Эффективные фотоэлектрические преобразователи ультрафиолетового излучения с варизонными слоями на основе ZnS

© Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец[¶], А.М. Павелец

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

(Получена 15 октября 2008 г. Принята к печати 24 октября 2008 г.)

Использование сверхтонкой (~ 10 нм) стабильной пленки p-Cu_{1.8}S в качестве прозрачной составляющей гетероперехода p-Cu_{1.8}S-n-ZnS, а также варизонных слоев позволило получить эффективные фотопреобразователи ультрафиолетового излучения. Представлены результаты исследования свойств фотоактивных переходов Cu_{1.8}S-ZnS, выращенных на подложках CdS или CdSe с промежуточными варизонными слоями соответственно CdS-Zn_xCd_{1-x}S или CdSe-(ZnS)_x(CdSe)_{1-x}. При правильном выборе параметров подложек варизонные слои позволяют без дополнительного легирования посторонней примесью всех составляющих гетероструктуры достичь оптимальных характеристик p-n-перехода, реализовать большие электрические поля на контакте Cu_{1.8}S-ZnS и решить проблему создания тыльного омического контакта к ZnS. Варьируя толщину тонкого слоя ZnS, можно контролировать протяженность пространственного заряда в варизонном слое и тем самым управлять длинноволновым краем чувствительности фотопреобразователя.

PACS: 73.40.Lq, 73.50.Pz, 85.60.Dw, 85.60.Gz

1. Введение

В последние годы развивается новое поколение приборов, основой функционирования которых является использование фотоэлектрических преобразователей (ФП) ультрафиолетового (УФ) излучения. Приборы создаются в связи с требованиями медицины, биологии, сельского хозяйства, экологии, УФ локации, дозометрии жесткого УФ излучения и т. д.

Основной эффективной структурой УФ фотоэлектроники является поверхностно-барьерная структура: диоды Шоттки [1–4] и контакт (сильно вырожденный полупроводник)–полупроводник типа *p*-Cu_{1.8}S–*n*-A^{II}B^{VI} [5–10].

Исследуемый в настоящей работе сульфид цинка (ширина запрещеной зоны $E_g = 3.58$ эВ) относится к перспективным материалам УФ фотоэлектроники, на основе которых можно получить эффективные ФП, не чувствительные к видимому излучению. Изготовление эффективного ФП до сих пор сдерживалось рядом технологических трудностей, связанных с необходимостью получения низкоомной пленки ZnS и созданием к ней омического контакта.

В настоящей работе сообщается о получении плавных варизонных слоев $(ZnS)_x(CdSe)_{1-x}$ и $Zn_xCd_{1-x}S$ с поликристаллической структурой, использование которых позволило реализовать оригинальную возможность решения указанной проблемы. С этой целью фотоактивный гетеропереход *p*-Cu_{1,8}S–*n*-ZnS выращивается на подложке CdS или CdSe с промежуточным варизонным слоем соответственно CdS– $Zn_xCd_{1-x}S$ или CdSe– $(ZnS)_x(CdSe)_{1-x}$.

2. Получение фотопреобразователей

Низкоомные поликристаллические слои CdS с концентрацией основных носителей тока, электронов, $n = 10^{14} - 10^{15}$ см⁻³ и CdSe с $n = 10^{15}$ см⁻³ выращивались с омическим контактом на металлизированных диэлектрических пластинах и служили ориентирующими подложками для эпитаксиального выращивания гетероструктур. Подложка, варизонный слой Zn_xCd_{1-x}S или (ZnS)_x (CdSe)_{1-x} (с увеличением x в направлении роста) и верхний фоточувствительный слой ZnS выращивались в едином технологическом цикле методом термического испарения из двух автономных источников халькогенидов цинка и кадмия с конденсацией в квазизамкнутом объеме.

Толщина слоя CdS (CdSe) была ~ 5 мкм, толщины последующих слоев — варизонного и ZnS — варьировались в пределах 0.1-2 и 0.01-1 мкм соответственно.

