

А.Ф. Дяденчук, В.В. Кідалов

## ПЛІВКИ CdS НА ПОРУВАТИХ ПІДКЛАДКАХ Si, ОДЕРЖАНІ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ

Бердянський державний педагогічний університет  
вул. Шмідта, 4, Бердянськ, 71100, Україна, E-mail: Dyadenchukalena@gmail.com

У роботі одержано плівки CdS на поруватих напівпровідникових підкладках Si технологією хімічного поверхневого осадження. Вивчено морфологію та хімічний склад отриманих структур. Розглянуто можливість застосування гетероструктур CdS/porous-Si/p-Si як фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

**Ключові слова:** плівки CdS, поруваті підкладки Si, хімічне поверхнєве осадження, фотоелектричні перетворювачі

### ВСТУП

Останнім часом були запропоновані нові області застосування поруватих напівпровідників. Так, в наших роботах [1–2] були отримані високоякісні плівки GaN кубічної модифікації на поруватих підкладках GaAs методом радикало-променевої епітаксії. У цих роботах було показано, що поруваті підкладки здатні приймати на себе пружні деформації, які виникають у гетероструктурі GaN/porous-GaAs/GaAs. Також нами було показано можливість використання поруватого кремнію для сонячних батарей з ефективністю 17.5% [3] – розглянуті структури ZnO/porous-Si/Si та SnO<sub>2</sub>/porous-Si/Si. У роботі [4] представлені суперконденсатори з поруватими електродами.

Найбільш поширеним матеріалом для виготовлення вікна сонячної батареї є CdS. Високоякісні епітаксійні шари CdS були отримані на слюді [5]. Для сучасної мікроелектроніки необхідні плівки CdS на кремнії.

Однак велика різниця в параметрах ґраток вюрцитного CdS і кубічного Si не дозволяє отримувати високоякісні епітаксійні шари, крім того, при отриманні гетероструктури CdS/Si на межі поділу утворюється сульфід кремнію, який перешкоджає когерентному сполученню ґраток Cd і Si, і третя причина – сірка, що бере участь у рості CdS, сама вступає в реакцію з Si [6].

Метою цієї роботи є розробка технології отримання гладеньких плівок CdS методом хімічного поверхневого осадження (ХПО) на

поруватих підкладках нанокристалічного кремнію, а також аналіз можливості використання гетероструктури CdS/porous-Si/p-Si як фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### **Отримання поруватого кремнію.**

Нанопоруватий кремній було отримано методом електрохімічного травлення монокристалічних пластин Si із кристалографічною орієнтацією поверхні (100) р-типу провідності з питомим опором 6 мОм·см.

#### **Отримання плівки CdS.**

Формування шарів CdS проводилося методом осадження у хімічній ванні з водного розчину. Плівки CdS на поруватих підкладках Si були отримані методом хімічного поверхневого осадження. Використовували свіжоприготований 0.015 М водний розчин кадмію хлориду CdCl<sub>2</sub>, 1.5 М розчин тіосечовини CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, 14.28 М розчин амоній гідроксиду NH<sub>4</sub>OH. Через низьку розчинність Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тривалого нагрівання і змішування протягом декількох годин не потрібно. рН кінцевого електроліту доводили до 12.

Для створення гетеропереходів тонкі плівки CdS наносились на поверхню пластин поруватого кремнію (Si). Безпосередньо перед ХПО плівок CdS підкладку знежирювали. Потім підкладки, з нанесеним на них приготованим розчином, нагрівалися до 80° С протягом 5 хвилин.

**Виготовлення сонячних фотоелементів.** У результаті осадження плівок

CdS на поруваті кремнієві підкладки, були виготовлені сонячні фотоелементи. Такий сонячний елемент являє собою гетероструктуру n-CdS/porous-Si/p-Si.

Формування омичних контактів до виготовленої гетероструктури проводили шляхом пайки індію з наступною формовкою електричним імпульсом.

