

Избирательность fotocувствительности пленки CdS в процессе ее электрохимического выращивания

*И. В. Демиденко, В. М. Ишимов, А. Г. Мангир

Приднестровский государственный университет имени Т.Г. Шевченко,
г. Тирасполь, MD-3300, *e-mail: demidenko.vanya@list.ru

Представлены результаты наблюдений за fotocувствительностью пленки CdS в процессе ее электрохимического осаждения. Предложена эквивалентная электрическая цепь, отвечающая процессам на электроде. Получена математическая модель, описывающая данные процессы.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, сульфид кадмия, fotocувствительность, эквивалентная цепь, математическая модель.

УДК 544.636/.638

DOI: 10.5281/zenodo.1228846

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид кадмия является перспективным материалом для дешевых преобразователей солнечной энергии [1]. С этой целью активно разрабатывается технология его получения как вакуумным напылением [2], так и химическими [3], электрохимическими [4–10], пиролизическими методами [11].

В настоящей работе предложен вариант контроля параметров пленки CdS, электрохимически выращиваемой на поверхности катода, непосредственно в процессе ее получения.

Синтез полупроводниковых пленок CdS осуществлялся на поверхности стеклянных катодов с прозрачным проводящим слоем SnO₂. В процессе осаждения было обнаружено влияние облучения пленки квантами с энергией $h\nu > \Delta E_g$ (для CdS) на плотность катодного тока, причем отклонение тока от рабочего темнового значения имело различный характер в зависимости от того, с какой стороны пленки производилась засветка. При фронтальной засветке (со стороны электролита) ток отклонялся в положительную сторону, стремясь к нулю, а в случае засветки с тыльной стороны (сквозь подложку и саму пленку) отклонение плотности тока носило противоположный характер – его значение смещалось в отрицательную область (рис. 1).

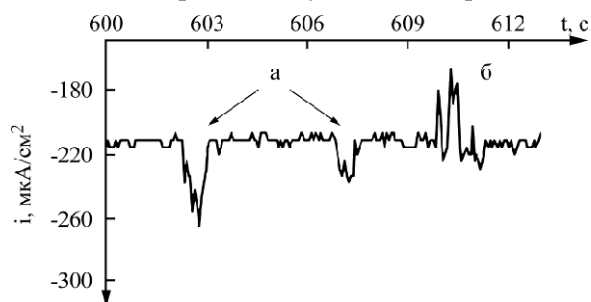


Рис. 1. Реакция катодной плотности тока на облучение катода квантами с энергией $h\nu > \Delta E_g$: засветка с тыльной стороны (а); фронтальная засветка (б).

Более детальные наблюдения за данным процессом показали, что в начальный период осаждения избирательность отклонения плотности тока отсутствует, и вне зависимости от направления засветки реакция тока на свет приводит к его сдвигу в анодную область. Амплитуда подобных колебаний меняется в ходе осаждения, а начиная с некоторой «критической» толщины пленки появляется избирательность направления засветки.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Осаждение пленки CdS велось в потенциостатическом режиме при потенциале катода $E = -0,65$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве катода применялись стеклянные подложки с проводящим SnO₂ покрытием, поверхностное сопротивление которых равнялось 100 Ом/см². Электролит состоял из раствора следующего состава: 0,01 М CdSO₄ и 0,1 М Na₂SO₃. Водородный показатель электролита поддерживали около pH = 2 путем добавления порций серной кислоты. Температура электролита сохранялась постоянной и равнялась 25°C.

В ходе эксперимента производилось облучение катода квантами света с энергией $h\nu > \Delta E_g$ (для CdS). Источником служил полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм и мощностью 10 мВт, питание которого осуществлялось от стабилизированного источника тока. Длительность осаждения составляла 120 мин, засветка проводилась с периодом в 30 с. Измерения потенциала катода и катодной плотности тока выполнялись с помощью автоматизированного измерительного комплекса под управлением ЭВМ. Внутреннее сопротивление цепи измерения потенциала составляло 100 МОм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам эксперимента была построена зависимость амплитуды колебаний плотности

