

УДК 621.315.592

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РОСТА
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК
ТЕЛЛУРИДА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ****М.А.ДЖАФАРОВ, Р.Ф.МЕХТИЕВ,
С.А.МАМЕДОВА, Э.Ф.НАСИРОВ***Бакинский Государственный Университет*
sevda.mamedova@rambler.ru

Твердые растворы квазибинарной системы CdS-ZnS являются одними из наиболее важных в практическом отношении материалов группы $A^{II}B^{VI}$. При решении задач получения тонких пленок твердых растворов CdS-ZnS нетривиальные результаты дает метод, основанный на разложении тиомочевинных координационных соединений (ТКС) кадмия и цинка.

Ключевые слова: полупроводник, гетероструктура, фотопроводимость

В частности, с помощью смешанных соединений, содержащих одновременно координированные тиомочевину (thio) и ацидолиганды, можно вводить в пленки сульфидов определенные примеси и направленно создавать дефекты, активные в процессах люминесценции и электрической проводимости. Поэтому представляет интерес исследование полупроводниковых свойств смешанных пленок CdS-ZnS, полученных из различных тиомочевинных координационных соединений. Целью данной работы являлось получение пленок системы CdS-ZnS и исследование их свойств в зависимости от природы исходного координационного соединения.

При создании фотоэлектрических тонкопленочных преобразователей (ФЭП) солнечной энергии на поликристаллических структурах важное значение для эффективности имеет создание гетероперехода на границе поглощающего и буферного слоя. Известно, что оптимальным материалом буферного слоя служат широкозонные полупроводники с проводимостью n-типа. Буферный слой в ФЭП должен создавать надежный электрический контакт между поглощающим слоем и лицевым контактом и обладать также высоким пропусканием, чтобы не экранировать солнечное излучение. Из многообразия методов получения буферных

слоев для ФЭП на основе сульфида кадмия (термическое напыление в вакууме, ионноплазменное распыление, пиролиз и др.) метод химического осаждения пленок из водного раствора солей кадмия (метод соляной ванны [СВД]) наиболее изучен. Он привлекает «мягкими» условиями получения слоев сульфида кадмия, небольшой температурой осаждения (не более 350 К), возможностью регулирования толщины пленок, простотой изменения химического состава за счет изменения концентрации различных реагентов. Однако, несмотря на эти преимущества, он имеет много технологических «тонкостей», что затрудняет получение качественных пленок сульфида кадмия. Кроме того, при исследовании параметров готовых образцов ФЭП, которые представляют из себя многослойную структуру, изучение электрофизических и оптических параметров буферного слоя в составе всей структуры и его влияния на смежные слои затруднено. Поэтому мы осаждали слои сульфида кадмия при различных режимах на стеклянные подложки (К-8) для исследования фотоэлектрических характеристик и кремниевые подложки р-типа (КДБ-10) для изучения структуры р-Si/n-CdS.

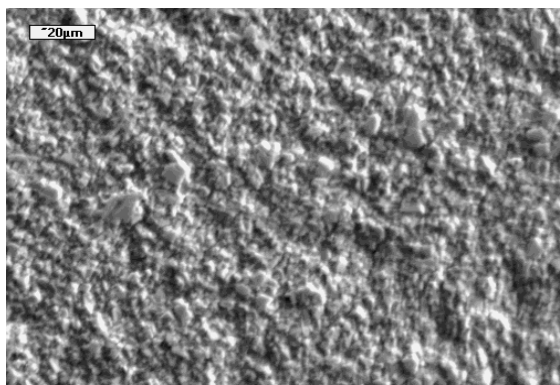


Рис.1. Фотографии поверхности пленок $Cd_xZn_{1-x}S$ выращенных на подложках Si.

Из соединений $A^{II}B^{VI}$ самым перспективным материалом для полупроводникового приборостроения (детекторы ядерного излучения, фотопреобразователи) является теллурид кадмия. С точки зрения физики полупроводников солнечных элементов (СЭ) система Si-CdS представляют собой новые объекты – пленочные гетероструктуры. Объединение преимуществ полупроводниковых свойств теллурида и сульфида кадмия с кремнием является актуальной задачей, в частности, создание гетероперехода с идеальной зонной диаграммой между теллуридом кадмия, сульфида кадмия и кремния открывает новые возможности в полупроводниковом приборостроении. В данной работе излагаются результаты технологических и некоторых электрофизических исследований по системе теллурида кадмия, сульфида кадмия и цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки получали методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений кадмия и цинка. Для син-

теза использовали соли $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ марки (ч.д.а.), а также тиомочевину $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ марки (о.с.ч.). В качестве подложек использовали ситалловые и кварцевые пластины, нагретые до $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Термообработка осажденных слоев осуществлялась последовательно при температурах 370 и 420°C .