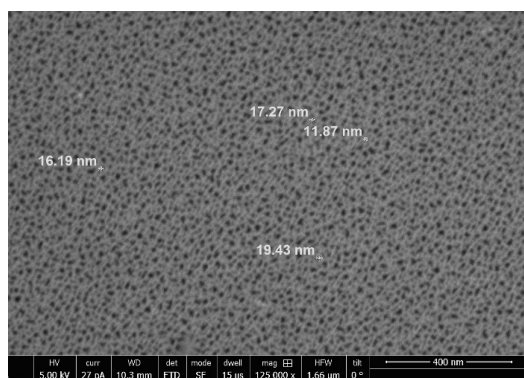
Задля забезпечення контакту з передньою і тильною поверхнею фотоелемента, отриманий гетероперехід підключався до електричного контуру за допомогою срібної струмопровідної пасти. У результаті проведених досліджень вивчено характеристики сонячних елементів і визначено їх ефективність.

**Методи дослідження.** Морфологія поверхні поруватого кремнію досліджувалась

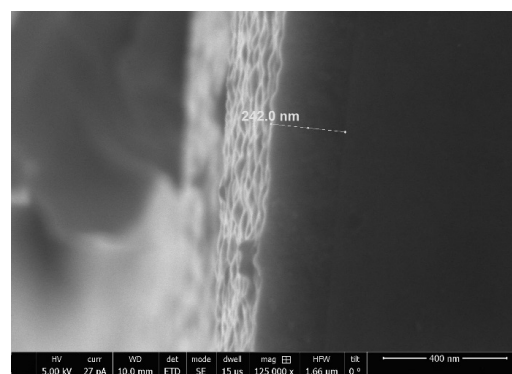
за допомогою скануючого електронного мікроскопа Quanta 3D з надвисокою роздільною здатністю ( $\times 125000$ ). Поперечний переріз отриманих структур CdS/porous-Si/p-Si і хімічний склад отриманих плівок досліджувались за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490 з роздільною здатністю  $\times 60000$ . За допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу були визначено хімічний склад.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

**Морфологія поруватого Si.** На рис. 1 *a* представлено морфологію поверхні поруватого Si з розміром пор 17 нм товщиною поруватого шару 240 нм.



*a*



*б*

**Рис. 1.** Поверхня (*a*) та поперечний переріз (*б*) поруватого Si

Зображення поверхні і перерізу отримані на скануючому електронному мікроскопі з роздільною здатністю ( $\times 12500$ ). Саме на такому мікроскопі можна спостерігати нанопорувату структуру кремнію. Пори розташовуються перпендикулярно до поверхні.

**Морфологія та хімічний склад плівок CdS.** Напівпровідникові підкладки Si після процесу ХПО по усій робочій поверхні були вкриті суцільною плівкою з характерним для кадмій сульфідом жовто-зеленим кольором. Плівка була добре зчеплена з пористою підкладкою.

Мікрофотографія поперечного перерізу (рис. 2 *a*) показує, що шар CdS (1), вирощений на поруватій поверхні Si р-типу (2), має товщину близько 20 мкм (роздільна

здатність мікроскопа JSM-6490 була недостатньою, щоб спостерігати пори с діаметром 16 нм).

З мікрофотографії CdS шару СЕМ поперечного перерізу, утвореного на поруватій підкладці Si (рис. 3), можна побачити поруватий Si – проміжний шар між плівкою CdS і підкладкою Si. Це зображення показує, що шар CdS і поруватий Si були складені з нанозерен і нанокристалів двох з'єднаних матеріалів. А частинки CdS тісно пов'язані зі стінкою поруватого Si. Колоноподібна структура CdS в початковій стадії росту перетворювалася на суцільний шар в процесі росту і шар CdS проникав у пори. Справді, ріст шару CdS на підкладці поруватого Si починається в порах і, отже, створює об'ємний контакт і закінчується з

ростом в просторовому режимі. SEM-мікрофотографія поперечного перерізу показує, що товщина цього шару CdS варіює від 10 до 30 мкм (рис. 3). Плівки CdS мали провідність n-типу, товщина складала 25 мкм.