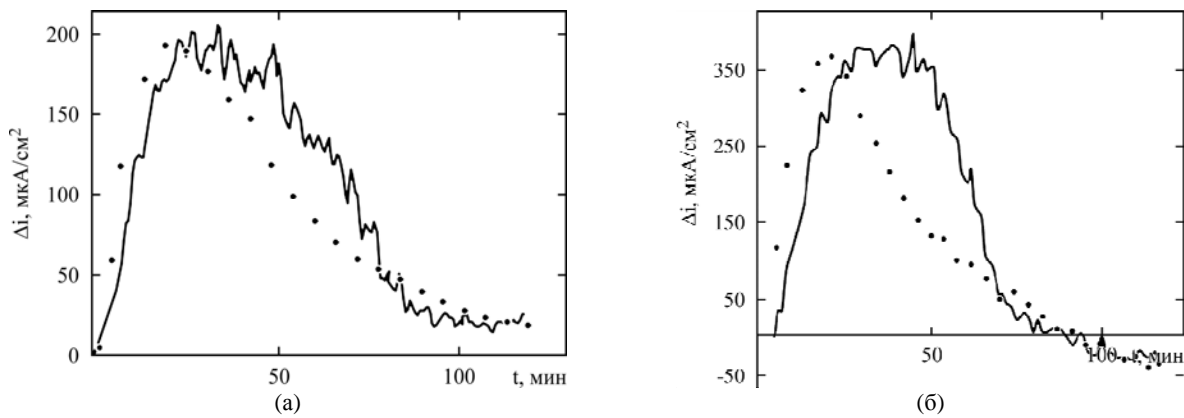


Рис. 2. Зависимость амплитуды колебаний плотности катодного тока в моменты засветки от продолжительности осаждения: (а) – фронтальная засветка; (б) – засветка с тыльной стороны. Пунктиром обозначены теоретические кривые, полученные с помощью модели.

тока Δi (где Δi – разница между темновой плотностью тока и плотностью тока в момент засветки катода) от длительности осаждения (рис. 2).

Как видно из графиков зависимости $\Delta i(t)$, как в случае фронтальной (рис. 2а), так и в случае засветки с тыльной стороны пленки (рис. 2б) реакция на световые импульсы в начальный период осаждения имеет одинаковое направление. При достаточной толщине катодного осадка (в случае засветки с тыльной стороны) наблюдается инверсия значения Δi . С этого момента отклонение катодной плотности тока от темнового значения имеет различные знаки в зависимости от направления засветки.

Модель

Для объяснения приведенных выше наблюдений была предложена модель, позволяющая получить результаты, сходные с наблюдаемыми в процессе осаждения. Механизм происходящего можно описать с помощью следующей эквивалентной цепи (рис. 3).

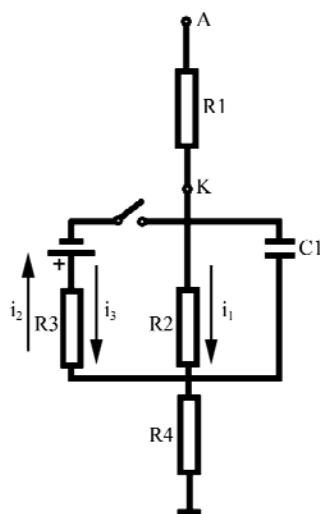


Рис. 3. Эквивалентная электрическая цепь, отвечающая процессам, протекающим на катоде.

На схеме последовательно к резистору R2, которым учитывается темновое сопротивление полупроводникового слоя, присоединен резистор R4, сопротивление которого равно сопротивлению подложки (проводящего слоя SnO₂). Параллельно R2 соединен резистор R3, который играет роль светового сопротивления слоя CdS в точке засветки.

