

УДК 539.2

*В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова, С. С. Балаганский, Н. М. Толкач*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ CdS, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ НА ТЕКСТУРИРОВАННОЙ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

*Методами атомно-силовой микроскопии и электронной Оже-спектрометрии исследована поверхность пленки CdS, сформированной гидрохимическим осаждением на текстурированной кремниевой подложке. Показано, что изготовленная таким образом пленка CdS характеризуется неоднородным распределением размеров структурных элементов и химического состава по поверхности. Такие пленки пригодны для применения в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии на основе гетероструктуры CdS/Si(p).*

*Investigated by atomic force microscopy and Auger electron spectrometry the surface of films CdS, formed by hydrochemical deposition on textured silicon substrate. It is shown that the film CdS thus manufactured characterized inhomogeneous distribution of size structural elements and chemical composition over the surface. These films are appropriate for use in photovoltaic solar power converters on based heterostructures CdS/Si(p).*

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, гетероструктура, гидрохимическое осаждение, электронная Оже-спектрометрия, поверхность, фотоэлектрический преобразователь.

**Key words:** atomic force microscopy, heterostructure, hydrochemical deposition, Auger electron spectrometry, surface, a photoelectric converter.

Тонкие пленки CdS (сульфид кадмия) могут применяться в качестве широкозонного оконного слоя фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии на основе гетероструктуры CdS/Si(p) (сульфид кадмия на кремнии *p*-типа проводимости). По данным [1] теоретическая оценка эффективности ФЭП на основе этой гетероструктуры может составлять 26 %. Главная особенность полупроводниковых структур для солнечной энергетики заключается в большой площади поверхности. Технология изготовления ФЭП должна обеспечивать низкую себестоимость изделий при условии достижения высоких эксплуатационных характеристик. Таким образом, разработка технологии изготовления ФЭП, отвечающей указанным условиям, — актуальной задачей.

В данной работе представлены результаты исследования структуры и химического состава поверхности пленки CdS, являющейся оконным слоем гетероструктурного ФЭП CdS/Si(p). Исследуемая гетероструктура была изготовлена методом гидрохимического осаждения. Основное достоинство данного метода — возможность формирования полупроводниковых пленок на подложках большой площади, а также простота реализации процесса [2].



В качестве подложки для изготовления гетероструктуры использовались пластины монокристаллического кремния *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Предварительно подложки подвергались текстурирующему травлению в водном растворе КОН с целью формирования характерного пирамидального рельефа поверхности, который способствует снижению отражательной способности.

Пленка CdS выращивались методом гидрохимического осаждения из водных растворов хлорида кадмия CdCl<sub>2</sub> и тиомочевины N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS. В качестве комплексообразователя для ионов кадмия использовался водный раствор аммиака NH<sub>4</sub>OH. Подробно технологический процесс изготовления гетероструктур CdS/Si(p) описан в наших работах [3] и [4]. В статье [4] была предложена технология изготовления гетероструктур CdS/Si(p) на основе метода гидрохимического осаждения, оптимизированная с точки зрения эффективности преобразования солнечной энергии.

В данной работе представлены результаты исследования гетероструктуры CdS/Si(p), изготовленной в оптимальных условиях с точки зрения [4]. Толщина пленки CdS исследуемого образца составила 2,5 мкм. Разброс значений толщины по площади поверхности составил ±0,2 мкм. Эти результаты получены методом исследования интерференции света в тонкой пленке.

Структура поверхности пленки CdS исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver-Pro (НТ-МДТ, Россия) в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии. Сканирование проводилось в семи различных точках поверхности образца. Анализ полученных изображений показал, что пленка CdS образована зернами близкими по форме, но с заметно различающимися размерами. Изображение типичного фрагмента поверхности представлено на рисунке 1. По результатам сканирования с помощью программного обеспечения Image Analysis P9 (НТ-МДТ, Россия) было построено распределение высот неоднородностей рельефа, которое представлено на рисунке 2 в виде зависимости  $C = f(Z)$ , где  $Z$  – высота отдельных сегментов поверхности;  $C$  – количество этих сегментов [5]. В результате анализа указанной зависимости установлено, что наибольшее число зерен, составляющих пленку CdS, имеет высоту 128 нм, средняя шероховатость поверхности составляет 23 нм. Проведенные ранее исследования кремниевой подложки после текстурирующего травления, дали значение средней шероховатости поверхности 904 нм. Следовательно, рост пленки CdS на текстурированной кремниевой подложке приводит к сглаживанию рельефа образующейся поверхности.

Вид кривой на рисунке 2 характерен для несимметричного распределения, смещенного в сторону увеличения высоты зерен. Это можно объяснить тем, что на сильно развитой текстурированной поверхности кремниевой подложки, условия образования зародышей пленки CdS существенно различаются. В результате чего пленка CdS состоит из зерен с различными размерами.