Окрім основних речовин плівки Cd та S (рис. 2), на поверхні присутні в незначній кількості й інші хімічні елементи (вуглець, кисень). Джерелом вуглецю можуть бути проміжні сполуки, які виникають при дисоціації тіосечовини  $N_2H_4CS$  в ході реакції. Найбільш імовірним джерелом кисню може бути сполука CdO, що виникає за рахунок окиснення кадмію киснем, що містяться в

реакційному об'ємі. Дослідження розподілу концентрації домішок по глибині показало, що в об'ємі плівок CdS вміст вуглецю і кисню знижується вдвічі, концентрації інших домішок суттєво не змінюються. Звідси випливає, що іншим джерелом вуглецю і кисню є поверхнева адсорбція, що відбувається після виготовлення зразків при їх сушінні при підвищеній температурі (80 °C), а також при тривалому зберіганні на повітрі.

Представлені на рис. 4 дані демонструють розподіл елементів (Cd, S та Si) в отриманих структурах за глибиною.

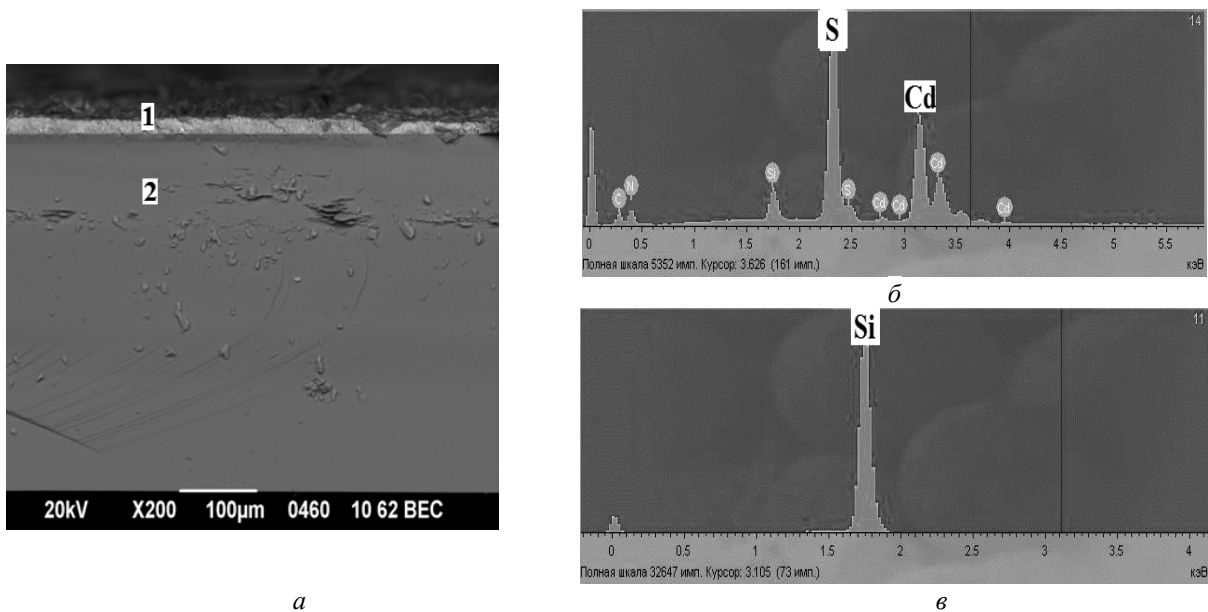


Рис. 2. *a* – SEM-мікрофотографія поперечного перерізу отриманих структур; *б* та *в* дослідження отриманих плівок за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