Указанная концентрация электронов в поликристаллических слоях CdS и CdSe достигалась без дополнительного легирования посторонней примесью. Известно [11], что, регулируя концентрацию собственных дефектов решетки путем изменения условий приготовления кристаллов, можно варьировать в широком диапазоне концентрацию свободных носителей в полученных образцах CdS и CdSe. Концентрация электронов в ZnS при эпитаксиальном выращивании их на подложках CdS, CdSe, как будет показано, существенно зависела от параметров подложек.

Для создания $\Phi\Pi$ на поверхность ZnS распылением в вакууме осаждался барьерообразующий слой сульфида меди *p*-типа проводимости, его стабильная модификация Cu_{1.8}S. Структура $\Phi\Pi$ обладает определяющими признаками поверхностно-барьерной: электрическое поле из-за

[¶] E-mail: pavelets@voliacable.com

ующих мате- 120 F

резкой асимметрии легирования контактирующих материалов (концентрация дырок в $Cu_{1/8}S \ p = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и концентрация электронов в ZnS $n < 10^{14} \text{ см}^{-3}$) практически полностью сосредоточено в базовом слое ZnS.

Освещение структуры производится со стороны прозрачной составляющей — Cu_{1.8}S. Преимущество использования сильно вырожденного полупроводника вместо металла определяется возможностью практического использования фотоэффекта в УФ области спектра, связанного с транспортом горячих носителей тока [5]. Кроме того, отсутствует фотоэдс Фаулера, которая приводит в случае использования металлической пленки к нежелательной для УФ преобразователя длинноволновой чувствительности [10].

Однако основным достоинством Cu_{1.8}S, позволившим значительно повысить эффективность ФП Cu_{1..8}S $-A^{II}B^{V}$, явилась возможность выращивания на поверхности поликристаллического полупроводника сверхтонкой неразрывной пленки Cu_{1.8}S. Последнее обстоятельство предельно уменьшает нефотоактивные световые потери ФП. Разработанная авторами технология позволяет на рельефной поверхности поликристаллических слоев $A^{II}B^{VI}$ получать неразрывные слои Cu_{1.8}S толщиной менее 10 нм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Элементный состав гетероструктур

Элементный состав и его изменение по толщине структур исследовались методом электроной оже-спектроскопии с помощью сверхвысоковакуумного оже-микрозонда марки JAMP фирмы JEOL.

Профиль распределения элементов в системе ZnS-CdSe представлен на рис. 1. Видно, что от поверхности в глубь пленки концентрация Zn и S падает, а концентрация Cd и Se увеличивается. Наблюдаемый характер изменения элементов свидетельствует об



Рис. 1. Профили распределения элементов в гетероструктуре $ZnS-(ZnS)_x(CdSe)_{1-x}$ -CdSe.

100 S Concentration, arb.units Zn 80 Cd 60 40 20 0 500 1000 1500 2000 2500 0 Depth, nm

Рис. 2. Профиль распределеняи элементов в гетероструктуре $ZnS-Zn_xCd_{1-x}S-CdS$ с высокоомной подложкой (тип. 2).

образовании на подложке CdSe варизонного слоя $(ZnS)_x(CdSe)_{1-x}$.

В случае использования подложек CdS свойства варизонных слоев оказались зависимыми от свойств подложек. Принципиальные различия наблюдались для CdS с $n\gtrsim 5\cdot 10^{14}$ см⁻³ (тип 1) и CdS с $n\lesssim 10^{14}$ см⁻³ (тип 2).

Полученные результаты исследования профиля распределения элементов в трехкомпонентном варизонном слое $Zn_xCd_{1-x}S$, выращенном на подложке типа 1, качественно повторяют известную картину распределения элементов, полученную нами ранее для варизонных слоев $Zn_xCd_{1-x}Se$ [12]. Концентрация халькогенида постоянна по толщине пленки, концентрация цинка убывает, в то время как концентрация кадмия возрастает от поверхности в глубь пленки. Наблюдаемое распределение элементов свидетельствует о наличии в исследуемых материалах плавного перехода от твердого раствора с избытком Zn к твердому раствору с избытком Cd.