Как известно, на контакте полупроводник-электролит, и в частности на контакте CdS-электролит, могут быть созданы условия для возникновения фотоэдс [12]. При локальной засветке полупроводникового электрода вдоль его поверхности создаются градиенты как электродного потенциала, так и концентрации неосновных носителей. Вследствие этого на освещенных и неосвещенных участках складываются неодинаковые условия для протекания электрохимической реакции. На образцах *n*-типа проводимости (в рассматриваемом случае CdS) освещенные участки играют роль локальных анодов, а неосвещенные участки – локальных катодов [13]. Таким образом, при засветке в освещенной области происходит анодная поляризация полупроводниковой пленки. Зоны полупроводника изгибаются вверх (рис. 4а), что способствует сближению энергетических уровней валентной зоны полупроводника (где расположены вакантные уровни энергии – дырки) с энергетическими уровнями частиц-восстановителей в растворе, служащих донорами электронов, то есть фототок i_2 обусловлен неосновными носителями (дырками) полупроводника. Напротив, в отсутствие засветки (катодная поляризация под действием внешнего поля) на границе полупроводник-электролит энергетические уровни электронов зоны проводимости будут выравниваться с энергетическими уровнями окислителей в растворе, которые обладают вакантными местами. Зоны полупроводника изгибаются вниз (рис. 4б), темновой ток i_1

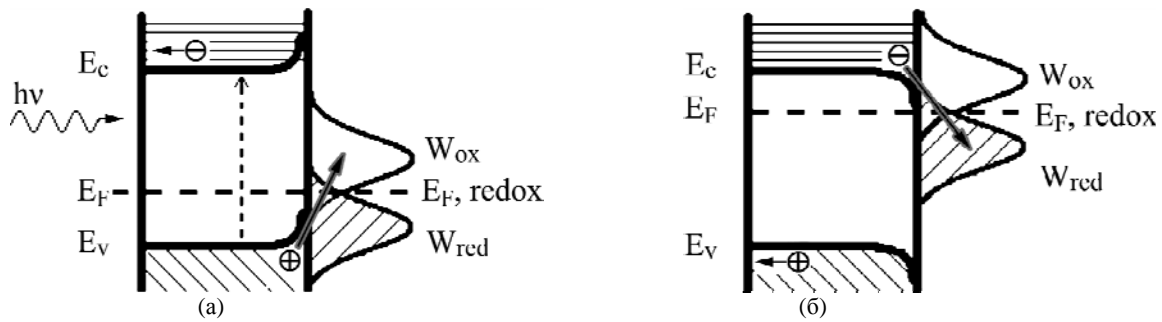


Рис. 4. Зонные диаграммы контакта *n*-типа полупроводник–электролит: (а) при засветке квантами с энергией $h\nu > \Delta E_g$ (для CdS); (б) в темноте.

обусловлен основными носителями (электронами) полупроводника [14–16]. Учитывая это, в цепь (рис. 3) добавлен гальванический элемент, играющий роль источника электродвижущих сил и условно обозначающий процесс преобразования света в электрический ток. Гальванический элемент последовательно соединен с резистором R3, поскольку преобразование происходит только на освещаемой поверхности пленки.

Помимо этого, в цепь параллельно R2 включен конденсатор C_1 , который учитывает емкость двойного электрического слоя на границе полупроводник–электролит [17, 18]. Наличие емкости C_1 объясняет наблюдаемое сходство формы регистрируемого сигнала с формой сигнала на выходе дифференцирующей цепи при подаче на ее вход импульсов напряжения прямоугольной формы (рис. 5). Резистор R1 учитывает сопротивление электролита.

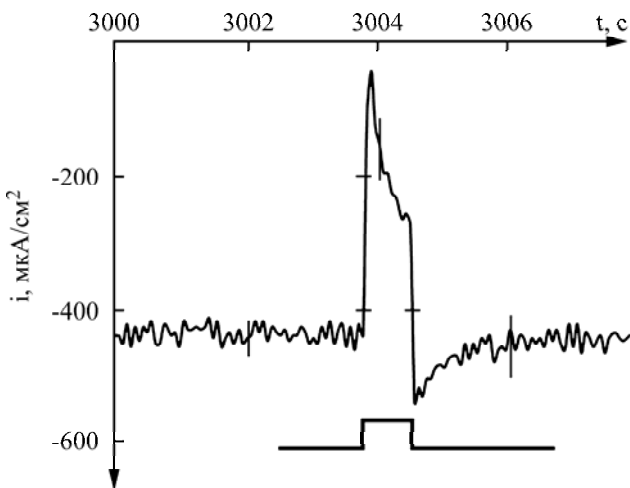


Рис. 5. Реакция катодной плотности тока на прямоугольный импульс света.