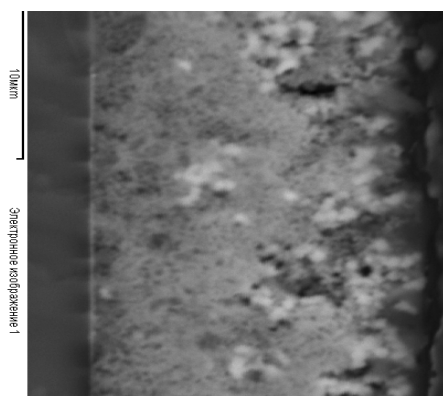


Рис. 3. SEM-мікрофотографія поперечного перерізу плівки CdS отриманої на поруватій поверхні Si

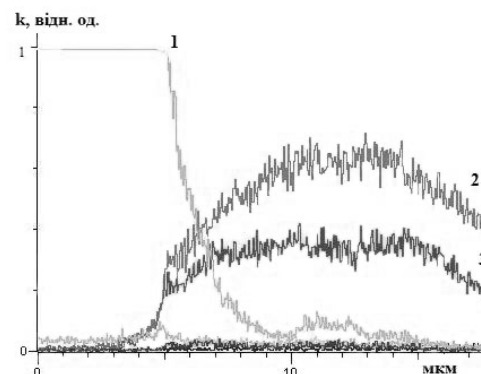


Рис. 4. Розподіл елементів у структурі CdS/porous-Si за глибиною: 1 – кремній, 2 – сульфур, 3 – кадмій

**Дифрактометричні дослідження.**

Фазовий аналіз отриманих гетероструктур CdS/porous-Si/p-Si визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3 (CuK $\alpha$ -випромінювання). Результати досліджень дали можливість провести ідентифікацію кристалічних фаз.

Рентгенівські дифрактограми зразка демонструють явно виражені піки при  $2\theta \approx 26.5^\circ$  та при  $2\theta \approx 43.3^\circ$ , які відповідають гексагональній модифікації CdS. Також спостерігаються інтенсивні піки від кремнієвої підкладки.

**Вольт-амперна характеристика гетероструктури CdS/porous-Si/p-Si.**

Вимірювання світлових вольт-амперних характеристик отриманих гетероструктур CdS/porous-Si/p-Si здійснювалося в режимі освітлення АМ 1.5. Вимірювалася напруга холостого ходу, густина струму короткого замикання і коефіцієнт заповнення вольт-амперної характеристики ФЕП  $FF$ . Результати проведених досліджень наведено в таблиці.

**Таблиця.** Результати дослідних випробувань гетероструктур CdS/porous-Si/p-Si

Параметр	Зразок
Час осадження, хв.	5
Товщина шару CdS, мкм	25
Початкова температура, К	300
Кінцева температура, К	380
Напруга холостого ходу $V_{xx}$ , мВ	370
Густина струму короткого замикання $I_{K3}$ , мА/см $^2$	8.4
Коефіцієнт заповнення вольт-амперної характеристики $FF$	0.37
ККД, %	26

Дослідження прямих вольт-амперних характеристик гетероструктур CdS/porous-Si/p-Si, виміряних при кімнатній температурі, показало, що вони підкоряються залежності [7]:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right),$$

де  $I_0$  – струм насичення, А;  $q$  – заряд електрона, Кл;  $V$  – напруга, В;  $k$  – постійна Больцмана, Дж/К;  $T$  – абсолютна температура, К;  $n$  – показник ідеальності.

Величина показника ідеальності склала  $n = 2.0$ . Дані розрахунки свідчать про підпорядкування струму, що тече через гетероперехід, процесам генерації та рекомбінації носіїв в області просторового заряду.

Коефіцієнт корисної дії виготовлених сонячних елементів визначається відношенням фотогальванічно генеруючої вихідної потужності до потужності падаючого на нього світлового потоку. Однак сумарна потужність, що падає на фотоелемент, дорівнює 100. Тому ККД можна розрахувати за формулою:

$$\eta = V_{xx} I_{K3} FF.$$

Значення ККД отриманих сонячних елементів для гетероструктури CdS/porous-Si/p-Si перевищує на 5.4 % значення ККД для аналогічних структур CdS/p-Si при однакових умовах отримання прозорої провідної плівки n-типу CdS.