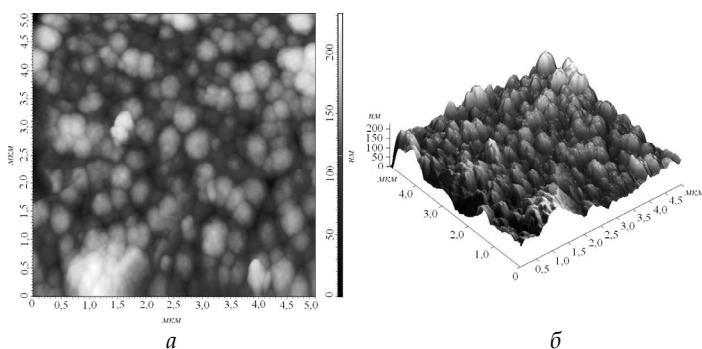


Рис. 1. Рельеф поверхности пленки CdS:  
а – 2D-изображение; б – 3D-изображение

93

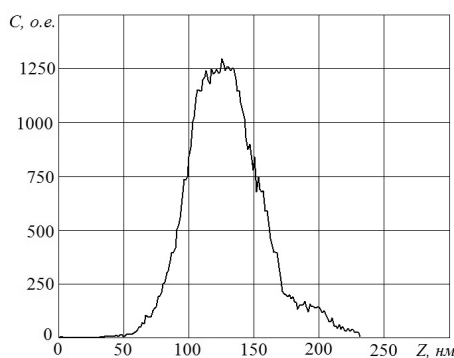


Рис. 2. Распределение высот неоднородностей рельефа поверхности пленки CdS

Химический состав поверхности пленки CdS исследовался методом электронной Оже-спектроскопии. Измерения производились с помощью Оже-спектрометра «Шиповник» (НИТИ, Россия). Энергия пучка первичных электронов составляла 2 кэВ. Спектры измерялись в семи различных точках поверхности пленки CdS.

Набор спектральных линий для всех точек поверхности CdS был идентичен. Интенсивности спектральных линий отличались вследствие разброса концентраций химических элементов по поверхности пленки. Типичный экспериментальный Оже-спектр поверхности пленки CdS показан на рисунке 3. Наблюдаемые на рисунке 3 спектральные линии соответствуют элементам S, Cd, Cl, C, O.

По интенсивности линий Оже-спектров с помощью метода коэффициентов элементной чувствительности [6] были определены относительные атомные концентрации зарегистрированных химических элементов для всех исследованных точек поверхности. На основе полученных данных было рассчитано среднее значение относительной атомной концентрации для каждого элемента по всем исследованным точкам поверхности и относительное отклонение от этого значения. Эти данные представлены в таблице. Таким образом, по таблице можно оценить величину разброса концентрации химических элементов по поверхности.

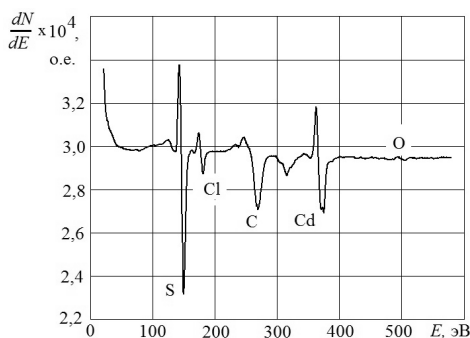


Рис. 3. Оже-спектр поверхности пленки CdS

### Результаты обработки Оже-спектров

Относительная атомная концентрация, %	Элементный состав				
	S	Cl	C	Cd	O
Среднее значение	25,9	7,1	51,8	13,3	1,9
Относительное отклонение	9,2	13,0	4,6	5,3	7,0

Из результатов, представленных в таблице, а также из проведенных ранее исследований аналогичных образцов [3], следует, что для пленок CdS, сформированных гидрокимическим методом, характерна избыточная концентрация S по отношению к Cd. В то же время должна наблюдаться обратная ситуация — наличие вакансий серы и избыток кадмия, именно этим обусловлен *n*-тип проводимости CdS [7]. Данное несоответствие можно объяснить тем, что электронная Оже-спектроскопия не позволяет установить, какая доля примеси является электрически активной. Так как исследуемая пленка CdS имеет проводимость *n*-типа, то не вся концентрация примеси серы электрически активна. Избыток серы может быть вызван наличием в пленке CdS промежуточных продуктов реакции, которые не были удалены в ходе послеростового травления и отмывки образцов [3]. Операция послеростового травления заключается в обработке поверхности образца в растворе соляной кислоты. Она предназначена для удаления избыточного сульфида кадмия, образующего неравномерно распределенный, рыхлый слой с плохой адгезией на поверхности плотной пленки CdS. Этот слой также содержит избыточные атомы серы.

