

Поверхностно-барьерные фотопреобразователи с варизонными слоями в области пространственного заряда

© Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец[¶], А.М. Павелец, Т.В. Семикина, Н.В. Ярошенко

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 14 апреля 2014 г. Принята к печати 20 мая 2014 г.)

Реализуется оригинальная возможность управления параметрами поверхностно-барьерных структур $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}-n\text{-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ путем встраивания тонкого варизонного слоя в область пространственного заряда фотопреобразователя. Учитывается особенность квазиэлектрических полей, встраиваемых в область пространственного заряда, связанная с тем, что увеличение тянущего поля для неосновных носителей тока может сопровождаться уменьшением потенциального барьера для основных носителей. Правильный выбор параметров варизонного слоя $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, встроенного в область пространственного заряда структуры $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$, позволил увеличить в 2 раза квантовую эффективность в ультрафиолетовой области спектра. Для фотопреобразователей $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ с промежуточным слоем $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ достигнуто уменьшение на 3 порядка величины темновых диодных токов при сохранении высокой квантовой эффективности.

1. Введение

Известно использование встроенных тянущих квазиэлектрических полей для снижения поверхностной рекомбинации в $p-n$ -переходах [1–7]. Поверхностная область преобразователя изготавливается из варизонного слоя (ВС), ширина запрещенной зоны которого возрастает к внешним границам, и квазиэлектрическое поле оттягивает фотоносители от освещаемой поверхности прибора.

В указанных случаях область пространственного заряда (ОПЗ) $p-n$ -перехода и варизонная область координатно разнесены. Вариант, когда для снижения поверхностной рекомбинации квазиэлектрическое поле встраивается в ОПЗ поверхностно-барьерной структуры $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}-n\text{-ZnSe}$, предложен в [8]. В настоящей работе такой подход реализуется в фотопреобразователях (ФП) $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$ и $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$. В ОПЗ встраиваются соответственно ВС $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ и $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$.

Для $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}-n\text{-ZnS}$ актуальным является снижение рекомбинации носителей на границе раздела, т.е. увеличение тянущего поля для неосновных носителей в фоточувствительном ZnS , в то время как для высокоэффективных ультрафиолетовых (УФ) преобразователей $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ из-за доминирования больших темновых туннельно-рекомбинационных токов [9–12] необходимо увеличение барьера для туннелирования основных носителей.

Поставленные задачи неоднозначны, поскольку особенностью квазиэлектрических полей, встраиваемых в ОПЗ поверхностно-барьерной структуры, является то, что увеличение тянущего поля для неосновных носителей может сопровождаться уменьшением барьера для основных носителей заряда и, следовательно, увеличением темновых диодных токов. Как будет показано далее, для решения конкретной задачи необходимо варьировать такие величины, как степень легирования ВС и значения параметра состава x твердого раствора на границе раздела поверхностно-барьерной структуры.

2. Получение многослойных структур фотопреобразователей

Многослойные структуры выращивались в едином технологическом цикле термическим испарением из двух автономных источников халькогенидов цинка и кадмия с конденсацией в квазизамкнутом объеме.

Поликристаллические слои CdS толщиной 4–5 мкм с концентрацией носителей заряда $n = 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ выращивались на металлизированных диэлектрических подложках. Указанная концентрация электронов в слоях CdS достигалась без дополнительного легирования посторонней примесью. Известно [13], что, регулируя концентрацию собственных дефектов решетки путем изменения условий приготовления кристаллов, можно варьировать в широком диапазоне концентрацию свободных носителей в полученных образцах CdS .

Далее на CdS выращивался варизонный слой $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ (с увеличением x в направлении роста). Варизонные слои получали методом выращивания с переменными температурами автономных источников CdS и ZnSe . Температура источников регулируется независимо, что позволяет изменять плотность компонент у подложки и соответственно контролировать соотношение CdS и ZnSe в варизонном слое.

Создание ФП завершалось осаждением барьерообразующего слоя сульфида меди p -типа проводимости в его стабильной модификации $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$. Структура ФП обладает определяющими признаками поверхностно-барьерной: электрическое поле из-за резкой асимметрии легирования контактирующих материалов (концентрация дырок в $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ $p = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) практически полностью сосредоточено в базовом фоточувствительном слое.

