

Фоточувствительность гетеропереходов $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, полученных химическим поверхностным осаждением CdS

© Г.А. Ильчук⁺, В.В. Кусьнэж⁺, В.Ю. Рудь*[¶], Ю.В. Рудь, П.И. Шаповал⁺, Р.Ю. Петрусь⁺

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Национальный университет „Львовская политехника“,
79013 Львов, Украина

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 июня 2009 г. Принята к печати 8 июля 2009 г.)

Разработана новая технология химического поверхностного осаждения и получены тонкие пленки CdS (35–100 нм) на подложках $p\text{-CdTe}$. Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства гетеропереходов $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, и показано, что развитый метод обеспечивает высокую эффективность фотопреобразования в диапазоне, ограничиваемом ширинами запрещенных зон CdTe и CdS. Показана возможность применения метода химического поверхностного осаждения CdS при создании тонкопленочных солнечных элементов $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$.

1. Исследование гетеропереходов (ГП) CdS/CdTe с позиции их использования в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии в электрическую началось со второй половины XX века, причем наилучшими для создания фотопреобразователей оказались структуры $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ [1,2]. Данное исследование посвящено разработке новой технологии осаждения тонких пленок CdS на подложки $p\text{-CdTe}$ и первым исследованиям фотоэлектрических свойств гетероструктур $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$. Для получения тонких пленок CdS в данной работе впервые использован метод химического поверхностного осаждения (ХПО). Особенность метода ХПО заключается в использовании в качестве источника тепла поверхности подложки, что позволяет локализовать на ней область протекания химической реакции и осаждения пленки CdS. При этом поверхностное натяжение раствора обеспечивает минимизацию объема реакционной смеси и ее удержание на поверхности подложки [3].

2. В процессах осаждения тонких пленок CdS использовался свежеприготовленный 0.015 М раствор хлорида кадмия CdCl₂, 1.5 М раствор тиомочевины CS(NH₂)₂, 14.28 М раствор гидроксида аммония NH₄OH и дистиллированная вода. Дозированное нанесение рабочего раствора проводилось в условиях комнатной температуры на предварительно подготовленную поверхность подложки. В качестве подложек использовались покрытые пленкой ИТО (indium tin oxide) стеклянные пластины и монокристаллические пластинки CdTe со средними размерами 1 × 4 × 5 мм. После этого образец с нанесенным на него рабочим раствором, который удерживался на поверхности подложки силами поверхностного натяжения, подогревался до ~ 70°C. Процесс роста пленки CdS длился обычно ~ 3 мин и затем прерывался. Путем проведения нескольких последовательных осадений достигалось получение пленок требуемой

толщины. Для изготовления фоточувствительных гетероструктур $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ методом ХПО на подложки $p\text{-CdTe}$ осаждали пленки $n\text{-CdS}$ толщиной $d \approx 100$ нм, для чего использовалось четыре последовательных осадения длительностью по 3 мин. Перед ХПО пленок CdS поверхность монокристаллических пластин $p\text{-CdTe}$ механически полировалась абразивными порошками и для снятия слоя с нарушенной структурой дополнительно обрабатывалась в растворе брома в метаноле.

Как показали зондовые микрорентгеноспектральные исследования, осажденные тонкие пленки CdS были однородными и имели близкий к стехиометрии сульфида кадмия состав, они были сплошными и обладали низкой концентрацией поверхностных дефектов ($\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$). К основным преимуществам ХПО над классическим осаждением из химических ванн следует отнести: а) на несколько порядков более низкую концентрацию дефектов на поверхности пленок, б) возможность управлять толщиной пленок с точностью до толщины слоя, соответствующего однократному ХПО (20–30 нм), в) отсутствие в отходах от процесса осаждения следов чистого кадмия [4], что важно в связи с требованиями экологической чистоты в технологических процессах массового применения.

3. На рис. 1 приведена типичная спектральная зависимость оптического пропускания \tilde{T} осажденных из водного раствора соли CdCl₂ на стекло тонких пленок CdS. На вставке к рисунку показаны зависимости коэффициента оптического поглощения α пленок CdS в области их фундаментального поглощения в координатах $(\alpha hv)^2 = f(hv)$, а также полученная экстраполяцией $(\alpha hv)^2 \rightarrow 0$ оценка ширины запрещенной зоны E_G пленки. Линейный характер зависимости $(\alpha hv)^2$ от энергии фотона hv в области края фундаментального поглощения CdS для всех исследованных пленок позволяет считать, что длинноволновый край $\alpha(hv)$ формируется прямыми межзонными оптическими переходами, как и