Нами получены пленки теллурида кадмия и сульфида кадмия на поли- и моно- кристаллических кремниевых подложках установлены подходящий температурный интервал подложки для выращивания пленок теллурида кадмия, а также оптимальные технологические параметры этого процесса. Изучены методы легирования выращиваемых пленок и, соответственно, получения пленок с разными типами проводимости и различными удельными сопротивлениями. Определен состав химических компонентов пленки на поверхности и по сколу рентгеновским методом при помощи микроанализатора. Рентгеноструктурным анализом определены химический состав и толщины пленки. Спектры пропускания пленок для определения оптической ширины запрещенной зоны были получены на спектрофотометре VSU-2P. Для этой цели использовали пленки, осажденные на кварцевые подложки. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием медного излучения $K\alpha_1$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. При получении пленок сульфида кадмия реакционная смесь содержала соль кадмия, аммиак и сульфидирующий агент - тиомочевину. Для улучшения качества пленок CdS в ванну вводили поверхностно-активное неионное вещество Тритон X-100. В подогретую до 40°C смесь растворов погружали кассету с подложками и доводили температуру смеси до 80°C при постоянном перемешивании. Время выдержки подложек в растворе составляло 10-20 минут. Температуру раствора контролировали с помощью термометра Checktemp-1 (HANNA Instruments) с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Измерение электрофизических характеристик нанослоев CdS на стекле и оценка ВАХ структуры p-Si/n-CdS позволила выявить оптимальный состав химической ванны -1:13:600 ($1,7 \times 10^{-3}\text{M Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $0,022\text{M CS}(\text{NH}_2)_2$, $1,02\text{M NH}_4\text{OH}$). Измерение светового сопротивления проводили двухэлектродным методом с помощью индиевых контактов с зазором между ними площадью 1 мм^2 при освещении синим светодиодом КИПД40Ф20С1П7 ($D=466 \text{ нм}$). Как следует из спектральных зависимостей, пленки характеризуются высоким значением пропускания $> 70 \%$ и резким краем фундаментального поглощения в области длин волн $400\text{--}500 \text{ нм}$ в зависимости от их толщины. Коэффициент оптического поглощения пленок был рассчитан на основании данных оптического отражения и пропускания. Ширина запрещенной зоны пленок CdS определялась путем экстраполяции линейной части спектральной зависимости квадрата коэффициента поглощения $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ к оси энергии фо-

тонов.

Были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур. На рис.2. а), б) приведены ВАХ (n /Si- p /CdTe, p /Si- n /CdS). Омические контакты получены вакуумным напылением индия на CdTe. Измерения спектральной фоточувствительности пленок CdS проводились с помощью спектрометра SPECTRO 320 (Instrument Systems) с оптическим выходом. В качестве источника света использовалась лабораторная лампа накаливания с вольфрамовой нитью мощностью 16,3 Вт. Ширина входной щели монохроматора составляла 5 нм, удельное время сканирования – 650 мс/нм. После измерений производилась коррекция полученных спектров с учетом формы спектра излучения лампы и спектральных характеристик дифракционной решетки и оптического кабеля. Исследованные образцы имели спектральный максимум фоточувствительности около 478 нм (рис.3). Также были исследованы спектральные характеристики полученных структур на основе теллурида и сульфида кадмия с кремнием. Результаты измерений приведены на рис.4.

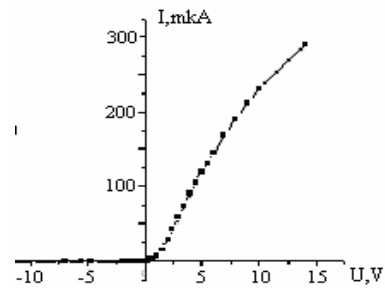
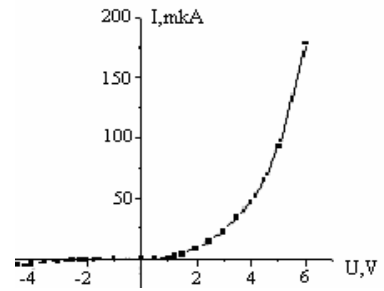


Рис 2. а) ВАХ для структур n /Si- p /CdSeTe и б) p /Si- n /Cd_xZn_{1-x}S измеренных при 300 К, полученных на кремниевых подложках, соответственно.