Виготовлення ФЕП на основі гетеропереходу між широкозонним напівпровідником (CdS), що відіграє роль оптичного вікна, і вузькозонним напівпровідником (Si), що використовується як поглинаючий шар, дозволяє мінімізувати втрати носіїв заряду за рахунок поверхневої рекомбінації.

Таким чином, в ФЕП на основі гетероструктури CdS/p-porous-Si поглинання світла і генерація носіїв заряду відбуваються в ОПЗ або квазінейтральній області кремнію.

**ВИСНОВКИ**

Розвинена в роботі технологія хімічного поверхневого осадження тонких плівок CdS на поверхню кристала p-porous-Si дозволила вперше отримати фотоперетворювальні

гетеропереходи CdS/porous-Si/p-Si, що демонструють можливості реалізувати високу ефективність перетворення сонячного випромінювання на підкладках porous-Si великих площ.

Значення ККД отриманих сонячних елементів для гетероструктури CdS/porous-Si/p-Si перевищує на 5.4 % значення ККД для аналогічних структур CdS/p-Si при однакових

умовах отримання прозорої провідної плівки n-типу CdS.

Таким чином, гетероструктури CdS/porous-Si/p-Si, виготовлені методом осадження шарів CdS у хімічній ванні з водного розчину, можуть застосовуватися як основа фотоелектричних перетворювачів для сонячної енергетики

## Пленки CdS на пористой подложке Si, полученные методом химического поверхностного осаждения

А.Ф. Дяденчук, В.В. Кидалов

*Бердянський державний педагогічний університет  
ул. Шмидта, 4, Бердянськ, 71100, Україна, Dyadenchukalena@gmail.com*

*В работе получены пленки CdS на пористых полупроводниковых подложках Si путем химического поверхностного осаждения. Изучено морфологию и химический состав полученных структур. Рассмотрена возможность применения гетероструктур CdS/porous-Si/p-Si в качестве фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.*

**Ключевые слова:** пленки CdS, пористые подложки Si, химическое поверхностное осаждение, фотоэлектрические преобразователи

## CdS films on the porous substruction of Si obtained by chemical surface deposition

A.F. Dyadenchuk, V.V. Kidalov

*Berdyansk State Pedagogical University  
4 Schmidt Str., Berdyansk, 71100, Ukraine, Dyadenchukalena@gmail.com*

*The purpose of this work is to develop a technology for the production of CdS films by chemical surface deposition on porous substrates of nanocrystalline silicon. The possibility of using the heterostructure CdS/porous-Si/p-Si as photovoltaic solar energy converters is considered.*

*The formation of layers CdS was carried out by the method of precipitation in a chemical bath from an aqueous solution. As a template, plates of porous silicon (Si) are used. Nanoporous silicon was obtained by electrochemical etching of single-crystal plates Si (100) of p-type conductivity with a specific impedance of 6 mΩ·cm.*

*For the chemical surface deposition of CdS films, a freshly prepared 0.015 M aqueous solution of cadmium chloride CdCl<sub>2</sub>, 1.5 M solution of thiourea CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, and 14.28 M solution of ammonium hydroxide NH<sub>4</sub>OH were used.*

*The process of heating the plates lasted 5 min. The final temperature was 80 °C.*

*The morphology of the porous silicon surface, the cross-section of the resulting CdS/porous-Si/p-Si structures and the chemical composition of the films obtained were investigated using a scanning electron microscope. The chemical composition of the film surface was determined using X-ray spectral microanalysis.*

*According to the results of the conducted studies, it has been found that the thickness of the CdS layer is homogeneous and is 10–30 microns. CdS films have n-type conductivity.*

*X-ray diffractograms of the sample exhibit pronounced peaks at  $2\theta \approx 26.5^\circ$  and at  $2\theta \approx 43.3^\circ$ , which correspond to the hexagonal modification of CdS. There are also intense peaks from the silicon substrate.*

