

06

## Спектральная чувствительность твердого раствора $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$

© А.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, К.Т. Холиков, Д. Сапаров

Физико-технический институт АН РУз, Ташкент

E-mail: Sh\_usmonov@rambler.ru

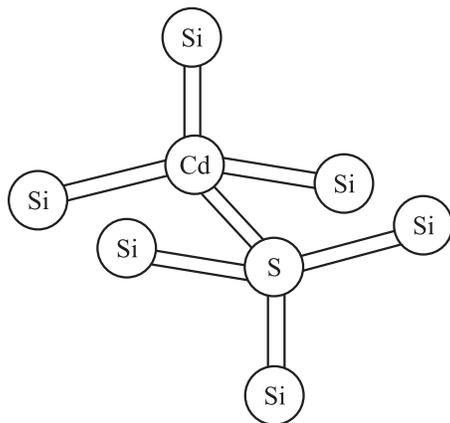
Поступило в Редакцию 13 марта 2007 г.

Методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема оловянного раствора-расплава выращивались эпитаксиальные слои твердого раствора  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$  ( $0 \leq x \leq 0.01$ )  $n$ -типа проводимости на  $p\text{Si}$  подложках. Исследованы спектральные зависимости фоточувствительности  $p\text{Si}-n(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$  структуры. Обнаружен пик чувствительности при  $E \approx 2.35 \text{ eV}$ , который, по-видимому, обусловлен уровнем молекул  $\text{CdS}$ , расположенным на  $1.25 \text{ eV}$  ниже потолка валентной зоны кремния.

PACS: 78.20.-e, 81.05.Hd

Повышение эффективности солнечных элементов (СЭ) остается актуальной проблемой преобразования солнечной энергии. В последнее время вырос интерес к исследованию примесного фотовольтаического (ПФВ) эффекта, суть которого заключается в том, что субзонные [1,2] и надзонные [3] фотоны, поглотившиеся на примесных атомах, энергетические уровни которых лежат в запрещенной и валентной зонах соответственно, дают дополнительный вклад в фототок СЭ. Эффективность практического применения ПФВ-эффекта во многом определяется концентрацией примесных атомов в кристаллической решетке, а также степенью заполнения и положением их энергетических уровней в зонной диаграмме. Изовалентные примеси, энергетические уровни которых лежат в запрещенной зоне базового полупроводника, называются валентно-зонными изовалентными (ВЗИП) [4]. Валентно-зонными изовалентными примесями могут быть атомы или молекулы полупроводниковых материалов, запрещенные зоны ( $E_{g,i}$ ) у которых больше, чем запрещенная зона ( $E_g$ ) базового полупроводника,  $E_{g,i} > E_g$ .

Поскольку в производстве СЭ широко используемым материалом является кремний и учитывая, что в  $\text{Si}$  СЭ 33% фотонов солнечного спектра в коротковолновой области не дают вклада в фототок, пред-



**Рис. 1.** Пространственная конфигурация двух тетраэдрических связей  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$ .

ставляет интерес исследование влияния ВЗИП на фотоэлектрические свойства Si. Одним из подходящих ВЗИП для кремния является CdS. Суммы валентности атомов молекул CdS и  $\text{Si}_2$  равны. Суммы ковалентных радиусов атомов молекул CdS и  $\text{Si}_2$  имеют близкие значения, соответственно  $r_{\text{CdS}} = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Si}_2} = 2.34 \text{ \AA}$ , и их взаимное замещение не сильно деформирует кристаллическую решетку и должно образовать непрерывный твердый раствор замещения [5] в виде  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$ . Пространственная конфигурация двух тетраэдрических связей твердого раствора  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$  представлена на рис. 1.