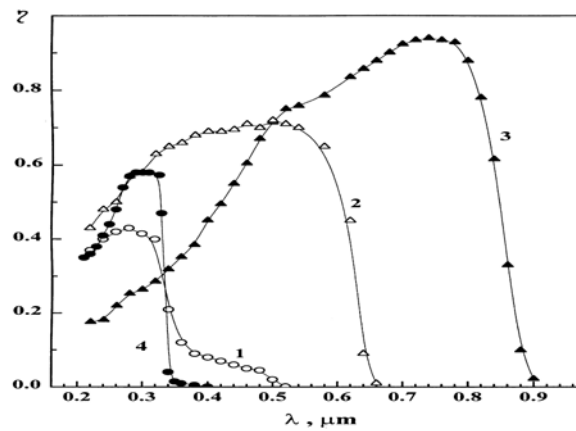


Рис 3. Спектральные характеристики полученных пленок теллурида и сульфида кадмия и цинка.

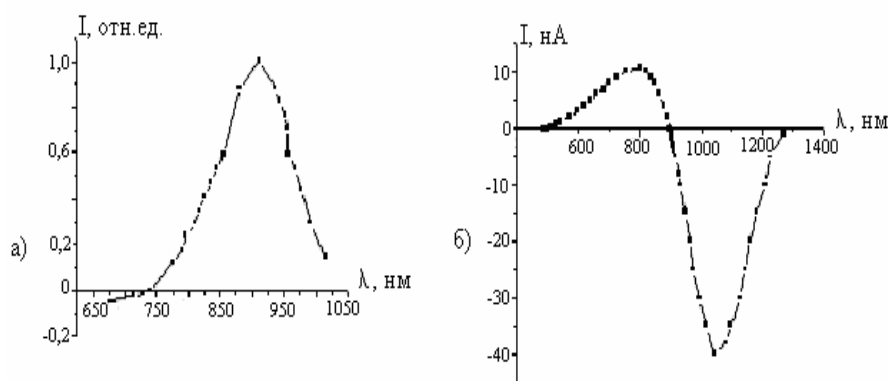


Рис.4. а) и б) Спектральные характеристики фотопроводимости структур *n/Si-p/CdTe* и *p/Si-n/CdS* измеренных при 300 К выращенных на кремниевых подложках, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждению сульфидов металлов при использовании тиомочевины в качестве сульфидизирующего агента предшествует образование в растворе. Метод пиролиза аэрозоля состоит в том, что при распылении раствора ТКС на нагретую подложку эти соединения подвергаются термической деструкции, причем на подложке осаждается наиболее термически устойчивый продукт. В случае ТКС кадмия и цинка этим продуктом является сульфид соответствующего металла. Природа исходного координационного соединения оказывает существенное влияние на свойства пиролитических пленок [3, 4]. Так, пленки сульфидов кадмия и цинка легируются хлором при использовании хлоридных ТКС $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$. При этом одним из основных типов дефектов является атом хлора в анионной подрешетке (ClS^-). Напротив, в случае ацетатных ТКС $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$, содержащих ацетат-ион CH_3COO^- (Ac^-) во внутренней сфере, наиболее вероятно замещение анионного узла атомом кислорода с образованием нейтральных дефектов OS^\times . Такие «наследственные» дефекты всегда обуславливают электрические и люминесцентные свойства пленок. Строение ТКС имеет определяющее влияние на кристаллическую структуру осаждающихся сульфидов. Ранее было показано, что в зависимости от ацидолигандов (галогенид-ионы, Ac^- и др.), входящих в состав ТКС, сульфид кадмия может выделяться либо в модификации со структурой вюрцита (*w*-CdS), либо в модификации со структурой сфалерита (*s*-CdS) [3]. Рентгенофазовый анализ, проведенный в настоящей работе, показал, что из растворов $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ осаждаются слои *w*-CdS, тогда как распыление растворов $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$