Проведенные ранее исследования методом электронной Оже-спектроскопии на аналогичных образцах в [3] показали, что наиболее вероятный источник примеси углерода и кислорода — поверхностная адсорбция, имеющая место в ходе высушивания образцов при повышенной температуре, а также при длительном хранении на воздухе.

Наиболее вероятным источником примеси хлора является соединение CdCl<sub>2</sub>. Хлорид кадмия используется при синтезе пленки CdS и образуется в результате ее послеростового травления. Согласно [8], примесь хлора создает глубокие донорные уровни в CdS, что может привести к снижению удельного сопротивления пленки CdS. При этом уменьшается последовательное сопротивление структуры CdS/Si(p). В результате растет эффективность ФЭП [9].



Значительный разброс по поверхности образца концентраций S и Cd (таблица) можно объяснить тем, что на сильно развитой поверхности текстурированной кремниевой подложки условия образования пленки CdS заметно различаются. Аналогичный вывод ранее был сделан относительно размеров зерен, образующих пленку CdS. Более высокий разброс распределения концентрации S по поверхности образца по сравнению с Cd также может объясняться влиянием послеростового травления.

Большой разброс концентрации Cl (таблица) по поверхности образца можно объяснить неравномерностью распределения CdCl<sub>2</sub>, образующегося в результате послеростового травления.

Для улучшения равномерности распределения CdCl<sub>2</sub> и S по поверхности пленки CdS целесообразно провести исследования по оптимизации операции послеростового травления гетероструктур CdS/Si(p).

Таким образом, комплексное применение методов атомно-силовой микроскопии и электронной Оже-спектроскопии позволило установить, что формирование пленки CdS гидрохимическим осаждением на текстурированной кремниевой подложке приводит к заметной неоднородности распределения размеров структурных элементов и химического состава по поверхности. С другой стороны, метод гидрохимического осаждения позволяет создавать гетероструктуры CdS/Si(p), пригодные для ФЭП [4]. Технологический процесс, основанный на методе гидрохимического осаждения, позволяет получать полупроводниковые пленки на подложках с большой площадью поверхности и отличается простой реализацией, что важно для промышленного производства ФЭП.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания по НИР «Исследование электрофизических характеристик полупроводниковых гетероструктур преобразователей солнечной энергии». Исследования структуры поверхности выполнены на оборудовании Регионального центра коллективного пользования зондовой микроскопии при Рязанском государственном радиотехническом университете. Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО «Шибболет» (г. Рязань) за предоставленную возможность проведения исследований на установке электронной Оже-спектроскопии.*

### Список литературы

1. Шарма Б. Л. Полупроводниковые гетеропереходы. М., 1979.
2. Mahdi M. A., Kasem S. J., Hassen J. J. et al. Structural and optical properties of chemical deposition CdS thin films // Int. J. Nanoelectronics and Materials. 2009. N 2. P. 163–172.
3. Трегулов В. В. Исследование гетероструктур CdS/Si(p), изготовленных методом гидрохимического осаждения CdS // Вестник Рязанского государственного университета. 2011. № 3 (32). С. 169–179.
4. Трегулов В. В. Оптимизация технологии изготовления гетероструктур CdS/Si(p) // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 2. С. 31–34.
5. Модуль обработки изображений Image Analysis P9. Справочное руководство. М., 2011.
6. Троян В. И., Пушкин М. А., Борман В. Д. Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела. М., 2008.
7. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М., 1986.



8. Майорова Т. Л., Клюев В. Г., Фам Тхи Хай М. Влияние примеси на фотопамять пиролитических пленок сульфида кадмия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10, № 4. С. 256 – 260.

9. Фаренбух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: теория и эксперимент. М., 1987.

### **Об авторах**

Вадим Викторович Трегулов – канд. техн. наук, доц., Рязанский государственный университет им. С. А. Есенина.

E-mail: trww@yandex.ru

Галина Николаевна Скопцова – асп., инженер, Рязанский государственный университет им. С. А. Есенина.

E-mail: g.skoptsova@rsu.edu.ru

Семен Семенович Балаганский – асп., мл. науч. сотр., Рязанский государственный радиотехнический университет.

E-mail: saymon.89@mail.ru

Никита Михайлович Толкач – магистрант, инженер, Рязанский государственный радиотехнический университет.

E-mail: nikket@live.ru

### **About the authors**

Vadim Tregulov – PhD, Ass. Prof., Ryazan State University of name S. Esenin, Ryazan.

E-mail: trww@yandex.ru

Galina Skoptsova – PhD student, engineer, Ryazan State University of name S. Esenin, Ryazan.

E-mail: g.skoptsova@rsu.edu.ru

Semen Balagansky – PhD student, Junior scientific researcher, Ryazan State Radiotechnical University, Ryazan.

E-mail: saymon.89@mail.ru

Nikita Tolkach – undergraduate, engineer, Ryazan State Radiotechnical University, Ryazan.

E-mail: nikket@live.ru