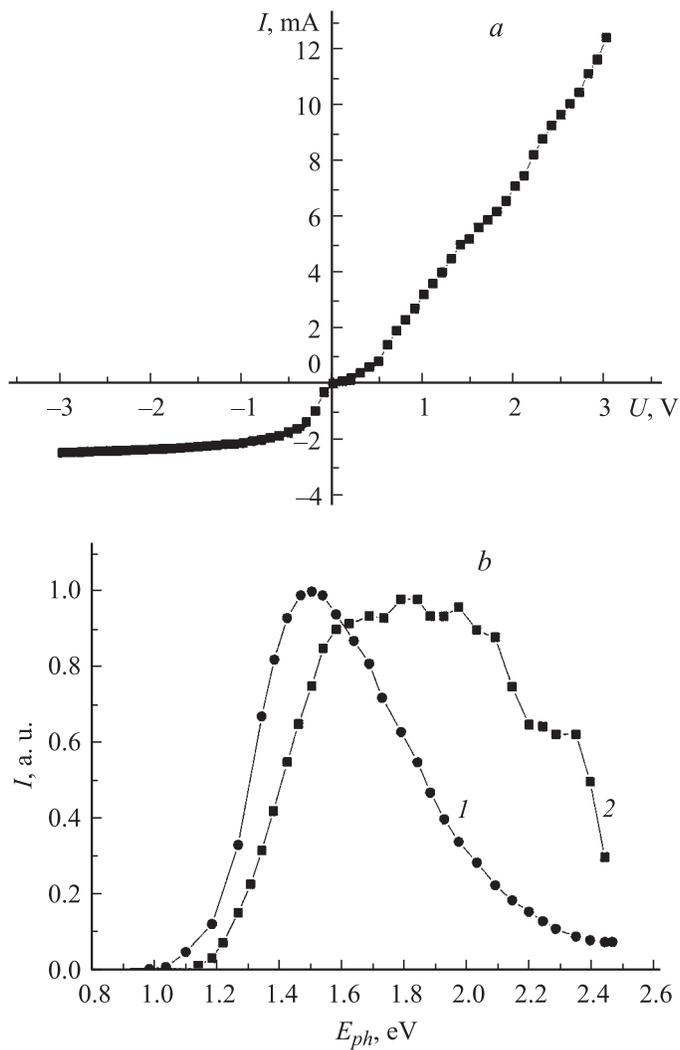
В целях выяснения фотовольтаического эффекта примесей CdS в кремниевых структурах мы исследовали фоточувствительности твердого раствора  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$ , выращенного методом жидкофазной эпитаксии по технологии, описанной в работе [6]. Подложками служили кремниевые шайбы диаметром 20 mm и толщиной  $\sim 350 \mu\text{m}$ , вырезанные из монокристаллического кремния *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho \approx 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ . Рост эпитаксиального слоя осуществлялся из ограниченного объема оловянного раствора-расплава в атмосфере очищенного палладием водорода. Состав раствора-расплава был получен на основе предварительных исследований системы Si–CdS–Sn и литературных данных [7–9]. Выращенные эпитаксиальные слои имели

толщину  $10 \div 20 \mu\text{m}$  и были  $n$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho \approx 0.016 \Omega \cdot \text{cm}$ .

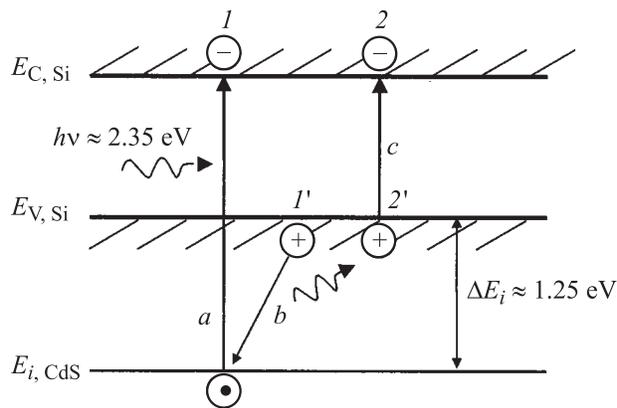
На рентгеновском микроанализаторе „Jeol“ JSM 5910 LV-Japan были проведены исследования химического состава поверхности и скола выращенных эпитаксиальных слоев непрерывного твердого раствора  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$ . Анализ растровых картин эпитаксиальных слоев показывает, что распределение компонентов по поверхности пленки однородное и состав твердого раствора  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$  по толщине слоя изменяется в пределах  $x = 0 \div 0.01$ .