В рамках предложенной модели предполагается, что при засветке пленки на контакте полупроводник–электролит возникает фототок i_2 , противоположный темновому (катодному) току i_1 (рис. 3). Вклад i_2 в общий измеряемый ток приводит к его отклонению в анодную сторону.

Наряду с этим необходимо принять во внимание тот факт, что вследствие генерации неравновесных носителей заряда освещенный участок

полупроводника представляет собой канал пониженного сопротивления, способствующий лучшей проводимости в обе стороны – как от анода к катоду, так и обратно. По этой причине моделью учитывается наличие тока i_3 , возникающего в моменты засветки пленки и протекающего параллельно и сонаправленно с током i_1 . Таким образом, суммарная плотность тока будет складываться из трех составляющих:

$$i = i_1 - i_2 + i_3. \quad (1)$$

Для исключения вероятности влияния на описанные выше явления контакта SnO_2/CdS была зарегистрирована вольт-амперная характеристика на структуре $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{графит}$ (рис. 6). Из приведенной характеристики видно, что на переходе SnO_2/CdS потенциальный барьер отсутствует, а сам контакт является омическим. Попытки зафиксировать фотоэдс на данной структуре также показали отсутствие реакции на свет, что позволяет рассматривать гетеропереход SnO_2/CdS как контакт, обладающий омическими свойствами, не влияющими на наблюдаемые физические процессы.

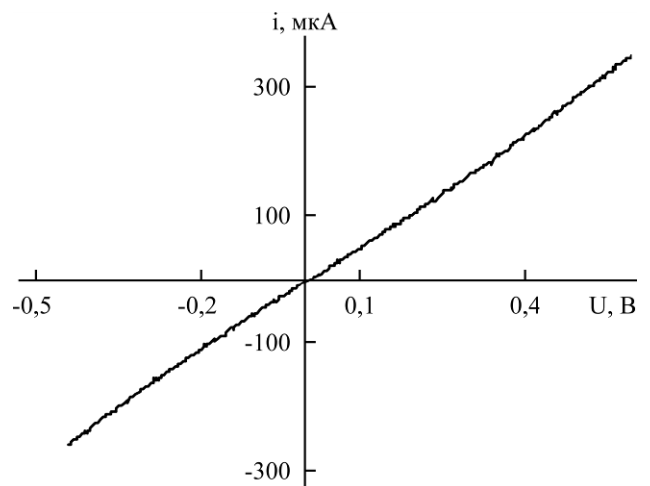


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика, зарегистрированная на структуре $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{графит}$.

Для определения фототока, создаваемого на контакте полупроводник–электролит, можно прибегнуть к модели вентиляльного элемента на тонком *p-n* переходе [19]. Применительно к

рассматриваемому случаю контакта полупроводника n -типа с электролитом, как уже говорилось выше, фототок определяется неравновесными носителями заряда (дырками). Дырочная составляющая тока, создаваемая при поглощении света в n -области p - n перехода, описывается следующим выражением:

$$i_2 = \frac{Seg_s}{1 + s \left(\frac{d}{D_p} \right)}, \quad (2)$$

где e – заряд электрона; S – площадь освещаемой области; g_s – скорость поверхностной генерации носителей заряда; s – скорость рекомбинации; d – толщина n -области; D_p – коэффициент диффузии дырок.

Поскольку ток i_3 по природе своей является отклонением катодной плотности тока от темного значения в результате понижения сопротивления пленки под действием света, то его можно выразить через темновой ток i_1 :

$$i_3 = i_1 \frac{R_2}{R_3}. \quad (3)$$

Тогда уравнение для всплесков катодной плотности тока при засветке примет вид:

$$\Delta i = \frac{Seg_s}{1 + s \left(\frac{d}{D_p} \right)} + i_1 \frac{R_2}{R_3}. \quad (4)$$

Применение данного уравнения позволяет получить результаты, близкие к экспериментальным (рис. 2а,б – пунктирная кривая). Согласно данной модели, в начальный момент времени, когда на поверхности катода отсутствует слой полупроводника, реакция на свет тоже отсутствует. Далее по мере образования на поверхности полупроводникового слоя возникают условия, необходимые для генерации фототока. Поскольку толщина пленки при этом составляет десятки нанометров, то поглощением излучения в пленке можно пренебречь. Следовательно, возникающая на границе CdS-электролит фотоэдс практически одинакова как при фронтальной, так и при тыловой засветке слоя. В связи с этим знак Δi не зависит от направления засветки.