Необычная картина наблюдалась нами для варизонных слоев, выращенных на высокоомных подложках типа 2. Из рис. 2 видно, что области существования плавного изменения по толщине концентраций цинка и кадмия при постоянной концентрации серы сменяется областью с увеличенным темпом изменения концентрации Zn и при этом скачком изменяется концентрация серы. После прохождения указанной области вновь наблюдается плавное изменение концентраций элементов. Возможность существования переходной области при x > 0.6 согласуется с литературными данными. При выращивании твердых растворов авторы работы [13] наблюдали увеличение темпа роста ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ при x > 0.6. В [14] сообщается, что для системы ZnS-CdS при молярной доле ZnS 70% характерна вюрцитная структура, а выше 70% наблюдается переход в сфалеритную структуру (кубические кристаллы).

Переходная область может отсутствовать, когда рост твердого раствора контролируется параметрами подлож-



Рис. 3. Энергетические зонные диаграммы гетероструктур $Cu_{1.8}S-ZnS-Zn_xCd_{1-x}S-CdS$ с d > w (*a*) и d < w (*b*). *с* — зона проводимости, *v* — валентная зона.

ки. Так, твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}S$ при осаждении на подложку с кубической структурой во всем интервале значений *x* имели структуру сфалерита [15]. В нашем случае на гексагональной подложке CdS типа 1, в процессе эпитаксиального выращивания твердого раствора с плавно изменяющимся составом сохраняется однофазность вплоть до образования верхнего слоя гексагонального ZnS. Рентгенофазовый анализ не обнаружил кубической модификации в системе ZnS–(варизонный слой)–CdS (CdSe).

3.2. Энергетические зонные диаграммы гетероструктур

Плавное изменение элементного состава по толщине варизонного слоя для образцов на подложках типа 1 должно свидетельствовать о том, что переход от CdS к ZnS характеризуется отсутствием разрывов в зонах. Для оценки основных параметров зонной диаграммы воспользуемся установленными в работах [16,17] параметрами Cu_{1.8}S: работа выхода 5.5 эВ, $E_g = 0.85$ эВ, энергия электронного сродства 4.35 эВ, энергия Ферми F = 0.3 эВ.

Оценим положения уровней Ферми в CdS и ZnS (абсолютные значения энергии соответственно F_1 и F_2). Концентрация носителей в используемых слоях CdS порядка $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³, что должно соответствовать $F_1 = 0.23$ эВ. Сульфид цинка без дополнительного легирования посторонней примесью является очень высокоомным [11,15,18,19]. Результаты настоящей работы согласуются с полученными нами ранее [18]: проводимость слоев ZnS, выращенных на диэлектрических подложках, более чем на 8 порядков величины меньше проводимости слоев CdS, полученных тем же методом. При этом $F_2 > 1.2$ эВ.

Как выяснилось, низкоомный слой ZnS может быть выращен при использовании подложек CdS типа 1 и переходных варизонных слоев. При этом значения F₂ могут быть снижены до 0.55 эВ, что приводит к увеличению контактной разности потенциалов и, следовательно, электрического поля фотоактивного перехода Cu_{1.8}S-ZnS. Энергетическая зонная диаграмма таких гетероструктур $Cu_{1.8}S-ZnS-Zn_xCd_{1-x}S-CdS$ приведена на рис. 3, *a*. В данном случае толщина ZnS $d \ge 1$ мкм и больше протяженности области пространственного заряда (ОПЗ) w. Диффузионный потенциал U_d, полученный из измерений емкостного напряжения отсечки, удовлетворительно согласуется с максимальной фотоэдс. Для этих ФП максимальная фотоэдс достигает значения 1.45 В. Таким образом, для гетероструктур типа 1 получен важный результат, из которого следует, что, меняя параметры одной из решеток, можно управлять свойствами эпитаксиально наращиваемых слоев. Дефекты решетки донорного типа в подложках халькогенида кадмия стимулируют образование соответствующих дефектов в эпитаксиально наращиваемых слоях, приводя в конечном итоге к росту относительно низкоомного ZnS.

