

06;07;12

Высокоэффективные фотопреобразователи на основе поликристаллических гетероструктур соединений $A^{II}B^{VI}$

© А.В. Комащенко, К.В. Колежук, П.П. Горбик,
Н.О. Май, Г.И. Шереметова

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев

Поступило в Редакцию 5 августа 1999 г.

Получены тонкопленочные поликристаллические гетероструктуры соединений $A^{II}B^{VI}$ и на их основе изготовлены новые высокоэффективные поверхностно-барьерные фотопреобразователи типа $p-Cu_{1.8}S/n-A^{II}B^{VI}/n-A^{II}B^{VI}$ (квантовая эффективность ~ 0.9). Гетероструктуры перспективны для создания солнечных элементов и фотодетекторов ультрафиолетовой радиации, не чувствительных к видимому свету.

Поверхностно-барьерные фотопреобразователи типа $p-Cu_{1.8}S/n-CdS$ хорошо изучены [1–3]. На таких структурах получены приемники коротковолновой области спектра и солнечные элементы. Структура $p-Cu_{1.8}S/n-CdS$ легла в основу серийно изготовленных фотодетекторов ультрафиолетового излучения (тип ФПД-1, СКБ «Спектр», Киев). Эти приборы, не уступая по чувствительности фотодиодам на Si и GaP, более устойчивы к воздействию ультрафиолетовой радиации повышенной интенсивности.

В настоящей работе исследуется возможность применения к поликристаллическим пленкам полупроводников $A^{II}B^{VI}$ (среди которых нет материалов с близкими постоянными кристаллической решетки)

некоторых гетероструктурных концепций, реализованных в монокристаллических решеточно-согласованных системах соединений $A^{III}B^V$ [4], с целью создания эффективных фотопреобразователей новых типов.

Образцы для исследований получались осаждением слоев соединений $A^{II}B^{VI}$ методом горячих стенок [5,6] с несколькими автономными источниками. Одно из основных отличий настоящих структур от известных состоит в том, что при их изготовлении создавались условия квазиэпитаксиального роста поликристаллических слоев на ориентирующих поликристаллических подложках. В качестве последних использовались низкоомные пленки CdS толщиной около $3 \mu\text{m}$, которые осаждались на металлизированные ситалловые пластины. В едином технологическом цикле без нарушения вакуума на таких подложках выращивались рабочие слои гетероструктур, толщина которых ($\sim 0.6 \div 1.0 \mu\text{m}$) примерно соответствовала протяженности фотоактивной области. Последняя представляет собой сумму ширины области пространственного заряда и длины диффузии дырок в n - $A^{II}B^{VI}$. При переходе от ориентирующей подложки к рабочей области гетероструктуры встраивались тонкие (менее 500 \AA) промежуточные прослойки переменного химического состава. Это позволило существенно уменьшить рассогласование решеток и получить тонкие и достаточно совершенные фотоактивные слои. Изготовление гетероструктур завершалось, как и обычно [1–3], термическим осаждением в вакууме тонкой ($\sim 300 \text{ \AA}$) пленки $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ p -типа проводимости.

Характерной особенностью исследуемых (и описанных ранее) структур является резкий, асимметричный p – n -переход между вырожденным сульфидом меди (концентрация дырок $p \sim 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) и $A^{II}B^{VI}$ (концентрация электронов $n \sim 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Поэтому область пространственного заряда полностью сосредоточена в $A^{II}B^{VI}$ и $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ заметного вклада в фотоэффект не вносит (исключение представляет ситуация, рассмотренная в [3]).

Спектральные зависимости квантовой эффективности η гетероструктур нескольких типов приведены на рис. 1. Видно, что минимальное значение η наблюдается в гетероструктуре p - $\text{Cu}_{1.8}\text{S}/n$ - ZnS/n - CdS (кривая 1). Квантовая эффективность гетероструктуры p - $\text{Cu}_{1.8}\text{S}/n$ - CdTe/n - CdS (кривая 3) приближается по величине к теоретическому пределу ($\eta \sim 0.94$). Мы полагаем, что степень согласования постоянных решеток подложки (CdS) и фотоактивных слоев на всех структурах примерно одинакова (это обеспечивает способ их получения).