Рост пленки характеризуется не только изменением толщины d . Несовершенство поверхности поликристаллического слоя SnO₂, применяемого в качестве проводящей подложки, приводит к неравномерному распределению скорости образования новой фазы на поверхности катода, вследствие чего на начальной стадии осаждения площадь не является константой, а представляет собой функцию, зависящую от времени. В первые минуты осаждения поверхность покрывается отдельными

островками, и реальная площадь контакта полупроводник-электролит оказывается гораздо меньше площади освещаемой области. При продолжительном осаждении островковые образования постепенно срастаются между собой, образуя сплошную пленку: с этого момента площадь, фигурирующая в выражении (2), является константой и равна площади освещаемой области. Увеличение реальной площади перехода S объясняет рост амплитуды колебаний тока под действием импульсов света в промежутке времени с момента начала осаждения и до максимального значения Δi (рис. 2). Неточность в определении закона изменения площади фоточувствительного слоя во времени может быть причиной расхождения между теоретическими и экспериментальными кривыми (рис. 2).

При фронтальной засветке картина происходящего более всего приближается к примеру тонкого вентильного фотоэлемента. Поскольку свет падает на поверхность полупроводника, непосредственно контактирующую с электролитом, то освещенная область перемещается вместе с границей раздела сред (рис. 7а). Динамика колебаний тока под действием света объясняется изменением толщины пленки и ее площади. В связи с тем что с ростом d темпы генерации носителей заряда на границе полупроводник-электролит в этом случае остаются достаточно высокими, то ток i_2 на протяжении всего цикла осаждения будет доминировать над током i_3 , чем и объясняется отсутствие инверсии Δi при больших значениях d .

В случае засветки с тыльной стороны в начале роста пленки, когда толщина слоя настолько мала, что поглощением света в пленке можно пренебречь, скорость генерации носителей g_s будет максимальна, а амплитуда скачков тока при засветке станет в основном определяться площадью перехода. По мере роста пленки граница раздела фаз электролит-полупроводник отдалится от поверхности, через которую свет попадает в пленку. Таким образом, с точки зрения зависимости $\Delta i(t)$ в пленке протекают два конкурирующих процесса. С одной стороны, прирост площади дает положительный вклад в фототок i_2 , с другой – рост толщины способствует поглощению света в объеме пленки, в итоге до границы раздела доходит свет, интенсивность которого определяется законом Бугера-Ламберта-Бера [20]. Вследствие чего генерация носителей в слое L (равном сумме ширины области пространственного заряда и длины свободного пробега дырок) у поверхности перехода убывает по мере роста пленки (рис. 7б), а вместе с ней убывает и вклад в амплитуду фототока. Поскольку начиная с некоторого d ,

