



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123226** (13) **U**

(51) МПК

**H01L 31/073** (2012.01)

**C23C 14/02** (2006.01)

**G02B 1/10** (2015.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

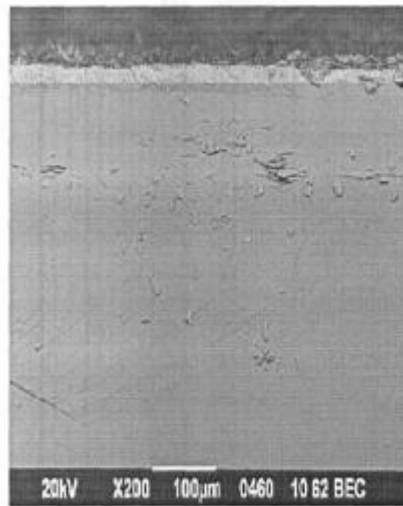
<p>(21) Номер заявки: <b>u 2017 01460</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>16.02.2017</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>26.02.2018</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.02.2018, Бюл.№ 4</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Дяденчук Альона Федорівна (UA), Кідалов Валерій Віталійович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, Запорізька обл., 71100 (UA)</b></p>
---	---

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПЛІВОК CdS НА ПОРУВАТИХ ПІДКЛАДКАХ Si**

**(57) Реферат:**

Спосіб отримання плівки CdS включає отримання плівки за допомогою методу хімічного поверхневого осадження на поруватих підкладках кремнію: для утворення плівок CdS використовується розчин 0,015 М водного розчину хлориду кадмію CdCl<sub>2</sub>, 1,5 М розчину тіомочевини CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, 14,28 М розчину гідроксиду амонію NH<sub>4</sub>OH.

UA 123226 U



**Fig. 1**

Корисна модель належить до способів отримання плівок CdS на поруватій поверхні Si технологією хімічного поверхневого осадження (ХПО) - гідрохімічного осадження сульфідів кадмію з водних розчинів. Сульфід кадмію (CdS) є широкозонним напівпровідником і люмінесцює у видимій області спектра. Розглянуто можливість застосування отриманих

5

гетероструктур як фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. В роботі [Ільчук Г.А. Фоточутливість гетеропереходів n-CdS/p-CdTe, отриманих хімічним поверхневим осадженням CdS / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, П.Й. Шаповал, Р.Ю. Петрусь // Фізика і техніка напівпровідників, 2010. - Т. 44. - Вип. 3] повідомляється про технологію хімічного поверхневого осадження тонких плівок CdS n-типу провідності. Однак дані

10

плівки отримували на поверхні монокристалів p-CdTe. Така технологія дозволила вперше отримати фотоперетворювачі на основі гетеропереходу n-CdS/p-CdTe, що демонструють можливість реалізації високої ефективності перетворення сонячного випромінювання на підкладках великої площі.

15

Автори роботи [Трегулов В.В. Дослідження фотоелектричного перетворювача сонячної енергії на основі гетероструктури CdS/Si(p) / Вістник ТДТУ, 2010. - Т. 16. - № 4. - С. 892-896] шари CdS виготовляли методом осадження у хімічній ванні з водневого розчину, однак дані шари виготовляли на підкладках p-Si.

20

Найбільш близьким технічним рішенням (найближчим аналогом) є [Hasoon S.A. Fabrication of Nanostructure CdS Thin Film on Nanocrystalline Porous Silicon / Salah Abdulla Hasoon, Issam M. Ibrahim, Raad M. S. Al-Haddad and Shurooq S. Mahmood // International Journal of Current Engineering and Technology, 2014. - Vol. 4. - № 2]. Наноструктурна CdS тонка плівка була виготовлена методом миттєвого випаровування. Також в даній роботі досліджені вольт-амперні

25

характеристики CdS/por-Si сонячних батарей. Однак метод миттєвого випаровування вимагає великих матеріальних витрат на відміну від запропонованого в даному патенті методі. В основу корисної моделі поставлено задачу впровадження технології хімічного поверхневого осадження і отримання тонких плівок CdS з водних розчинів кадмієвмісних солей на напівпровідникових поруватих підкладках p-Si. Особливість методу ХПО полягає у використанні як джерела тепла поверхні підкладки, що дозволяє локалізувати на ній область протікання хімічної реакції й осадження плівки CdS.