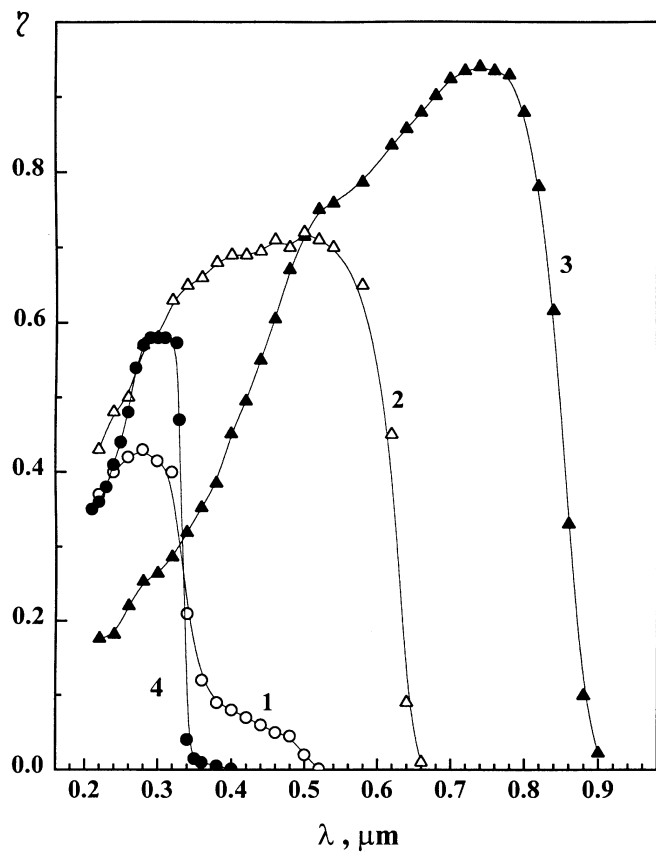


Рис. 1. Спектральные зависимости η гетероструктур: $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-ZnS}/n\text{-CdS}$ (кривая 1), $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-CdSe}/n\text{-CdS}$ (кривая 2), $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-CdTe}/n\text{-CdS}$ (кривая 3), $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-ZnS}/n\text{-CdSe}$ (кривая 4), η — квантовая эффективность.

Рассмотрим схематические зонные диаграммы n – n -гетероконтакта между подложкой и активной областью структур (рис. 2). Решеточно-согласующие прослойки не показаны. Зонные диаграммы гетероконтакта $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ известны и поэтому также не приводятся. Обращает внимание принципиально разный характер потенциального барьера ΔE_v ,

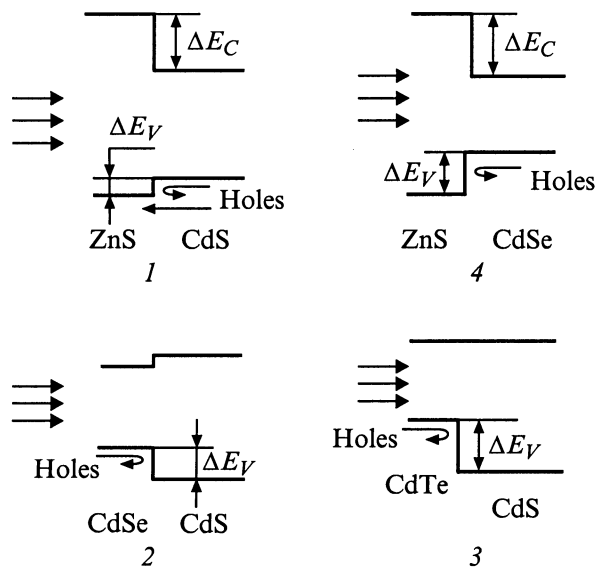


Рис. 2. Схема $n-n$ -фрагмента зонных диаграмм гетероструктур $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}/n\text{-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$: 1 — $n\text{-ZnS}/n\text{-CdS}$, 2 — $n\text{-CdSe}/n\text{-CdS}$, 3 — $n\text{-CdTe}/n\text{-CdS}$, 4 — $n\text{-ZnS}/n\text{-CdSe}$.

на границе полупроводников с различной шириной запрещенной зоны. В структурах второго и третьего типа наличие барьера для дырок ΔE_V способствует уменьшению рекомбинационных потерь в области тылового контакта, что и обуславливает высокие значения η . Отметим также, что определенный вклад в высокое значение η вносит и общая для поликристаллических поверхностно-барьерных структур $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ особенность — небольшие оптические потери. Это связано с низким коэффициентом отражения от текстурированной поликристаллической поверхности и высоким пропусканием ($> 90\%$) тонкой пленки сульфида меди в видимой области спектра.