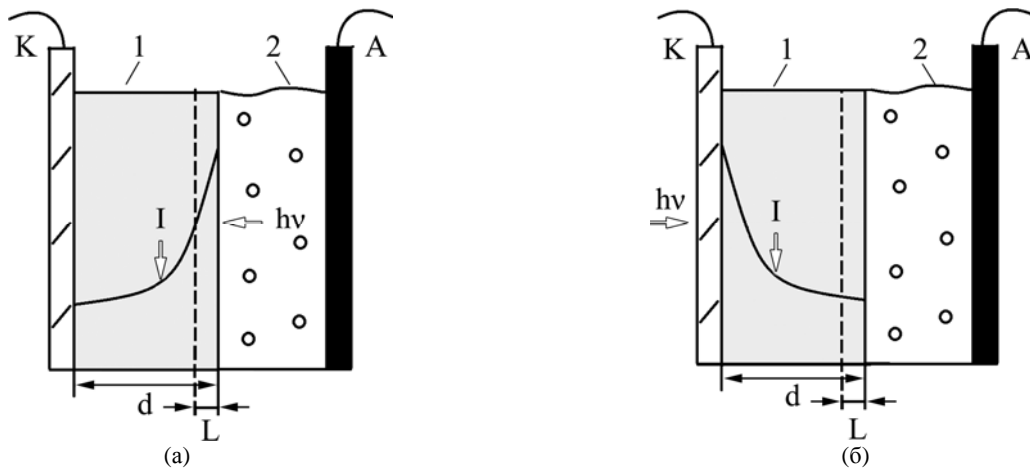


Рис. 7. Распределение интенсивности света I в слое полупроводника в зависимости от направления засветки и толщины пленки. 1 – CdS; 2 – электролит; К – катод; А – анод.

$S = \text{const}$ и положительный вклад в i_2 больше не растет, а отрицательный вклад за счет поглощения продолжает расти, то зависимость $\Delta i(t)$ проходит через максимум. Спад амплитуды Δi обусловлен, во-первых, рекомбинационными процессами, которые при $d > L$ приводят к потере большего числа образованных в объеме пленки фотодырок, во-вторых – понижением интенсивности света, дошедшего до перехода полупроводник-электролит.

В этом случае при определенной d интенсивность дошедшего до перехода света настолько мала, что ток i_3 преобладает над фототоком i_2 , в результате чего кривая $\Delta i(t)$ проходит через ноль, а затем Δi меняет знак (рис. 2б).

Таким образом, в начальный период осаждения отклонение катодной плотности тока от рабочего (темнового) значения в анодную сторону обусловлено преимущественно вкладом дырочного фототока i_2 вследствие генерации на переходе полупроводник-электролит. Инверсия направления рассматриваемых отклонений (для случая засветки с тыльной стороны пленки) связана с ростом электронной проводимости полупроводникового слоя, следствием чего является сдвиг катодной плотности тока от темнового значения в катодную сторону на величину, равную $(i_3 - i_2)$.

Тот факт, что изменение направления отклонения света в начале и в конце синтеза обусловлено различными механизмами, подтверждается изменениями в форме всплесков на кривой зависимости катодной плотности тока от продолжительности осаждения. На рис. 8а видно, что в начале осаждения реакция катодной плотности тока на прямоугольный импульс света типична для цепи с дифференцирующими свойствами, как та, что представлена на рис. 3. Напротив, в конце синтеза (после инверсии зависимости $\Delta i(t)$) форма импульсов типична для релаксации фотопроводимости (рис. 8б).

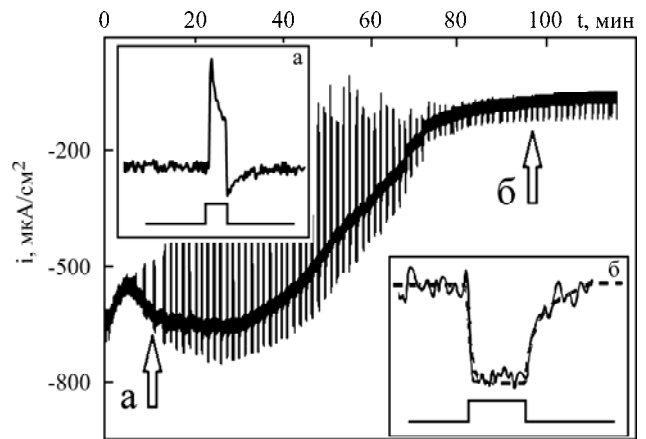


Рис. 8. Зависимость катодной плотности тока от продолжительности осаждения и его реакция на свет: (а) – в начале осаждения; (б) – в конце осаждения.

Определение толщины пленки

Дальнейшие исследования влияния засветки прозрачного катода в процессе роста полупроводниковых пленок и CdS в частности могут оказаться полезными для определения толщины пленки непосредственно в процессе ее выращивания. Для замеров была выбрана лицевая засветка образца, так как в отличие от засветки с тыльной стороны в этом случае можно пренебречь поглощением света в объеме пленки, что повышает точность результатов.