[¶] E-mail: rudvas@rambler.ru

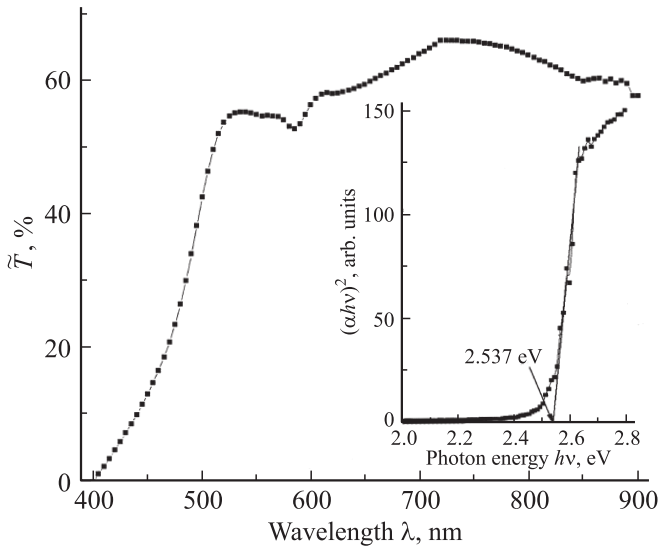


Рис. 1. Спектральная зависимость оптического пропускания \tilde{T} пленки CdS на стекле. На вставке — зависимость $(\alpha hv)^2 = f(hv)$.

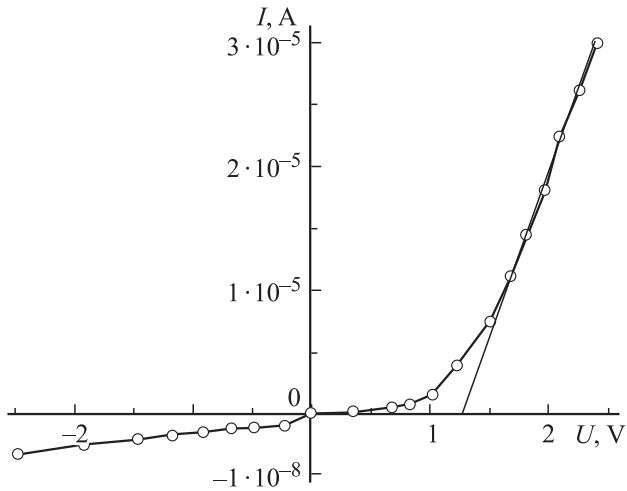


Рис. 2. Статическая вольт-амперная характеристика гетероперехода $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ (образец 1н) при $T = 300$ К.

для монокристаллов CdS [5]. Этот факт свидетельствует о высокой однородности полученных методом ХПО тонких пленок и их соответствии соединению CdS.

Остаточное сопротивление полученных гетеропереходов $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ обычно достигает $R_0 \approx 10^4 - 10^5$ Ом при температуре $T = 300$ К и в основном определяется электрическими свойствами подложки $p\text{-CdTe}$. Это вызвано тем, что удельное сопротивление используемых подложек на 2–3 порядка превышает аналогичный параметр для пленок $n\text{-CdS}$ (сопротивление пленки CdS $R_{\text{CdS}} \approx 10^3$ Ом). Напряжение отсечки вольт-амперной характеристики $I(U)$ в структурах $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, как видно из рис. 2, $U_0 \approx 1.4$ В и близко к ширине запрещенной зоны E_G теллурида кадмия [6,7]. Обрат-

ные ветви вольт-амперных характеристик анизотипных структур подчиняются степенной зависимости $I \propto U^m$ с показателем степени $m \approx 1$ до напряжений $U \gtrsim 2$ В, что характерно для туннелирования носителей заряда или свойственно токам, ограниченным пространственным зарядом, в режиме насыщения скорости носителей [8,9]. Рост обратного тока, наблюдаемый в исследованных анизотипных гетеропереходах $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ при увеличении напряжения смещения, можно также связать с несовершенствами в их периферии.

4. Типичные для полученных гетеропереходов $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(hv)$, представляющие собой отношение тока короткого замыкания к числу падающих фотонов, представлены на рис. 3. Эти спектры для полученных структур оказались близкими, что свидетельствует о высокой локальной однородности использованных подложек. Резкий длинноволновый рост η в таких гетеропереходах при их освещении со стороны тонкой пленки $n\text{-CdS}$ ($d \approx 100$ нм) приходится на относительно узкую спектральную область $hv = 1.4 - 1.5$ эВ и описывается большой крутизной: $S = \partial(\ln\eta)/\partial(hv) \approx 50 - 70$ эВ $^{-1}$. Величина η достигает максимума вблизи $hv \approx 1.5$ эВ, что согласуется с энергией прямых межзонных переходов в CdTe [6,7,10]. Важно отметить, что для полученных структур $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, фоточувствительность в широкой области энергий фотонов при их освещении со стороны тонкой пленки $n\text{-CdS}$ сохраняется на высоком уровне (рис. 3, кривые 1 и 2). Это обстоятельство свидетельствует о том, что развитый метод нанесения тонких пленок $n\text{-CdS}$ на