Освещение структуры производится со стороны прозрачной составляющей $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, толщина слоя которой не превышает 10 нм. Преимущество использования сильно вырожденного полупроводника вместо металла определяется возможностью практического использования фо-

[¶] E-mail: pavelets@voliacable.com

тоэффекта в УФ области спектра, связанного с транспортом горячих носителей заряда [10]. Кроме того, отсутствует фотоэод Фаулера, которая приводит в случае использования металлической пленки к нежелательной для УФ преобразователя длинноволновой чувствительности.

Технологический процесс получения структуры с фоточувствительным ZnS включал последовательное выращивание на металлизированных ситалловых пластинах следующих слоев: CdS с концентрацией электронов $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ толщиной $\sim 3\text{--}4 \text{ мкм}$, варизонного слоя $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S} \sim 0.1 \text{ мкм}$ (с уменьшением x в направлении роста), фоточувствительного слоя ZnS толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$ и верхнего BC $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (с увеличением x в направлении роста) толщиной $\sim 50 \text{ нм}$. На поверхность структуры наносился слой $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$. Ширина ОПЗ поверхностно-барьерных структуры составляла $\sim 0.3 \text{ мкм}$.

В данной структуре фоточувствительный слой ZnS эпитаксиально выращивался на низкоомной CdS-подложке. Известно, что структурное совершенство гетероэпитаксиальных слоев и их физические свойства в значительной мере зависят от плотности дефектов, связанных с различием периодов решетки сопрягающихся материалов. Для снижения плотности структурных дефектов, связанных с рассогласованием постоянных решеток активного эпитаксиального слоя ZnS и материала подложки, выращивался промежуточный варизонный слой $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$.

Как было показано ранее, в случае однотипного халькогена (S или Se), т.е. при выращивании ZnS на подложке CdS [14] либо ZnSe на CdSe [8], точечные дефекты решетки донорного типа в подложках халькогенида кадмия стимулируют образование соответствующих дефектов в эпитаксиально наращиваемых слоях. Прораствание точечных дефектов из CdS через BC в фотоактивный слой приводит к росту ZnS с концентрацией электронов $n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, достаточной для эффективной работы ФП, что позволяет избежать нежелательного для поликристаллических слоев легирования посторонней примесью. Указанная закономерность наблюдается и при выращивании верхнего слоя $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$.

При выращивании ZnSe на подложке CdS с промежуточным слоем $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$, т.е. в случае разной природы халькогена, вышеуказанный эффект прораствания точечных дефектов донорного типа неэффективен, при этом и ZnSe, и BC остаются высокоомными, с $n < 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Данные рентгенофазового анализа показали, что все поликристаллические слои структуры являются текстурированными и монофазными.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Многослойные структуры с фоточувствительным слоем ZnS

На рис. 1, *a, b* представлены в качественном виде зонные диаграммы структур до и после нанесения ба-

рьерообразующего слоя $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$. Как указывалось выше, при выращивании такой структуры решается вопрос получения низкоомного $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ и ZnS без дополнительно легирования. Уровни Ферми (абсолютные значения энергии F , рис. 1, *a*) в составляющих структуры с точностью до 0.05 эВ совпадают, что соответствует случаю однородного легирования — случаю, при котором возможно наиболее эффективное использование квазиэлектрических полей для снижения поверхностной рекомбинации фотоносителей.

Величину диффузионного потенциала ϕ в структуре $\text{Cu}_{1.8}\text{S}\text{--}\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}\text{--}\text{ZnS}$ можно записать (см. рис. 1, *b*) как

$$\phi = \phi_1 - (\chi - \chi_1), \quad (1)$$

где ϕ_1 — диффузионный потенциал в структуре $\text{Cu}_{1.8}\text{S}\text{--}\text{ZnS}$ без варизонного слоя, χ_1 и χ — сродство к электрону ZnS и твердого раствора, граничащего с $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, соответственно. Равновесный диффузионный потенциал для электронов ϕ зависит от химического состава твердого раствора на границе раздела (параметра состава x), степени легирования ZnS и не зависит от легирования варизонного слоя.

