

## Фотоэлектрические преобразователи с варизонными слоями на основе ZnSe

© Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец<sup>¶</sup>, А.М. Павелец, Н.В. Ярошенко

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

(Получена 5 декабря 2012 г. Принята к печати 10 декабря 2012 г.)

В качестве подложки для эпитаксиального выращивания ZnSe используются ориентированные поликристаллические слои CdSe. Для исключения механизма образования структурных дефектов, связанных с рассогласованием постоянных решеток активного эпитаксиального слоя и материала подложки, выращивался промежуточный варизонный слой  $Cd_xZn_{1-x}Se$ . В такой структуре прораствание точечных дефектов донорного типа из подложки в наращиваемые слои приводит к образованию низкоомного слоя ZnSe. На ZnSe наносился барьерообразующий слой  $p-Cu_{1.8}S$ . Для уменьшения рекомбинационных потерь фотоносителей на границе раздела поверхностно-барьерного преобразователя  $p-Cu_{1.8}S-n-ZnSe$  предложен и реализован вариант дополнительного встраивания тонкого варизонного слоя в область объемного заряда фотопреобразователя.

Интерес к ZnSe как перспективному материалу для полупроводниковой фотоэлектроники определяется большой шириной запрещенной зоны,  $E_g = 2,67$  эВ, и возможностью эпитаксиального выращивания высококачественных монокристаллических пленок на GaAs-подложках, которые имеют такую же структуру и близкую постоянную кристаллической решетки. На основе гетеропереходов ZnSe–GaAs получены эффективные солнечные преобразователи и фотодетекторы коротковолнового диапазона спектра [1–5]. Используя тройные соединения  $ZnSe_xS_{1-x}$ , можно добиться полного согласования параметров решеток пары  $ZnSe_xS_{1-x}$ –GaAs. На таких структурах были получены высокоэффективные  $p-i-n$ -фотодиоды голубого–ультрафиолетового диапазона [5].

В настоящей работе сообщается о получении фотопреобразователей (ФП) на основе поликристаллических пленок ZnSe. В качестве подложки для выращивания высококачественных поликристаллических пленок ZnSe выбран поликристаллический CdSe. Для исключения механизма образования структурных дефектов, связанных с рассогласованием параметров решеток ZnSe и CdSe, используется промежуточный варизонный слой  $Cd_xZn_{1-x}Se$ . В работе также реализуется оригинальный вариант уменьшения рекомбинационных потерь фотоносителей путем дополнительного встраивания тонкого варизонного слоя в область пространственного заряда (ОПЗ) поверхностно-барьерной структуры фотопреобразователя.

Для получения гетероструктуры использовался метод квазизамкнутого объема [6]. Метод термического испарения из автономных источников полупроводниковых порошков с конденсацией в квазизамкнутом объеме на металлизированных ситалловых подложках позволяет получать качественные поликристаллические слои полупроводниковых соединений  $A^{IV}B^{VI}$  и непрерывный ряд их твердых растворов. Метод является оптимальным для получения пленок CdS и CdSe  $n$ -типа проводимости, на

основе которых получены эффективные фотопреобразователи ультрафиолетового излучения [7–10].

Физические свойства соединений  $A^{IV}B^{VI}$  в значительной мере определяются содержанием собственных точечных дефектов решетки, имеющих низкую энергию ионизации и проявляющих высокую электрическую активность. Известно [11], что, регулируя концентрацию точечных дефектов путем изменения условий приготовления кристаллов, можно варьировать в широком диапазоне концентрацию свободных носителей в образцах CdS и CdSe. Концентрация электронов в слоях  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  может быть получена без дополнительного легирования посторонней примесью.

Сложнее обстоит дело в случае соединений ZnS и ZnSe. При выращивании указанным выше методом не удается получить слои ZnSe с концентрацией  $n > 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , т.е. для успешного использования слоев для создания эффективных ФП требуется дополнительное легирование, крайне нежелательное для поликристаллических ФП из-за возможного осаждения примеси в межкристаллических прослойках и закорачивания  $p-n$ -перехода.