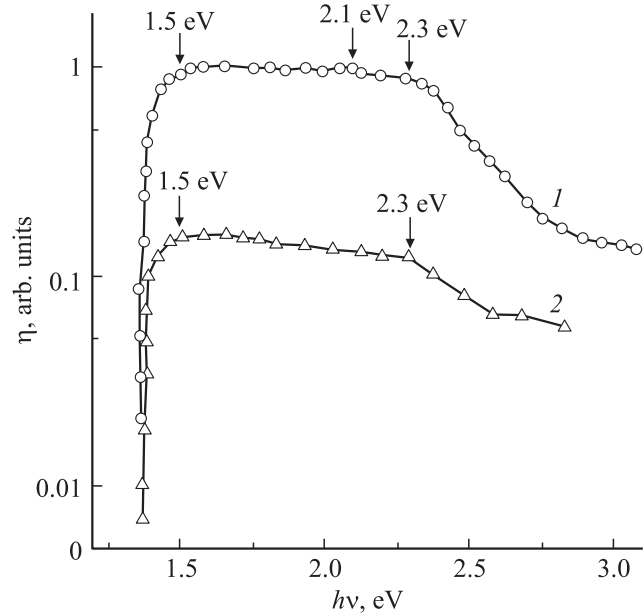


Рис. 3. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования в гетеропереходах $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ при $T = 300$ К. Номера образцов: 1 — 1н, 2 — 4н. Освещение со стороны $n\text{-CdS}$.

поверхность подложек CdTe обеспечивает получение достаточно совершенной гетерограницы. Воспроизводимо наблюдаемый спад $\eta(h\nu)$ в полученных гетеропереходах $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, как видно из рис. 3, начинается при $h\nu \geq 2.3$ эВ, а спектральный контур наблюдаемого при этом снижения $\eta(h\nu)$ оказался схожим со спектральной зависимостью оптического пропускания пленок $n\text{-CdS}$, использованных при формировании таких гетеропереходов. Полная ширина спектров $\eta(h\nu)$ на их полувысоте в полученных гетероструктурах $\delta \approx 1.1\text{--}1.2$ эВ, что существенно выше аналогичного параметра гетеропереходов Ох/CdTe [11] и указывает на более высокое совершенство созданных в данной работе структур по сравнению с известными.

5. Таким образом, развитая в работе технология химического поверхностного осаждения тонких пленок CdS n -типа проводимости на поверхность монокристаллов $p\text{-CdTe}$ позволила впервые получить фотопреобразовательные гетеропереходы $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, демонстрирующие возможности реализовать высокую эффективность преобразования солнечного излучения на подложках $p\text{-CdTe}$ больших площадей.

Список литературы

- [1] Т. Коутс, Д. Микин. *Современные проблемы полупроводниковой электроники* (М., Мир, 1988).
- [2] P.V. Meyers, S.P. Albright. *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, **8**, 161 (2000).
- [3] M. Estela Calixto, M. Tufiño-Velázquez, G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, M. Jiménez-Escamilla, R. Mendoza-Perez, J. Sastré-Hernández, A. Morales-Acevedo. *Thin Sol. Films*, **516**, 7004 (2008).
- [4] В.Е. McCandless, W.N. Shafarman. *3rd World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion* (Japan, 2003. 562 p.).
- [5] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*. (М., Мир, 1984).
- [6] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1978).
- [7] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника. Свойства материалов* (Киев, Наук. думка, 1975).
- [8] E. Hernandez. *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 285 (1998).
- [9] Г. Ламперг, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [10] *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (North-Holland, Amsterdam, 1967).
- [11] Г.А. Ильчук, В.И. Иванов-Омский, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Р.Н. Бекимбетов, Н.А. Украинец. *ФТП*, **34**, 1099 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Photosensitivity of $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ heterojunctions obtained by chemical surface deposition on CdS

G.A. Il'chuk⁺, V.V. Kusnezsh, V.Yu. Rud'^{*}, Yu.V. Rud', P.Yo. Shapoval⁺, R.Yu. Petrus'⁺

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

⁺ National University „Lvivska Politechnika“
79013 Lviv, Ukraine

^{*} St. Petersburg State Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Thin films $n\text{-CdS}$ (35–100 nm) were deposited on $p\text{-CdTe}$ substrates by the new chemical surface deposition method. The high value of $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ heterojunction photoconversion, in the spectral region limited by CdS and CdTe band gaps, was provided by using the new CdS deposition method. The possibility of $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ thin film solar cell fabrication by chemical surface deposition method was demonstrated.