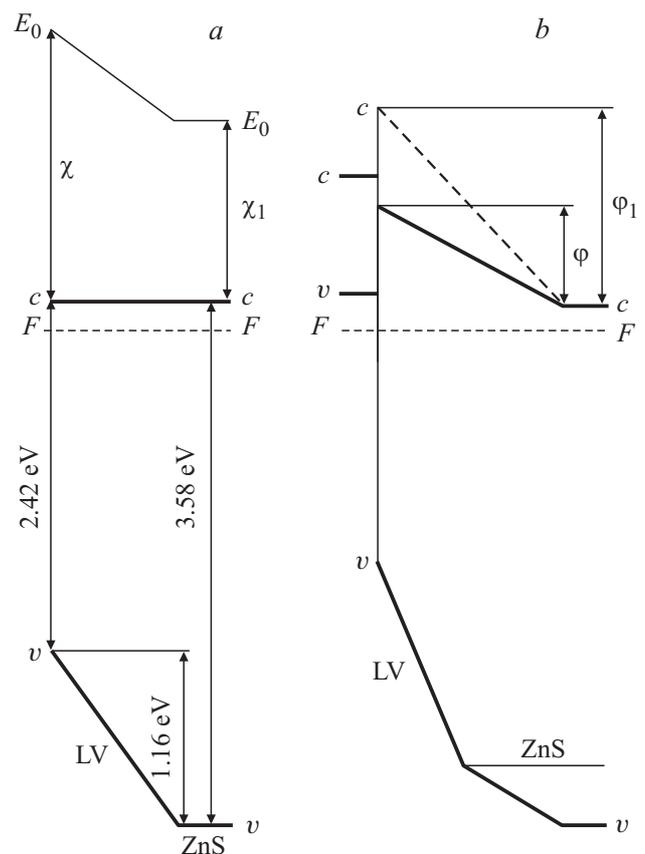


Рис. 1. Энергетические зонные диаграммы гетероструктур $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}\text{--}\text{ZnS}$ (*a*) и $\text{Cu}_{1.8}\text{S}\text{--}\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}\text{--}\text{ZnS}$ (*b*). F — уровень Ферми, c — зона проводимости, v — валентная зона, LV — варизонный слой, χ_1 и χ — сродство к электрону соответственно ZnS и твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, граничащего с $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, ϕ и ϕ_1 — диффузионные потенциалы, E_0 — положение уровня вакуума.

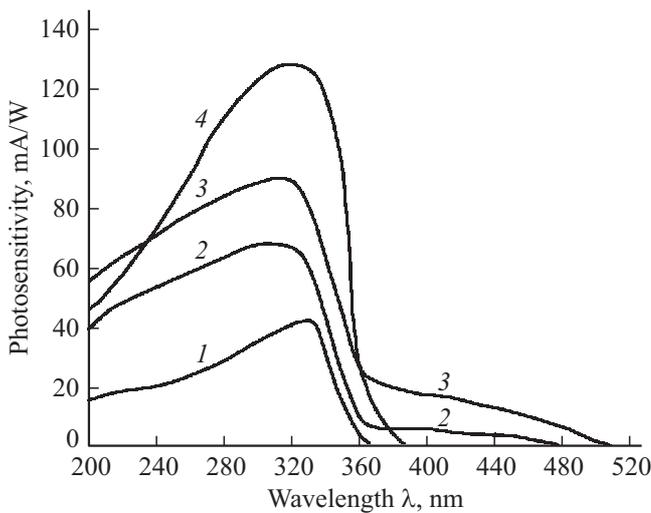


Рис. 2. Спектры фототока преобразователей $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$ (1) и $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}-\text{ZnS}$ с различными значениями параметра x_0 : 0.6 (2), 0.8 (3), 0.3 (4).