Получение низкоомного ZnS, выращенного на подложках с варизонным слоем, открывает возможность конструирования эффективного ФП на основе ZnS без дополнительного легирования посторонней примесью. Как видно из рис. 3, a, при надежном омическом контакте CdS с металлизированной диэлектрической подложкой (на рисунке не показано) существование переходного варизонного слоя решает и проблему создания омического тыльного контакта к ZnS.

Энергетическая зонная диаграмма для гетероструктуры с подложкой CdSe качественно соответствует приведеной на рис. 3, *a*.

На рис. 3, b приведена зонная диаграмма для случая (подложка типа 1), когда толщина слоя ZnS d < w и, следовательно, ОПЗ распространяется в варизонный слой.

Для гетероструктуры с подложкой CdS типа 2 можно рассмотреть лишь гипотетический вариант зонной



Рис. 4. Энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры $Cu_{1.8}S-ZnS-Zn_xCd_{1-x}S-CdS$ с d < w и подложкой CdS типа 2. c — зона проводимости, v — валентная зона.

диаграммы. Дело в том, что для данных образцов переход при x > 0.6 от гексагональной к кубической модификации твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}S$ должен со-провождаться изменением параметров зонной структуры $(E_g, эффективной массы и т.д.)$ [11].

Данная ситуация может привести к образованию переходной дефектной области, что отображено на зонной диаграмме рис. 4 в виде возможного разрыва зон.

3.3. Спектры фототока преобразователей

Наиболее эффективные ФП получены на гетероструктурных с подложкой CdS типа 1 и с подложкой CdSe спектры токовой фоточувствительности приведены на рис. 5, кривые *I* и *2* соответственно. Абсолютные значения тока $I_{\rm ph}$ соответствуют лучшим показателям для известных УФ датчиков. Так, чувствительность в бактерицидной области солнечного излучения при длине волны $\lambda = 254$ нм достигает значений 95 мА/Вт.

Тонкопленочный поликристаллический вариант ФП не препятствует достижению параметров вольт-амперной характеристики, находящихся на уровне лучших аналогов в монокристаллическом исполнении [7]. При фоточувствительной площадке ФП, равной 10 мм², дифференциальное сопротивление достигает значений $R_d = (1-5) \cdot 10^9$ Ом (при внешнем напряжении смещения 10 мВ).

Для $\Phi\Pi$ фототок в видимой области солнечного излучения более чем на 4 порядка величины меныше, чем в максимуме чувствительности ZnS. Энергетическая зонная диаграмма таких $\Phi\Pi$ (рис. 3, *a*) объясняет причину отсутствия фотоэдс, связанной с генерацией носителей в более узкозонных по сравнению с ZnS частях структуры: в Cu_{1.8}S и переходной варизонной области.

Большой потенциальный барьер, определяемый разрывом в зонах проводимости ZnS и Cu_{1.8}S $\Delta E_c = 0.85$ эВ, препятствует переходу неосновных носителей, генерируемых светом из Cu_{1.8}S в ZnS, которые рекомбинируют на дефектной границе раздела Cu_{1.8}S–ZnS. Из-за низкой концентрации электронов в Cu_{1.8}S незаметна и длинноволновая фотоэдс Фаулера.

Очевидна и причина отсутствия фотоактивности варизонного слоя. Действительно, электрическое поле в этом слое отсутствует, поскольку толщина ZnS d > w(см. рис. 3, *a*); квазиэлектрические поля перемещают дырки и электроны в одном направлении, т.е. не разделяют их пространственно.

Кривые 4 и 5 на рис. 5 относятся к ФП, которым соответствует зонная диаграмма, представленная на рис. 3, *b*. Случай, когда d < w, характеризуется, в отличие от предыдущего варианта, существованием электрического поля, разделяющего генерированные светом носители и в части варизонного слоя, т.е. спектральной области за краем собственного поглощения ZnS. Протяженность указанной части варизонного слоя, зависящая от градиента валентной зоны и от толщины слоя ZnS *d*, определяет длинноволновую границу фотоэффекта. Для ФП, спектры фототока которых представлены кривыми 4 и 5, $d \approx 0.1$ и 0.01 мкм соответственно.

