних тонкоплівкових фотоперетворювачів (ФЕП) на базі диселеніду міді та індію і на базі телуриду кадмію є шари сульфіду кадмію, які відіграють роль буфера між базовим шаром і прозорим електродом. Ця робота присвячена дослідженню структури, електричних і оптичних властивостей електроосаджених плівок CdS. Структурний аналіз здійснювався рентген-дифрактометричним методом. Для визначення електричних властивостей використовували темнові вольт-амперні характеристики (ВАХ) плівок. Оптичні властивості досліджували методом спектрофотометрії.

Ключові слова: сульфід кадмію, електрохімічне осадження.

Рукопись поступила 17 января 2007 г.