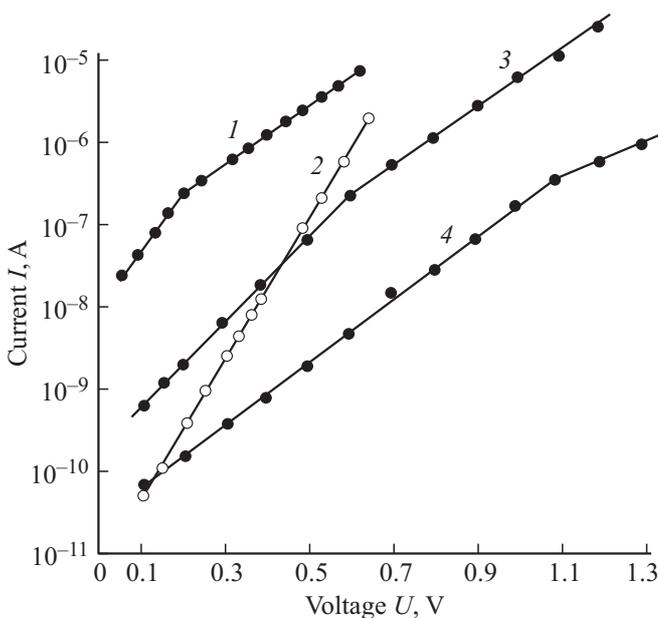


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ преобразователей: 1 — $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$, 2 — $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}-\text{CdS}$, 3 — $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}-\text{ZnS}$ с $x_0 = 0.8$, 4 — $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}-\text{ZnS}$ с $x_0 = 0.3$.

Очевидно, что, добиваясь максимального увеличения тянущего поля для дырок (максимальные значения χ), мы уменьшаем, как видно из (1), барьер для электронов. Следовательно, оптимальный состав твердого раствора (параметр состава x_0), граничащего с $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, должен выбираться с учетом сохранения достаточно больших значений φ .

На рис. 2 приведены спектральные характеристики ФП. Кривые 2 и 3 относятся к структурам с ВС в ОПЗ. Толщина ВС в обоих случаях $\sim (150-200)$ нм, значения

параметра состава твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ соответственно $x_0 = 0.6$ и 0.8 . Видно заметное увеличение фоточувствительности по сравнению с ФП без приповерхностного ВС (кривая 1).

Оптимальный результат получен в работе при значениях $x_0 = 0.3$ и толщине ВС ~ 50 нм (кривая 4). Уменьшение толщины ВС приводит к увеличению тянущего поля на границе раздела и, следовательно, к увеличению чувствительности. Кроме того, практически отсутствует длинноволновая чувствительность за краем собственного поглощения ZnS , наблюдающаяся для ФП с толстым ВС и связанная с поглощением света в последнем (кривые 2 и 3).

На рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследованных ФП. Кривые 3 и 4 иллюстрируют тот факт, что с увеличением параметра x_0 , а следовательно, увеличением χ твердого раствора, граничащего с $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, как следует из (1), величина φ уменьшается. Действительно, темновые токи при $x_0 = 0.8$ (кривая 3) больше таковых при $x_0 = 0.3$ (кривая 4). Последнее объясняет и различие в наблюдаемых значениях эдс холостого хода ФП: 0.85 и 1.1 В соответственно.

3.2. Многослойные структуры с фоточувствительным слоем CdS

Для ФП $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ актуальным является увеличение потенциального барьера, ограничивающего темновые туннельные токи основных носителей заряда. С этой целью в ОПЗ поверхностно-барьерной структуры встраивался тонкий ВС $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$. В данном варианте, в отличие от случая, рассмотренного выше, при встраивании ВС в ОПЗ ширина запрещенной зоны будет увеличиваться к границе раздела. Следовательно, отличаться должен и характер легирования слоя $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$, поскольку при однородном легировании квазиполе для дырок будет уменьшать поле контактной разности потенциалов.

На рис. 4, а представлена в качественном виде зонная диаграмма ВС, выращенного на CdS , которая обосновывает указанный выбор типа ВС. Действительно, как видно из рисунка, квазиэлектрические поля перемещают электроны и дырки в противоположных направлениях, пространственно их разделяя. Реализуется нужное нам увеличение барьера для электронов. В структуре $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}-\text{CdS}$ (рис. 4, б) диффузионный потенциал φ будет равен

$$\varphi = \varphi_1 + (\chi - \chi_1), \quad (2)$$

где φ_1 — диффузионный потенциал в структуре $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ без варизонного слоя, χ_1 и χ — сродство к электрону ZnSe и CdS соответственно.