*A solar photocell is produced, which is a heterostructure of n-CdS/porous-Si/p-Si. The value of the efficiency of the received solar cells exceeds 5.4 % of the efficiency value for similar structures of CdS/p-Si under the same conditions for obtaining a conductive film of n-type CdS.*

*Thus, the heterostructures CdS/porous-Si/p-Si produced by the precipitation of CdS layers in a chemical bath from an aqueous solution can be used as the basis of photovoltaic converters for solar energy.*

**Keywords:** CdS films, Si porous substrate, chemical surface deposition, photovoltaic converters

## ЛІТЕРАТУРА

1. Kidalov V.V., Sukach G.A., Petukhov A.O., Revenko A.S., Potapenko E.P. Photoluminescent and structural properties of GaN thin films obtained by radical-beam gettering epitaxy on porous GaAs (001) // *J. Lumin.* – 2003. – V. 102–103. – P. 712–714.
2. Кидалов В.В. и др. Ультрафиолетовая люминесценция тонких пленок GaN, полученных методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии на пористых подложках GaAs (111) // *Физика и техника полупроводников.* – 2003. – Т. 37, вып. 11. – С. 1303–1305.
3. Кидалов В.В. Солнечные батареи на основе низкоразмерных наноконструктивных структур / В.В. Кидалов, С.Л. Хрипко // *ЖНЭФ.* – 2016. – Т. 8, № 4(2). – С. 04071–04081.
4. Дяденчук А.Ф. Использование пористых соединений  $A_3B_5$  для обкладок суперконденсатора // *ЖНЭФ.* – 2015. – Т. 7, № 1. – С. 01021–01024.
5. Tomakin M., Altunbas M., Bacaksiz E., Celik S. Current transport mechanism in CdS thin films prepared by vacuum evaporation method at substrate temperatures below room temperature // *Thin Solid Films.* – 2012. – V. 520, N 7. – P. 2532–2536.
6. Антипов В.В. Эпитаксиальный рост пленок сульфида кадмия на кремнии // *Физика твердого тела.* – 2016. – Т. 58, Вып. 3. – С. 612–615.
7. Трегулов В.В. Дослідження фотоелектричного перетворювача сонячної енергії на основі гетероструктури CdS/Si(p) // *Вісник ТДТУ.* – 2010. – Т. 16, № 4. – С. 892–896.

## REFERENCES

1. Kidalov V.V., Sukach G.A., Petukhov A.O., Revenko A.S., Potapenko E.P. Photoluminescent and structural properties of GaN thin films obtained by radical-beam gettering epitaxy on porous GaAs (001). *J. Lumin.* 2003. **102–103**: 712.
2. Kidalov V.V., Sukach G.A., Revenko A.S., Potapenko E.P. Ultraviolet luminescence of GaN thin films grown on porous GaAs (111) substrates by radical-beam gettering epitaxy. *Semiconductors.* 2003. **37**(11): 1303. [in Russian].
3. Kidalov V.V., Khrypko S.L. Solar Cells Based on Low-dimensional Nanocomposite Structures. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2016. **8**(4): 04071. [in Russian].
4. Dyadenchuk A.F., Kidalov V.V. Using of the Porous  $A_3B_5$  Compounds for Supercapacitor Electrodes. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2015. **7**(1): 01021. [in Russian].
5. Tomakin M., Altunbas M., Bacaksiz E., Celik S. Current transport mechanism in CdS thin films prepared by vacuum evaporation method at substrate temperatures below room temperature. *Thin Solid Films.* 2012. **520**(7): 2532.
6. Antipov V.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V. Epitaxial growth of cadmium sulfide films on silicon. *Solid State Physics.* 2016. **58**(3): 612. [in Russian].
7. Trehulov V.V. Research photovoltaic solar energy based heterostructures CdS/Si (p). *Visnyk TDTU.* 2010. **16**(4): 892. [in Ukrainian].

Надійшла 02.03.2017, прийнята 25.01.2018