В данной работе для получения слоев с необходимыми для ФП характеристиками ZnSe выращивался на низкоомных подложках CdSe. 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 и материала подложки, выращивался промежуточный варизонный слой  $Cd_xZn_{1-x}Se$ . Варизонные слои получали методом выращивания с переменными температурами автономных источников испарения порошков CdSe и ZnSe. Метод отличается от известных [12–13] и позволяет получать варизонные слои для всего интервала значений  $x$  от 0 до 1. В данном методе температура источников CdSe и ZnSe регулируется независимо, что позволяет изменять плотность компонент у подложки и

<sup>¶</sup> E-mail: pavelets@voliacable.com

соответственно контролировать соотношение Zn и Cd в варизонном слое.

Использование CdSe и переходного слоя  $Cd_xZn_{1-x}Se$  позволяет вырастить достаточно совершенные поликристаллические гетероструктуры с верхним фоточувствительным слоем ZnSe. Данные рентенофазового анализа показывают, что слои халькогенида цинка, выращенные таким способом на ориентированных подложках CdSe, являются текстурированными и монофазными.

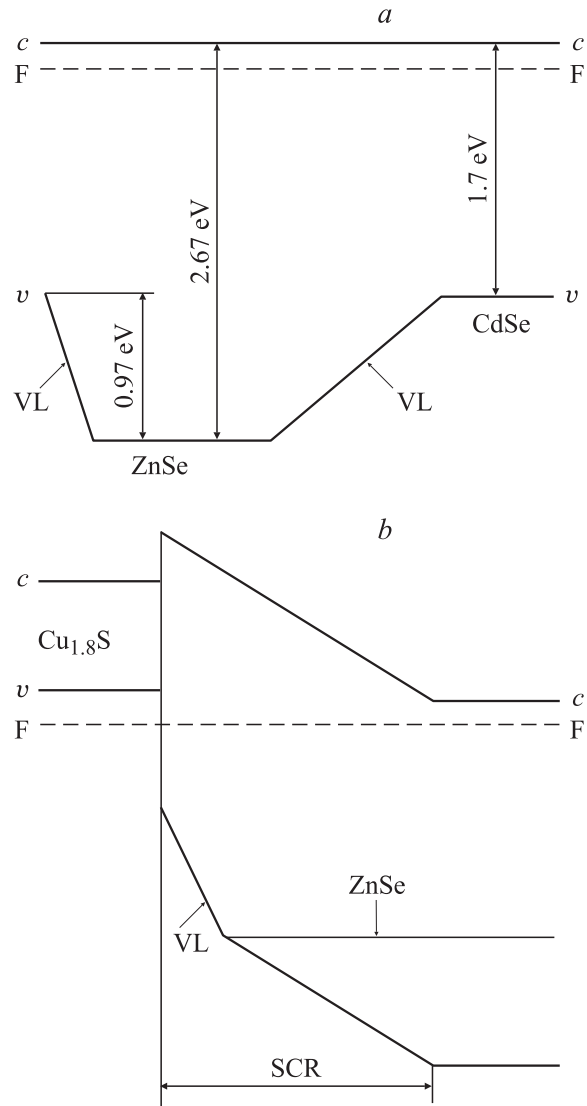
При выращивании таких структур также получен важный результат, который наблюдался нами ранее для ZnS [14]: точечные дефекты решетки донорного типа в подложках халькогенида кадмия стимулируют образование соответствующих дефектов в эпитаксиально наращиваемых слоях. Прораствание точечных дефектов из слоя CdSe через варизонный в фотоактивный слой приводит к росту ZnSe с концентрацией  $n \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , достаточной для эффективной работы ФП.

Технологический процесс получения ФП включал последовательное выращивание в едином технологическом цикле на металлизированных ситалловых пластинах следующих слоев: CdSe с концентрацией  $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  толщиной  $d \approx 5 \text{ мкм}$ , варизонного слоя  $Cd_xZn_{1-x}Se$  с  $d \approx 0.1 \text{ мкм}$  (с увеличением  $x$  в направлении роста), фоточувствительного слоя ZnSe с  $d \approx 1 \text{ мкм}$  и верхнего варизонного слоя  $Cd_xZn_{1-x}Se$  (с уменьшением  $x$  в направлении роста) толщиной  $d \approx 50 \text{ нм}$ . Роль последнего будет обсуждена далее.

Создание ФП завершалось осаждением барьерообразующего слоя сульфида меди  $p$ -типа проводимости в его стабильной модификации  $Cu_{1.8}S$ . Структура ФП обладает определяющими признаками поверхностно-барьерной: электрическое поле из-за резкой асимметрии легирования контактирующих материалов (концентрация дырок в  $Cu_{1.8}S$   $p \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и концентрация электронов в ZnSe  $n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) практически полностью сосредоточено в фоточувствительном слое ZnSe. Освещение структуры производится со стороны прозрачной составляющей  $Cu_{1.8}S$ , толщина слоя которой не превышает 10 нм.