Кривые 4 и 5 сняты для $\Phi\Pi$ со стеклянными фильтрами, обрезающими коротковолновую часть спектра. Таким образом, кривая 4 соответствует диапазону спектра УФ–А, а кривая 5 — пигментационной зоне солнечного излучения. Отметим, что $\Phi\Pi$, спектр фототока которых представлен кривыми 1 и 2, хорошо подходят для создания датчика диапазона спектра УФ–В. Параметры $\Phi\Pi$ с подложкой CdS типа 2 заметно уступают параметрам $\Phi\Pi$ с подложкой CdS типа 1, что подтверждает необходимость выбора оптимальных характеристик подложки, на которой выращивается фотоактивный слой ZnS. Действительно, спектральная чувствительность $\Phi\Pi$



Рис. 5. Спектры фототока преобразователей: 1 — подложка CdS типа 1, d > w; 2 — подложка CdSe, d > w; 3 — подложка CdS типа 2, d > w; 4 — подложка CdS типа 1, $d \approx 0.1$ мкм < w, стеклянный фильтр; 5 — подложка типа 1, $d \approx 0.01$ мкм < w, стеклянный фильтр.

с подложкой CdS типа 2 ниже по сравнению с наблюдаемой в образцах с подложкой CdS типа 1 (рис. 5, кривые 3 и 1 соответственно), а максимальные значения фотоэдс ФП с подложкой CdS типа 2 не превышают 0.7 В, при этом $R_d < 10^7$ Ом.

Наличие дополнительного максимума в коротковолновой области спектра для этих ФП может служит аргументом в пользу существования разрывов в зонах и наличия дефектной области (см. рис. 2 и 4). Действительно, термализованные носители, генерированные светом вблизи границы раздела двух фаз варизонного слоя, будут усиленно рекомбинировать. Иная картина должна наблюдаться на высокоэнергетическом участке спектра, когда генерируются горячие электроны (рис. 4). Рекомбинация горячих электронов, имеющих избыточную энергию, значительно меньше, чем термализованных, что и может являться причиной существования дополнительного максимума на коротковолновом участке спектра.

4. Заключение

Получены в поликристаллическом исполнении плавные варизонные слои $Zn_xCd_{1-x}S$ и $(ZnS)_x(CdSe)_{1-x}$. Предлагаемый метод получения отличается от известных методов [20] тем, что варизонные слои выращиваются путем термического испарения в квазизамкнутом объеме халькогенидов цинка и кадмия из двух автономных источников.

Итогом проведенных исследований свойств гетероструктур является создание эффективного и стабильного УФ датчика на основе сульфида цинка. Высокая стабильность параметров структур Cu_{1.8}S-A^{II}B^{VI} при жестком УФ излучении подтверждена измерениями на синхротроне (метрологическая организация ГНМЦ ВНИИОФИ, Москва).

Укажем на основные оригинальные результаты, позволившие решить проблему создания эффективных и стабильных УФ датчиков:

— эффективное использование в качестве прозрачной составляющей поверхностно-барьерного $\Phi\Pi$ вырожденного Cu_{1.8}S стало возможным благодаря созданию технологии выращивания сверхтонкой стабильной пленки Cu_{1.8}S, обволакивающей поверхность зерен поликристаллического ZnS;

— при правильном выборе параметров подложек CdS и CdSe применение промежуточных варизонных слоев позволяет без дополнительного легирования посторонней примесью всех составляющих гетероструктуры достичь оптимальных характеристик поверхностнобарьерного $\Phi\Pi$, реализовать достаточно большие электрические поля на контакте Cu_{1.8}S–ZnS и решить проблему создания тыльного омического контакта к ZnS;

 контролируя протяженность ОПЗ в варизонном слое, можно управлять краем длинноволновой чувствительности ФП и создавать полосовые УФ датчики.