Для выражения толщины пленки из амплитуды скачков катодной плотности тока в момент засветки было использовано уравнение (4), в котором через $g_s = \nu I_0 e^{-kd}$ учитывается скорость поверхностной генерации неравновесных носителей заряда. Поскольку значение толщины пленки d фигурирует не только в знаменателе уравнения, но и в степени экспоненты, то для выражения d через Δi приходится прибегать к численному решению.

Результат пересчета амплитуды всплеска в толщину пленки представлен кривой a на рис. 9.

Видно, что в начале процесса зависимость имеет недействительный участок. Это связано с тем, что при расчете в качестве площади S использовалась константа, равная площади освещенной области пленки, а не функция $S(t)$. Затруднения в определении реальной площади фоточувствительного слоя в начальный период осаждения (вплоть до момента, когда S станет константой) приводят к искажению результатов расчета на начальном участке кривой. Сопоставление результатов пересчета с результатами, полученными из закона Фарадея (кривая б на рис. 9), позволяет оценить степень отклонения модельной кривой от теоретически рассчитанной. Видно, что зависимость $d(t)$ за весь период роста пленки меняется по двум законам. Оба линейные, но с различным наклоном. Это объясняется тем, что по мере образования на поверхности катода высокоомной фазы (CdS) его поверхностное сопротивление растет, падает катодная плотность тока, вследствие чего понижается скорость роста пленки (участок кривой I) (рис. 9). Началу участка II кривой соответствует этап, на котором вся проводящая поверхность покрыта слоем полупроводника ($S = \text{const}$), дальнейшее убывание тока связано только с ростом толщины пленки. Об этом свидетельствует меньший угол наклона участка зависимости на указанном промежутке кривой (см. рис. 9 – участок II).

Экстраполяция первого участка до пересечения с осью времен позволяет восстановить приблизительный ход зависимости на участке, где она искажена (рис. 9в).

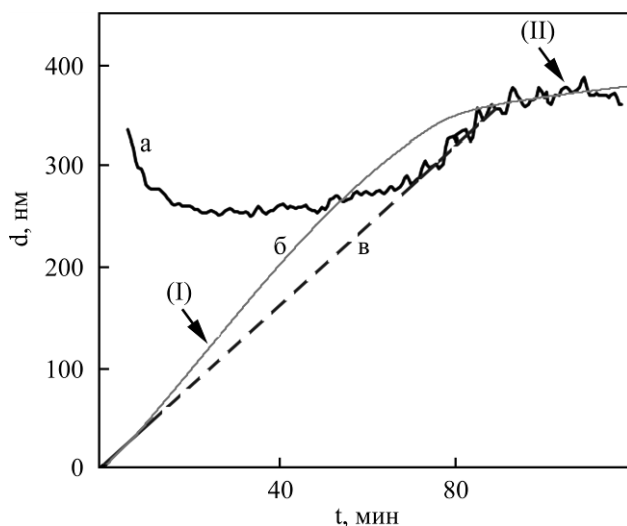


Рис. 9. Зависимость $d(t)$, полученная: по результатам модели (а); из закона Фарадея (б); при предполагаемом ходе кривой (в) $d(t)$.

Определение площади пленки

Расчеты на основе зависимости $\Delta i(t)$ (или $\Delta i(d)$) могут быть использованы для измерения реальной площади перехода полупроводник-

электролит в процессе покрытия поверхности катода пленкой.

Как уже упоминалось выше, площадь полупроводниковой пленки является функцией от времени и претерпевает изменения вплоть до момента полного покрытия катода слоем CdS, после чего площадь можно считать константой.