Абсолютные значения φ не зависят от степени легирования ВС, в то время как для сохранения величины и направления тянущего поля для дырок необходимо учитывать характер легирования ВС, встраиваемого в ОПЗ.

Зонная диаграмма на рис. 4, а соответствует случаю, когда термодинамическая работа выхода не изменяется

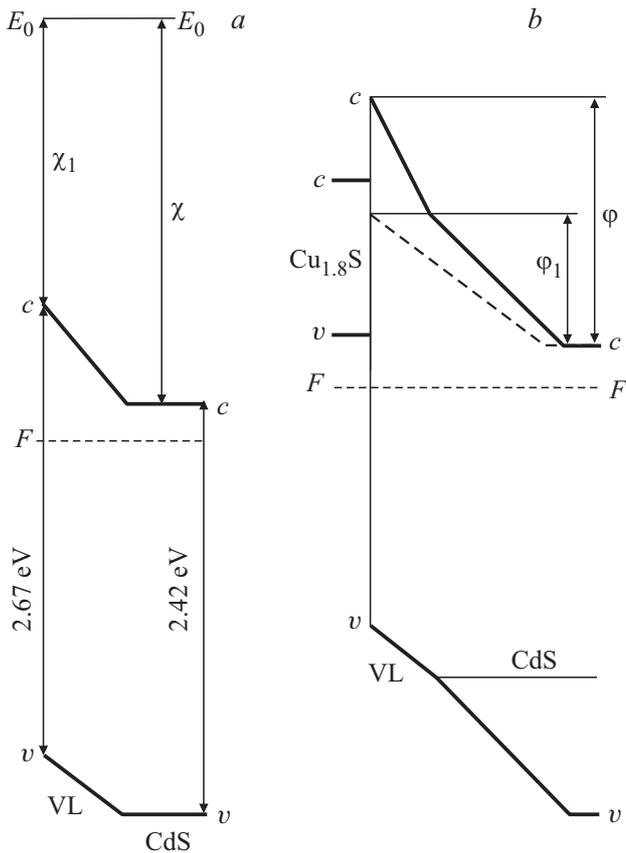


Рис. 4. Энергетические зонные диаграммы гетероструктур $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}-\text{CdS}$ (a) и $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}-\text{CdS}$ (b). F — уровень Ферми, c — зона проводимости, v — валентная зона, VL — варизонный слой, χ и χ_1 — средство к электрону соответственно CdS и твердого раствора $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$, граничащего с $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, ϕ и ϕ_1 — диффузионные потенциалы, E_0 — положение уровня вакуума.

вдоль структуры и существуют только квазиэлектрические поля для дырок и электронов. Очевидно, что для сохранения величины и нужного направления полей работа выхода BC не должна изменяться (рис. 4, a) или должна увеличиваться в направлении к поверхности.

Таким образом, в отличие от предыдущего случая ФП на основе ZnS, варизонный слой, встраиваемый в ОПЗ, должен быть достаточно высокоомным. Применяемая в работе методика получения слоя $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ обеспечивает реализацию указанного требования.

На рис. 3 (кривые 1 и 2) представлены прямые ветви вольт-амперных характеристик (ВАХ) ФП $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ и $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}-\text{CdS}$. Параметры BC $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$: толщина ~ 300 нм, ширина запрещенной зоны и, следовательно, значения параметра x BC увеличиваются к границе раздела. Для этого случая $x_0 = 0.6$.

Вольт-амперную характеристику $I(U)$ функционально можно описать как $I = I_0 \exp(\alpha U)$, где в случае доминирования тепловых процессов $\alpha = e/\beta kT$ (T — температура, k — постоянная Больцмана). Необычная смена

наклона ВАХ в полупологарифмическом масштабе (когда наклон прямых с увеличением прямого напряжения уменьшается, а не увеличивается) для ФП без BC (рис. 3, кривая 1) типична для переходов с $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}$ [9], в которых доминируют рекомбинационно-туннельные токи.