приводит к преимущественному выделению *s*-CdS, что подтверждает результаты [3]. Сульфид цинка независимо от сходного ТКС выделяется в сфалеритной модификации. Анализ кинетики фотоотклика пленок системы CdS - ZnS, полученных из хлоридных комплексов $[Me(thio)_2Cl_2]$ ($Me = Cd, Zn$) при низкой температуре (300—350 °C) и подвергнутых термообработкам, позволил выделить три группы образцов. Первая группа — это образцы с составами, близкими к сульфиду кадмия — от 0 до 30 мол. % ZnS. Для этой группы характерно сходство с кинетикой для чистого сульфида кадмия. Вторая группа — срединные составы, от 30 до 60 мол. % ZnS, имеющие в большинстве случаев существенно большую концентрацию межузельных дефектов. Такие пленки склонны к образованию кластеров металла под действием интенсивного ультрафиолетового облучения. К третьей группе относятся составы, близкие к сульфиду цинка: от 70 мол. % ZnS до чистого ZnS. Эти пленки не показывают активности в исследованном волновом диапазоне. Это, возможно, подтверждает высказанное предположение о том, что в структуре сфалерита, в которой кристаллизуются эти пленки, регистрируется чрезвычайно малый сигнал. Такое влияние состава на кинетику фотоотклика свидетельствует о более дефектной структуре пленок с большим содержанием цинка.

Последовательное проведение двух термообработок при 370 и 450 °C показало, что из пленок с сильнодефектной структурой можно получить образцы, по свойствам близкие к осажденным при более высокой температуре. Таким образом, важнейшим фактором при напылении пленок методом пиролиза аэрозоля раствора тиомочевинных координационных соединений является температура осаждения. Слои CdS, полученные из ацетатного комплекса $[Cd(thio)_2(Ac)_2]$, показали фотоотклик малой амплитуды, которая увеличивалась с ростом температуры осаждения выше 400 °C. При этом пленки CdS, полученные при тех же условиях из хлоридного комплекса $[Cd(thio)_2Cl_2]$, имели на порядок большую амплитуду. Время полуспада фотоотклика в первом случае практически не зависело от температуры получения, а во втором наблюдалось уменьшение этого времени с ростом температуры — природа дефектов «ацетатных» пленок, и, по-видимому, их концентрация, практически не меняются с ростом температуры, в то время как для пленок с примесью хлора наблюдается преобразование дефектов в связи с удалением хлора (например, в виде HCl) в процессе термодеструкции при высокой температуре. Изменение состава слоев CdS-ZnS приводит к закономерному изменению оптической ширины запрещенной зоны (E_g). Для пленок, осажденных из хлоридных ТКС, наблюдается отклонение зависимости ширины запрещенной зоны от аддитивной прямой, причем эта зависимость дважды меняет характер при 30-40 и 70-80 мол. % ZnS. Эти данные позволяют предпо-

ложить, что здесь наблюдается ограниченная растворимость сульфидов кадмия и цинка друг в друге, а в области 40-70 мол. % ZnS имеется гетерофазная смесь твердых растворов на основе *w*-CdS и *s*-ZnS. В случае пленок, осажденных из ацетатных ТКС, с повышением содержания сульфида цинка происходит плавное увеличение ширины запрещенной зоны, что косвенно говорит об образовании непрерывного ряда твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}S$. Последнее должно быть обусловлено подобием кристаллических решеток CdS и ZnS, имеющих структуру сфалерита.

Отклонение значений E_g пленок чистых сульфидов в меньшую сторону по сравнению со значениями, известными в литературе (2,4 эВ для CdS и 3,5-3,6 эВ для *s*-ZnS), можно объяснить образованием твердых растворов замещения с кислородом (OS^\times), что особенно характерно для сульфида цинка. Пленки, осаждаемые из водных растворов на воздухе, всегда содержат кислород как, вероятно, вследствие окисления, так и вследствие частичного гидролиза исходных солей. Кроме того, в случае ацетатных КС кислородные центры образуются при термической деструкции координированных ацетат-ионов. Этим объясняется, что ширина запрещенной зоны «ацетатных» пленок (2,30-2,38 эВ для CdS, 3,4 эВ для ZnS) всегда несколько меньше, чем для пленок, полученных их галогенидных КС.