На рис. 1, *a, b* представлены в качественном виде зонные диаграммы структур соответственно до и после нанесения барьерообразующего слоя  $Cu_{1.8}S$ . Надежный омический контакт слоя CdSe с металлизированной ситалловой подложкой (на рисунке не указана) обеспечивает омический тыльный контакт гетероструктуры.

Как указывалось выше, в такой структуре решается вопрос получения низкоомного ZnSe без легирования посторонней примесью. Определенная экспериментально концентрация электронов в ZnSe составила  $n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При концентрации электронов  $n \sim (1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  в слое CdSe уровни Ферми (абсолютные значения энергии  $F$ ) в указанных полупроводниках с точностью до 0.05 эВ совпадают и, таким образом, зона проводимости во всей системе на диаграмме будет параллельна уровню Ферми. Данная ситуация, отображенная на рис. 1, *a*, аналогична случаю достаточно



**Рис. 1.** Энергетические зонные диаграммы гетероструктуры  $Cd_xZn_{1-x}Se-ZnSe-Cd_xZn_{1-x}Se-CdSe$  (*a*) и фотоактивной части структуры с барьерообразующим слоем  $Cu_{1.8}S$  (*b*).  $F$  — уровень Ферми,  $c$  — зона проводимости,  $v$  — валентная зона, VL — варизонный слой, SCR — область пространственного заряда.

сильного однородного легирования — случаю, при котором возможно наиболее эффективное использование квазиэлектрического поля для снижения поверхностной рекомбинации неравновесных носителей [15–21].

Для снижения рекомбинации фотоносителей на границе раздела  $Cu_{1.8}S-ZnSe$  в исследуемых ФП предлагается дополнительно размещать тонкий варизонный слой в приповерхностной области фоточувствительного слоя, т. е. встраивать тянущее квазиэлектрическое поле в ОПЗ поверхностно-барьерной структуры. Поверхностно-барьерные структуры с тонким варизонным слоем, расположенным в ОПЗ и толщиной меньше протяженности ОПЗ, отличаются от известных структур с варизонным

приповерхностным слоем, когда ОПЗ  $p-n$ -перехода и область существования квазиэлектрического поля пространственно разнесены [15–21]. Квазиэлектрические поля в таких структурах оттягивают фотоносители от поверхности.

Отличается предлагаемый вариант и от варизонных поверхностно-барьерных ФП [22–24]. Действительно, в последнем случае структура ФП представляет собой контакт металла с варизонным кристаллом, когда ОПЗ расположена в приповерхностной области варизонного полупроводника.

В исследуемых ФП ширина запрещенной зоны варизонного слоя, расположенного в ОПЗ, уменьшается к границе раздела (рис. 1). Изменение  $E_g$  создает движущую силу и соответственно электрическое поле  $E_p = e^{-1}dE_g/dx$ . Для пары ZnSe и CdSe, для которой реализуется вариант полного перекрытия по энергии запрещенных зон (раздвижка зон по терминологии Г. Крёмера [19]), максимальный перепад ширин запрещенных зон  $\Delta E_g = 0.97$  эВ. Толщина  $d$  варизонного слоя не ограничивается необходимостью сохранения последовательного сопротивления, как в случае  $p-n$ -структуры с приповерхностным варизонным слоем, и может быть меньше 100 нм. При этом значение тянущего поля составляет  $E_p \sim 10^5$  В/см, и тогда скорость дрейфа дырок к границе раздела при характерных значениях подвижности  $\sim 30$  см<sup>2</sup>/В·с [11] будет  $v_d \approx 3 \cdot 10^6$  см/с. При значениях скорости поверхностной рекомбинации  $s_0 \sim 10^5$  см/с указанной величины  $v_d$  может быть достаточно для заметного снижения потерь фотоносителей на границе раздела.

В полученных структурах приповерхностный варизонный слой  $Cd_xZn_{1-x}Se$  с  $d \approx 50$  нм имеет на границе раздела значение параметра состава  $x = 0.45$ , что должно соответствовать перепаду  $\Delta E_g = 0.42$  эВ. Однако и этого оказывается достаточно для снижения потерь фотоносителей. Действительно, как видно из рис. 2, спектральная чувствительность ФП с варизонным слоем (кривая 1) заметно выше, чем ФП без встроенного в ОПЗ структуры варизонного слоя (кривая 2).

На рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследованных структур. Площадь образцов составляла 10 мм<sup>2</sup>. ВАХ  $I(U)$  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). Значения  $\beta$  (приведены на рисунке) и необычная смена наклона ВАХ в полупологарифмическом масштабе (когда наклон прямых с увеличением прямого напряжения уменьшается, а не увеличивается) типичны для переходов с  $p-Cu_{1.8}S$  [25], в которых доминируют рекомбинационно-туннельные токи. Различие параметров ВАХ образцов (кривые 1 и 2 на рис. 3) связаны с различными значениями потенциального барьера в структурах. Последнее объясняет и различие в наблюдаемых максимальных значениях эдс холостого хода ФП: 1.3 и 1.15 В соответственно.

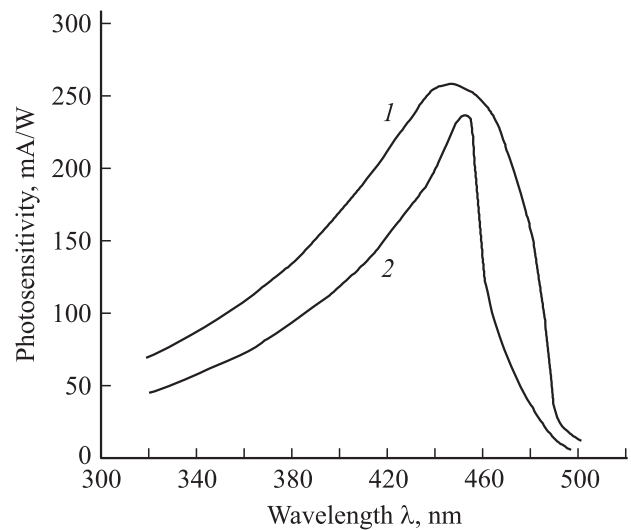


Рис. 2. Спектры фототока преобразователей  $Cu_{1.8}S-Cd_xZn_{1-x}Se-ZnSe$  (1) и  $Cu_{1.8}S-ZnSe$  (2).

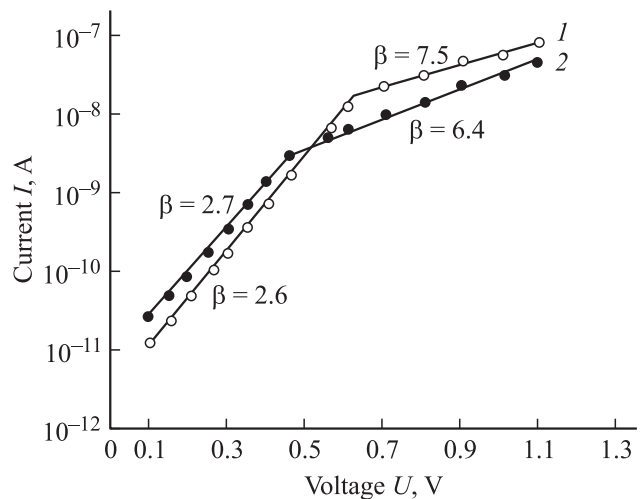


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ преобразователей  $Cu_{1.8}S-ZnSe$  (1) и  $Cu_{1.8}S-Cd_xZn_{1-x}Se-ZnSe$  (2).

В заключение укажем основные оригинальные результаты, полученные в настоящей работе:

— для ориентированного роста монофазных поликристаллических слоев ZnSe в качестве подложки использовались слои CdSe, при этом для исключения механизма образования структурных дефектов, связанных с рассогласованием постоянных решеток активного эпитаксиального слоя и материала подложки, выращивался промежуточный слой  $Cd_xZn_{1-x}Se$ ;

— при выращивании структуры точечные дефекты решетки донорного типа в подложках CdSe прорастают в варизонном слое и ZnSe, что позволяет избежать нежелательного для поликристаллических фоточувствительных слоев ZnSe дополнительного легирования посторонней примесью;

— предложен и реализован вариант уменьшения комбинационных потерь фотоносителей на границе раздела путем встраивания тянущего квазиэлектрического поля в ОПЗ поверхностно-барьерной структуры.