Как видно из рис. 3 (кривая 2), при встраивании в ОПЗ варизонного слоя темновые токи уменьшаются на 3 порядка величины. В структуре преобладают надбарьерные токи, для которых $\beta = 1.1$, а $I_0 < 10^{-12}$ А (площадь образцов 25 мм^2).

4. Заключение

Отсутствие качественных $p-n$ -гомо- и гетеропереходов на основе широкозонных соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ делает актуальной задачу усовершенствования наиболее эффективных поверхностно-барьерных структур на основе поликристаллических $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, в которых в качестве прозрачной составляющей используется вырожденный $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}$.

В работе реализуется оригинальная возможность управления параметрами поверхностно-барьерных структур $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}-n\text{-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ путем встраивания тонкого варизонного слоя в область пространственного заряда фотопреобразователя. Учитывается особенность квазиэлектрических полей, встраиваемых в ОПЗ, связанная с тем, что увеличение тянущего поля для неосновных носителей тока может сопровождаться уменьшением барьера для основных носителей.

При выборе варизонного слоя необходимо варьировать такие параметры BC, как направление градиента запрещенной зоны BC, встроенного в ОПЗ, толщина BC, характер легирования и значение параметра состава x_0 твердого раствора, граничащего с $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$.

Правильный выбор параметров варизонного слоя $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, встроенного в ОПЗ структуры $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$, позволил увеличить в 2 раза квантовую эффективность в ультрафиолетовой области спектра. Для фотопреобразователей $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ с промежуточным слоем $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ достигнуто уменьшение на 3 порядка величины темновых диодных токов при сохранении высокой квантовой эффективности.

Список литературы

- [1] В.М. Евдокимов. Радиотехника и электроника, **10** (7), 1314 (1965).
- [2] D.L. Foucht. J. Vac. Sci. Technol., **14** (1), 57 (1977).
- [3] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, М.Б. Каган, В.И. Корольков, Т.С. Табаров, Ф.М. Таджиев. Письма ЖТФ, **3** (6), 725 (1977).
- [4] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, Ю.М. Задиранов, В.И. Корольков, Т.С. Табаров. Письма ЖТФ, **4** (6), 305 (1978).
- [5] Ж.И. Алфёров. УФН, **172** (9), 1068 (2002).
- [6] Г. Кремер. УФН, **172** (9), 1087 (2002).
- [7] В.А. Холоднов. ФТП, **47** (1), 68 (2013).

- [8] Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, А.М. Павелец, Н.В. Ярошенко. ФТП, **47** (10), 1381 (2013).
- [9] С.Ю. Павелец, Т.М. Сванидзе, В.П. Тарасенко. Укр. физ. журн., **18**, 581 (1983).
- [10] Ю.Н. Бобренко, А.М. Павелец, С.Ю. Павелец, В.М. Ткаченко. Письма ЖТФ, **20** (12), 9 (1994).
- [11] Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, А.М. Павелец. Приборы и техника эксперимента, № 6, 107 (2007).
- [12] Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, А.М. Павелец, М.П. Киселюк, Н.В. Ярошенко. ФТП, **44** (8), 1114 (2010).
- [13] *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* , под ред. А.Н. Георгобиани, М.К.Шейнкмана (М., Наука, 1986).
- [14] Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, А.М. Павелец. ФТП, **43** (6), 830 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Surface-barrier photoconverters with graded-gap layers in the space-charge region

*Yu.N. Bobrenko, S.Yu. Pavelets, A.M. Pavelets,
T.V. Semikina, N.V. Yaroshenko*

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

Abstract An original possibility to exert control over parameters of $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}-n\text{-A}^{II}\text{B}^{VI}$ surface-barrier structures is realized by embedding a thin graded-gap layer into photoconverter space-charge region (SCR). We took into account the feature of quasielectric fields embedded into SCR that increase of drag field for minority charge carriers may be accompanied by reduction of potential barrier for majority charge carriers. The proper choice of parameters of a $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ graded-gap layer embedded into the SCR of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$ structure made it possible to double photoconversion quantum efficiency in the UV spectral region. A three order decrease of diode dark currents was achieved for $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ photoconverters with a $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ interlayer, on retention of high quantum efficiency.