Список литературы

- [1] А. Милнс, Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник (М., Мир, 1975).
- [2] С.С. Кильчицкая, В.И. Стриха. В сб.: Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев, Наук. думка, 1986) вып. 10, с. 3.
- [3] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. ФТП, 37 (9), 1025 (2003).
- [4] K. Hiramatsu, A. Motogaito. Physica Status Solidi A, 195, 496 (2003).
- [5] Ю.Н. Бобренко, А.М. Павелец, С.Ю. Павелец, В.М. Ткаченко. Письма ЖТФ, 20 (12), 9 (1994).
- [6] Ю.Н. Бобренко, А.М. Павелец, С.Ю. Павелец, Т.Е. Шенгелия. ФТП, 29, 750 (1995).
- [7] С.Ю. Павелец, Ю.Н. Бобренко, А.В. Комащенко, Т.Е. Шенгелия. ФТП, 35, 626 (2001).
- [8] С.Ю. Павелец, Ю.Н. Бобренко, А.М. Павелец, М.Н. Кретулис. В сб.: Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев, Наук. думка, 2002) вып. 37, с. 106.
- [9] Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, А.М. Павелец. Приборы и техника эксперимента, № 6, 107 (2007).
- [10] С.Ю. Павелец, А.А. Стадник, О.А. Мищук, А.М. Павелец. В сб.: Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев, Наук. думка, 2005) вып. 40, с. 149.
- [11] Физика соединений А^ШВ^{VI}, под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкман (М., Наука, 1986).
- [12] О.Ю. Горкун, К.В. Колежук, В.Н. Комащенко, Е.Б. Круликовскя, В.В. Миленин, Б.А. Нестеренко, С.Ю. Павелец, В.Н. Сарылов, В.М. Ткаченко, А.Д. Фаленчук. Укр. физ. журн., **34**, 121 (1989).
- [13] М.Н. Левин, В.Н. Семенов, О.В. Остапенко. Письма ЖТФ, 28 (10), 19 (2002).
- [14] В.Н. Семенов, Е.М. Авербах, Я.А. Угай. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **26**, 2030 (1990).
- [15] Л.Д. Буденная, П.П. Горбик, В.Н. Комащенко, Г.А. Федорус, Э.В. Шаркина. ФТП, **13**, 290 (1979).
- [16] С.Ю. Павелец, Г.А. Федорус. ФТП, 9, 1164 (1975).
- [17] Р.В. Кантария, С.Ю. Павелец. ФТП, 12, 1214 (1978).
- [18] Г. Гарягдыев, Б.Р. Джумаев, И.Б. Ермолович, А.В. Любченко, А.М. Павелец, Г.А. Пащенко. В сб.: Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев, Наук. думка, 1990) вып. 17, с. 56.
- [19] В.В. Лосев, Б.М. Орлов, В.И. Стафеев. ФТП, 9, 41 (1975).
- [20] Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, А.Н. Смоляр. *Варизонные* полупроводники (Киев, Выш. шк., 1989).

Редактор Л.В. Шаронова

The efficient photoelectric converters of UV radiation with ZnS-based graded-gap layers

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

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

Abstract Application of a stable ultrathin (~ 10 nm) *p*-Cu_{1.8}S film as transparent component of the *p*-Cu_{1.8}S–*n*-ZnS heterojunction, and of graded-gap layers does it possible to obtain efficient photoconverters of UV radiation. We present the results of our inverstigations of the properties of Cu_{1.8}S–ZnS photoactive junctions grown on the CdS or CdSe substrates with CdS–Zn_xCd_{1-x}S or CdSe–(ZnS)_x(CdSe)_{1-x} graded-gap interlayers. If the substrate parameters are chosen properly, then the graded-gap interlayers (without additional doping of all the heterostructure components) enable one to obtain the optimal characteristics of the *p*–*n*-junction, as well as realize high electric fields at the Cu_{1.8}S–ZnS contact to ZnS. By varying thickness of the thin ZnS layer, one can control the space-charge region lenght in the graded-gap layer, thus controlling the low-energy edge of photoconverter sensitivity.