В спектральной характеристике гетероструктуры $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-CdSe}/n\text{-CdS}$ наблюдается сдвиг длинноволновой границы фотоэффекта в коротковолновую область (кривая 2, рис. 1). Это обусловлено тем, что в данном образце толщина CdSe ($< 0.6 \mu\text{m}$)

недостаточна для эффективного поглощения краевого излучения. Вместе с тем диодные характеристики структуры примерно соответствуют случаю оптимальной толщины CdSe, что свидетельствует о высоком качестве даже настолько тонких фоточувствительных слоев.

Система $n\text{-ZnS}/n\text{-CdS}$ представляет собой гетеропереход, в котором должен наблюдаться эффект широкозонного окна (освещение со стороны ZnS, протяженность области пространственного заряда почти вдвое превышает толщину сульфида цинка). Токовая чувствительность, однако, в спектральной области, соответствующей собственному поглощению сульфида кадмия, значительно меньше ожидаемой (кривая 1, рис. 1). Это связано с барьером $\Delta E_v \sim 0.2 \text{ eV}$ (рис. 2, диаграмма 1), который частично прозрачен для фотогенерированных в этой области неосновных носителей, но существенно ограничивает их перенос в широкозонную составляющую гетероструктуры.

Описанная ситуация (наличие на гетерогранице барьера для неосновных носителей) может быть использована при разработке новых типов фотоэлектрических приборов. Так, например, одной из актуальных задач сенсорной микроэлектроники является создание «слепого» к видимому свету фотодетектора ультрафиолетового излучения. Попытки изготовления такого детектора на основе широкозонного сульфида цинка до сих пор были безуспешными, что обусловлено рядом технологических трудностей. Они связаны с получением тонкой, совершенной, низкоомной пленки ZnS и созданием к ней омического контакта. Как было показано выше, эту проблему можно обойти путем использования сульфида кадмия в качестве электрода и ориентирующей подложки. Для устранения чувствительности гетероструктуры в видимой области (за краем собственного поглощения ZnS) необходимо найти полупроводник, создающий в валентной зоне на гетерогранице с ZnS потенциальный барьер, величина которого будет достаточной для исключения вклада в общий фототок узкозонной компоненты гетероструктуры. В качестве такого, технологически просто получаемого с заданными электрофизическими параметрами, материала может быть использован селенид кадмия. В этом случае величина потенциального барьера составляет $\Delta E_v \sim 0.8 \text{ eV}$ (рис. 2, диаграмма 4). Спектральная зависимость η гетероструктуры $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-ZnS}/n\text{-CdSe}$, полученной на поликристаллической подложке CdSe, приведена на рис. 1 (кривая 4). Видно, что вклад узкозонной компоненты в общий фототок гетероструктуры отсутствует. Токовая чувствительность на длине волны $\lambda = 0.25 \mu\text{m}$ достигает

0.12 A/W. При естественном солнечном освещении (летний безоблачный полдень, широта г. Киева) доля фотоответа в длинноволновом диапазоне ($\lambda > 0.4 \mu\text{m}$) составляла менее 1% от интегральной фоточувствительности гетероструктуры этого типа.

Таким образом, получены гетероструктуры на основе фотоактивных слоев соединений $A^{II}B^{VI}$ высокого качества, осажденные на поликристаллические ориентирующие подложки методом горячих стенок. Изготовлены высокоэффективные тонкопленочные поверхностно-барьерные фотопреобразователи типа $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-A}^{II}\text{B}^{VI}/n\text{-A}^{II}\text{B}^{VI}$ (квантовая эффективность ~ 0.9). Гетероструктуры перспективны для создания солнечных элементов и фотодетекторов коротковолнового излучения, в частности не чувствительных к видимому свету детекторов ультрафиолетовой радиации.

Авторы признательны В.Н. Комащенко за инициирование работы и плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] Колежук К.В., Комащенко В.Н., Павелец С.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 16. С. 48-51.
- [2] Bobrenko Yu.N., Kislyuk V.V., Kolezhuk K.V. et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1994. V. 33. N 1. P. 83-90.
- [3] Бобренко Ю.Н., Павелец А.М., Павелец С.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 12. С. 9-13.
- [4] Алферов Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 1. С. 3-18.
- [5] Lopez-Otero A. // Thin Solid Films. 1978. V. 49. N 1. P. 3-57.
- [6] Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.Б. Эпитаксиальные пленки $A^{II}B^{VI}$. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. 310 с.