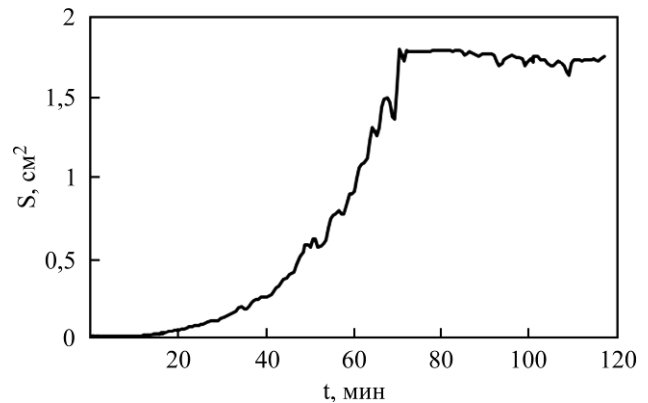


Рис. 10. Изменение площади фоточувствительного слоя в процессе осаждения.

На базе полученной модели могут также быть получены данные об изменении реальной площади фоточувствительного слоя в ходе синтеза. Подставив в уравнение (4) рассчитанную с помощью закона Фарадея толщину d и выразив площадь S , может быть получена функция $S(t)$, с точностью которой были определены выход по току и константы в уравнении (4) (рис. 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования влияния импульсов света на катодную плотность тока в процессе осаждения тонких пленок сульфида кадмия. Предложена эквивалентная электрическая цепь, позволяющая интерпретировать результаты экспериментов и сопоставить их с теоретическими расчетами. На базе описанной модели проведены расчеты зависимости $d(t)$ и $S(t)$. Предложенные методы легко поддаются автоматизации и позволяют создать обратную связь в производственном цикле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Savadogo O. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 1998, **52**, 361–388.
2. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Salman E.G. et al. *Thin Solid Films*. 1996, **280**, 16–19.
3. Enriquez J.P., Mathew X. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2003, **76**, 313–322.
4. Kim Y., Jung J., Kim S., Chae W.S. *Mater Trans*. 2013, **54**(8), 1467–1472.
5. Абдинов А.Ш., Мехтиев Н.М., Мамедов Г.М., Амирова С.И. *Физика и техника полупроводников*. 2006, **40**(12), 1476–1478.

6. Power G.P., Peggs D.R., Parker A.J. *Electrochim Acta*. 1981, **26**(5), 681–682.
7. Fatas E., Herrasti P., Arjona F., Garcia Camarero E. et al. *Electrochim Acta*. 1987, **32**(1), 139–148.
8. Ли Т.А., Клочко Н.П. *Радиофизика и электроника*. 2007, **12**(2), 367–371.
9. Mammadov M.N., Aliyev A. Sh., Elrouby M. *Int J Thin Film Sci Tec*. 2012, **1**(2), 43–53.
10. Zarebska K., Skompska M. *Electrochim Acta*. 2011, **56**, 5731–5739.
11. Hiie J., Dedova T., Valdna V., Muska K. *Thin Solid Films*. 2006, **443**, 511–512.
12. *Solar Energy conversion. Solid-State Physics Aspects*. Ed. Seraphin B.O. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979. 320 p.
13. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. *Фотоэлектрохимия полупроводников*. М.: Наука, 1983. 312 с.
14. Батенков В.А. *Электрохимия полупроводников. Учеб. пособие*. Изд. 2-е, допол. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.
15. Rudiger Memming. *Semiconductor Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 412 p.
16. Bagotsky V.S. *Fundamentals of electrochemistry*. Second Edition New Jersey: Wiley-VCH, 2005. 719 p.
17. Скорлетти В.В. *Теоретическая электрохимия*. Изд. 2-е, стереотипное. Ленинград: Госхимиздат, 1963. 589 с.
18. Koryta J., Dvorak W., Kavan L. *Principles of Electrochemistry* Second Edition. New York, Wiley-VCH, 1993. 497 p.
19. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. *Физика полупроводников*. М.: Наука, 1977. 672 с.
20. Сивухин Д.В. *Поглощение света и уширение спектральных линий. Общий курс физики. Т IV*. М.: Физматлит, 2005. 792 с.

Поступила 23.11.17

После доработки 20.12.17

Summary

The paper presents the results of observations of photosensitivity of a cadmium sulfide films during their electrochemical deposition. An equivalent electric circuit corresponding to processes on an electrode is offered. A mathematical model describing these processes is deduced.

Keywords: electrochemical deposition, cadmium sulfide, photosensitivity, equivalent circuit, mathematical model.