## Список литературы

- [1] Г.Г. Девятых, Б.В. Жук, А.А. Зленко, А.М. Прохоров, В.К. Хамылов, Г.П. Шипуло. Письма ЖТФ, **10** (2), 118 (1984).
- [2] Б.В. Жук, И.А. Жуков, А.А. Зленко. ФТП, **19** (8), 1405 (1985).
- [3] F. Vigue, E. Tournie, J.-P. Faurie. Electron Lett., **36** (4), 352 (2000).
- [4] E. Monroy, F. Vigue, F. Calle, J.I. Izpura, E. Munoz, J.P. Faurie. Appl. Phys. Lett., **77** (17), 2761 (2000).
- [5] K. Ando, H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, T. Abe, H. Kasada. Phys. Status Solidi B, **229** (2), 1065 (2002).
- [6] Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старх, Г.А. Филаретов. *Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме* (М., Сов. радио, 1975).
- [7] Ю.Н. Бобренко, А.М. Павелец, С.Ю. Павелец, В.М. Ткаченко. Письма ЖТФ, **20** (12), 9 (1994).
- [8] С.Ю. Павелец, А.В. Комащенко, В.Д. Фурсенко, П.П. Горбик. В сб.: *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* (Киев, Наук. думка, 1999) вып. 34, с. 106.
- [9] С.Ю. Павелец, Ю.Н. Бобренко, А.В. Комащенко, Т.Е. Шенгелия. ФТП, **35** (5), 626 (2001).
- [10] Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, А.М. Павелец, М.П. Киселюк, Н.В. Ярошенко. ФТП, **44** (8), 1114 (2010).
- [11] *Физика соединений  $A^IVB^VI$* , под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986).
- [12] O.N. Tufle, E.L. Stelzer. J. Appl. Phys., **40**, 4559 (1969).
- [13] Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, А.Н. Смоляр. *Варизонные полупроводники* (Киев, Выш. шк., 1989).
- [14] Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, А.М. Павелец. ФТП, **43** (6), 830 (2009).
- [15] В.М. Евдокимов. Радиотехника и электроника, **10** (7), 1314 (1965).
- [16] D.L. Foucht. J. Vac. Sci. Technol., **14** (1), 57 (1977).
- [17] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, М.Б. Каган, В.И. Корольков, Т.С. Табаров, Ф.М. Таджиев. Письма ЖТФ, **3** (6), 725 (1977).
- [18] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, Ю.М. Задиранов, В.И. Корольков, Т.С. Табаров. Письма ЖТФ, **4** (6), 305 (1978).
- [19] Ж.И. Алфёров. УФН, **172** (9), 1068 (2002).
- [20] Г. Крёмер. УФН, **172** (9), 1087 (2002).
- [21] В.А. Холоднов. ФТП, **47** (1), 68 (2013).
- [22] А. Беркелиев, Ю.А. Гольдберг, А.Н. Именков, Д. Мелебаев, Б.В. Царенков. ФТП, **12** (1), 96 (1978).
- [23] В.А. Бывальый, А.С. Волков, Ю.А. Гольдберг, А.Г. Дмитриев, Б.В. Царенков. ФТП, **13** (7), 1385, (1979).
- [24] А.Р. Аннаева, А. Беркелиев, В.Н. Бессолов, Ю.А. Гольдберг, Б.В. Царенков, Ю.П. Яковлев. ФТП, **15** (6), 1122 (1981).
- [25] С.Ю. Павелец, Т.М. Сванидзе, В.П. Тарасенко. Укр. физ. журн., **18**, 581 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

## Photoelectric converters with graded-gap layers based on ZnSe

Yu.N. Bobrenko, S.Yu. Pavelets, A.M. Pavelets, N.V. Yaroshenko

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

**Abstract** We used oriented polycrystalline CdSe layers as substrates for epitaxial growth of ZnSe. To exclude formation of structural defects related to misfit of the lattice constants between the active epitaxial layer and the substrate material, a graded-gap  $Cd_xZn_{1-x}Se$  interlayer was grown. In that structure, intergrowth of donor-type point defects from the substrate to the growing layers leads to appearance of a low-resistance ZnSe layer. A barrier-forming  $p-Cu_{1.8}S$  layer was deposited onto ZnSe. To reduce recombination losses of photocarriers at the  $p-Cu_{1.8}S-n-ZnSe$  interface of surface-barrier converter, we proposed and realized application of an additional thin graded-gap layer built in the space-charge region of the photoelectric converter.