Увеличение E_g при уменьшении толщины CdS может быть обусловлено проявлением квантоворазмерного эффекта. Дополнительный вклад в смещение края поглощения может вносить рассеяние света и изменение коэффициента отражения на границах нанокристаллитов, а также наличие внутренних напряжений в пленках. Как показали эксперименты по измерению размеров зерен с использованием атомной силовой микроскопии в пленках CdS, как правило, формируются кристаллиты с размерами ~ 2 -40 нм. Дисперсионный рентгеновский микроанализатор, связанный со сканирующим электронным микроскопом использовался, чтобы изучить распределение элементов (Cd и S) на поверхности. Результат показал, что концентрация и распределение элементов полностью соответствуют морфологии синтезируемых пленок. Повышение температуры термообработки образцов с 100 до 200°C позволило увеличить величину фоточувствительности примерно в 8 раз. При температуре термообработки 200°C на воздухе на поверхности пленки образуются монослои CdO, наличие которых увеличивает световую проводимость пленки. После 10 мин нахождения пленки в темноте ее сопротивление превышало 200 МОм. При дальнейшем повышении температуры отжига происходит ухудшение фоточувствительности пленок.

Таким образом, проведенные исследования по созданию p-n перехода p-Si/n-CdS позволили выявить оптимальный состав химической ванны и показали, что нанослои CdS по своим высоким оптическим свойствам и фотоэлектрическим параметрам пригодны для использова-

ния в солнечных элементах и приборах оптоэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов А.В., Семенов В.Н., Гончаров Е.Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной // Неорган. материалы. М., 2001, т. 37, № 6, с.647—652.
2. Young J.A., Lynch K.T., Walsh A.J., Ruth A.A. Generation of noble metal nanoparticles by laser ablation in liquids: the role of the molecular environment, in: W.J. Blau, D. Kennedy, J. Colreavy (Eds.), Opto-Ireland 2005: Nanotechnology and Nanophotonics, SPIE-Proceedings, 2005, v. 5824, p.138–148.
3. Хрипунов Г.С., Бойко Б.Т. Гибкие солнечные элементы ITO/CdS/CdTe/Cu/Au с высокой удельной мощностью// Физика и техника полупроводников, М.: 2004, т. 2, №1–2, с.69-73.
4. Джафаров М.А., Мамедова С.А., Насиров Э.Ф. Фотоэлектрические свойства пленок CdSe_{1-x}Te_x, осажденных из водного раствора // Bakı Universitetinin Xəbərləri, Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2007, №3, с.124-131.
5. Джафаров М.А., Мехтиев Р.Ф., Мамедова С.А. Физические свойства пленок CdSe_{1-x}Te_x, осажденных из раствора // Bakı Universitetinin Xəbərləri, Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2008, №4, с.97-101.

KADMIUM SULFİD VƏ TELLUR NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN GÖYƏRDİLMƏSİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

M.Ə.CƏFƏROV, R.F.MEHDIYEV, S.A.MƏMMƏDOVA, E.F.NƏSİROV

XÜLASƏ

CdS-ZnS kvazibinar sistemin bərk məhlulları A^{II}B^{VI} qrup materiallarının praktiki tətbiq olunması nöqtəyi-nəzərindən xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. CdS-ZnS bərk məhlullarının nazik təbəqələrinin alınması məsələlərinin həllində kadmium və sinkin tiomoçevin koordinatlarla malik birləşmələrinin parçalanmasından istifadə olunması əsaslandırılmışdır.

Açar sözlər: yarımkeçirici, heterostruktur, fotokeçiricilik

INVESTIGATION OF PECULIARITIES OF DEPOSITION AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF CADMIUM SULFIDE AND TELLURIUM FILMS

M.A.JAFAROV, R.F.MEHDIYEV, S.A.MAMMADOVA, E.F.NASIROV

SUMMARY

Solid solutions of quasibinary system CdS-ZnS are among the most important elements of A^{II}B^{VI} group in practical terms. To solve the problems in thin films solid solutions of CdS-ZnS nontrivial results are obtained by a method based on the decomposition of thiourea coordination compounds (TCR) of cadmium and zinc.

Keywords: semiconductors, heterostructures, photoconductivity

*Поступила в редакцию: 28.09.2011 г.
Принято к печати: 03.10.2011 г.*