30

Пористий Si може бути використаний як приймаюча підкладка для вирощування CdS шарів, через його пружні властивості внаслідок наявності дрібних пор і великої внутрішньої специфічної області. Дійсно, за допомогою пористого Si як проміжного шару, контакт між обложеним CdS матеріалом і Si матеріалом діє в обох напрямках: як в об'ємі, так і на межі поділу, і в результаті напруги через велику неузгодженість і різницю в коефіцієнтах теплового розширення між CdS і Si може бути зменшена.

35

Як підкладки для вирощування плівки CdS, використовувалися пластини нанопоруватого кремнію, виготовлені компанією "SmartMembranes" (Німеччина).

40

Для хімічного поверхневого осадження плівок CdS використовували свіжоприготовлений 0,015 М водний розчин кадмію хлориду CdCl<sub>2</sub>, 1,5 М розчин тіомочевини 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.

45

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

50

З використанням скануючого електронного мікроскопа JSM-6490 досліджено морфологію поверхні та хімічний склад плівок. Напівпровідникові підкладки Si після процесу ХПО CdS по усій робочій поверхні були покриті суцільною плівкою з характерним для кадмієвого сульфідів жовто-зеленим кольором. Мікрофотографія поперечного перерізу (фіг. 1, вкладка) показує, що CdS вирощували на поруватій поверхні Si р-типу, що має товщину близько 1 мм. Проте, через електронні зарядки зразка, дозвіл був недостатнім, щоб спостерігати деталі утвореного шару. Дійсно, ми можемо спостерігати поверхню розділу між шаром і підкладкою. З мікрофотографії CdS шару SEM поперечного перерізу, утвореного на пористій підкладці Si (фіг. 1), можна побачити пористий Si - проміжний шар між плівкою CdS і підкладкою Si. Це зображення показує, що шар CdS і пористий Si були складені з нанозерен і нанокристалів з двох з'єднаних матеріалів. А частки CdS тісно пов'язані зі стінкою пористого 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 пористого Si починається в порах і, отже, створює об'ємний контакт і закінчується з ростом в просторовому режимі (3D). SEM-мікрофотографія

55

поперечного перерізу показує, що товщина цього шару CdS є однорідною і варіює від 10 до 20 мкм (фіг. 2).

Представлені на фіг. 3 дані демонструють наявність атомів Cd, S в отриманих структурах.

Окрім основних з'єднань, на поверхні присутні й інші хімічні елементи в незначній кількості. Джерелом вуглецю можуть бути проміжні сполуки, які виникають при дисоціації тіомочевини  $N_2H_4CS$  в ході реакції. Найбільш імовірним джерелом кисню може бути з'єднання CdO, що виникає за рахунок окислення 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 протікає після виготовлення зразків при їх сушінні при підвищеній температурі (80 °C), а також при тривалому зберіганні на повітрі.

Формування омичних контактів до кремнієвої підкладки та плівки CdS проводили шляхом пайки індія з наступною формовкою електричним імпульсом.

Вимірювання світлових вольт-амперних характеристик, отриманих гетероструктур CdS/por-Si здійснювалося в режимі освітлення АМ 1,5. Вимірювалася напруга холостого ходу  $U_{xx}$ , щільність струму короткого замикання  $I_{k3}$  і коефіцієнт заповнення вольт-амперної характеристики ФЕП  $FF$ .

Дослідження прямих вольт-амперних характеристик гетероструктур CdS/por-Si, виміряних при кімнатній температурі, показало, що вони можуть бути представлені залежністю:

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

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.

Напруга відсічки вольт-амперної характеристики  $I(U)$  в структурах n-CdS/por-Si, як видно з фіг. 4,  $U_0 \approx 1,9$  В і близька до ширини забороненої зони  $E_G$  поруватого кремнію.