Были исследованы вольт-амперные характеристики и спектральные зависимости fotocувствительности структуры  $p\text{Si}-n(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$ . Эти зависимости приведены на рис. 2. На рис. 2, *b* кривая 1 соответствует переходу  $n(\text{Si})$  эпитаксиального слоя без изовалентных примесей CdS, кривая 2 — с примесями CdS. Видно, что в образце с примесями CdS присутствует пик чувствительности в коротковолновой области спектра при значениях энергии фотонов  $E_{\text{ph}} = 2.35 \text{ eV}$ . Известно, что ширина запрещенной зоны CdS  $E_{g,\text{CdS}} = 2.48 \text{ eV}$  больше, чем  $E_{g,\text{Si}} = 1.1 \text{ eV}$ . Ковалентная связь атомов молекул CdS прочнее, чем Si–Si связь. Однако, когда молекула CdS замещает два атома кремния в тетраэдрической решетке кремния (рис. 1), связь Cd–S ослабевает под влиянием окружающих ее атомов кремния. Это, по-видимому, обуславливает возникновение примесного уровня CdS, расположенного на  $\Delta E_i = E_{\text{ph}} - E_{g,\text{Si}} = 1.25 \text{ eV}$  ниже потолка валентной зоны кремния (рис. 3).

Поскольку CdS прямозонный, а Si не прямозонный полупроводник, то коэффициент поглощения его в собственной области поглощения больше, чем коэффициент поглощения кремния. Следовательно, в коротковолновой области спектра излучения площадь сечения фотоэмиссии электронов с примесных молекул CdS больше, чем площадь сечения фотоэмиссии электронов со связи Si–Si. Рентгеновский микроанализ показывает, что в выращенных эпитаксиальных слоях молярное содержание CdS составляет  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , поэтому на образцах с примесями CdS наблюдается повышение фотоотклика в коротковолновой области спектра. Это, по-видимому, обусловлено влиянием фотовольтаического эффекта на валентно-зонные примеси CdS, суть которого заключается в том, что кванты с энергией  $E_{\text{ph}} \geq 2E_{g,\text{Si}}$ , поглощенные примесями CdS, создают дырки, расположенные на примесных уровнях (переход — *a*, рис. 3), на места которых могут переходить электроны с потолка валент-



**Рис. 2.** *a* — темновая вольт-амперная характеристика  $p\text{Si}-n(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$  ( $x \approx 0.01$ ) структуры; *b* — спектральная зависимость фоточувствительности: *1* — для  $p\text{Si}-n\text{Si}$ , *2* — для  $p\text{Si}-n(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{CdS})_x$  ( $x \approx 0.01$ ) структур с эпитаксиальными слоями толщиной  $\sim 10 \mu\text{m}$ .



**Рис. 3.** Энергетическая зонная диаграмма кремния с валентно-зонной изовалентной примесью CdS. Электронные переходы: *a* — с примесного уровня; *b* — с испусканием фотона энергией  $h\nu = \Delta E_i$ ; *c* — образование дополнительной электронно-дырочной пары за счет излучения *b*.

ной зоны кремния, испуская кванты с энергией  $h\nu \geq E_{g, Si}$  (переход — *b*, рис. 3). Эти кванты, будучи поглощенными атомами кремния, создают дополнительные электронно-дырочные пары (переход — *c*, рис. 3). В результате один фотон с энергией  $E_{ph} \geq 2E_{g, Si}$  генерирует две пары фотоносителей (см. рис. 3, электронно-дырочные пары *1, 1'* и *2, 2'*), что соответствует повышению фоточувствительности  $pSi-n(Si_2)_{1-x}(CdS)_x$  структур в коротковолновой области спектра с энергией фотонов  $E_{ph} \geq 2.30$  eV (см. рис. 2, *b*).

Работа выполнена в рамках задания гранта Ф-2-152. Физика фундаментальных исследований ЦН и ТРУЗ.

## Список литературы

- [1] Luque A, Marti A. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. N 26. P. 5014–5017.
- [2] Beaucame G, Brown A.S., Keevers M.J., Corkish R., Green M.A. // Prog. Photovolt. Res. Appl. 2002. V. 10. P. 345–353.
- [3] Саидов М.С. // Гелиотехника. 2002. № 1. С. 3–6.
- [4] Саидов М.С. // Гелиотехника. 2005. № 3. С. 67–72.

- [5] Саидов М.С. // Гелиотехника. 2001. № 3. С. 4–10.
- [6] Saidov A.S., Razzakov A.Sh., Risaeva V.A., Koschanov E.A. // Materials chemistry and physics. 2001. V. 68. P. 1–6.
- [7] Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975. С. 328.
- [8] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. II. М.: Metallurgizdat, 1962.
- [9] Саидов А.С., Саидов М.С., Кошчанов Э.А. Жидкостная эпитаксия компенсированных слоев арсенида галлия и твердых растворов на его основе. Ташкент: Фан, 1986. 127 с.