Перелік фігур креслення

Фіг. 1. СЕМ-мікрофотографія поперечного перерізу отриманих структур.

Фіг. 2. СЕМ-мікрофотографія поперечного перерізу плівки CdS, отриманої на поруватій поверхні Si.

Фіг. 3. Хімічний склад отриманої гетероструктури CdS/por-Si.

Фіг. 4. Вольт-амперна характеристика гетеропереходу CdS/por-Si при  $T = 300$  К.

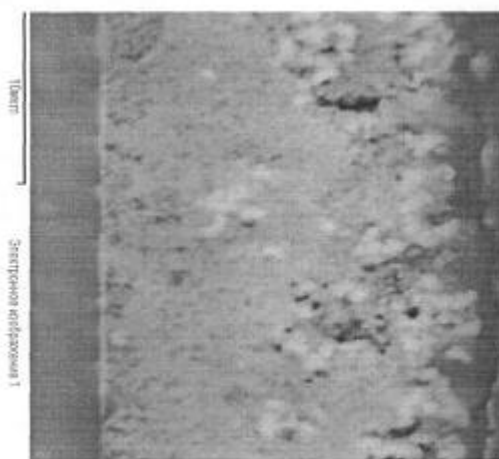
#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб отримання плівки CdS, який **відрізняється** тим, що шари CdS виготовляють методом хімічного поверхневого осадження на поруватих підкладках кремнію: для утворення плівок CdS використовують розчин 0,015 М водного розчину хлориду кадмію  $CdCl_2$ , 1,5 М розчину тіомочевини  $CH_4N_2S$ , 14,28 М розчину гідроксиду амонію  $NH_4OH$ .

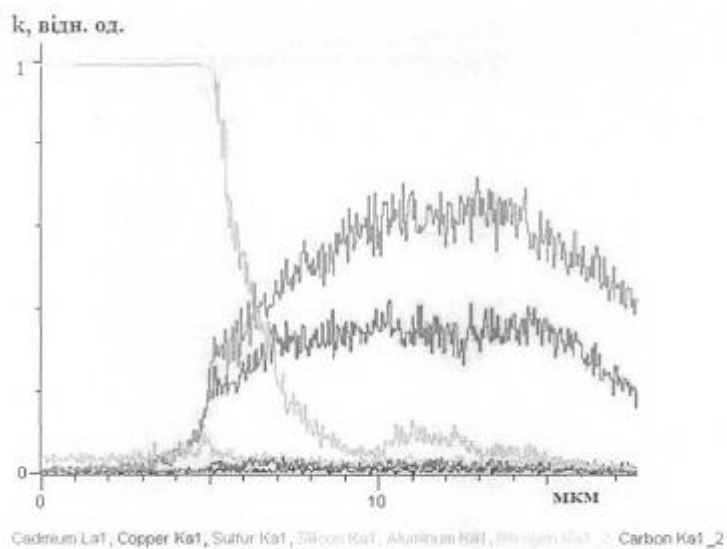
2. Спосіб отримання плівки CdS за п. 1, який **відрізняється** тим, що плівку отримують шляхом нагрівання підкладки, з нанесеним на неї приготвленим розчином, до температури 80 °C протягом 5 хвилин.



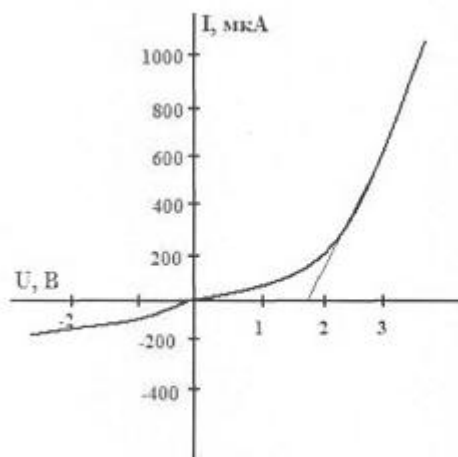
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

---

Комп'ютерна верстка М. Мацело

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601