

**Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, Т.В. Семикина,  
Г.И. Шереметова, Н.В. Ярошенко**

## **ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВАРИЗОННЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xZn_{1-x}S$**

Получены и исследованы поверхностно-барьерные фотопреобразователи на основе твердых растворов  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ . Сенсоры, в отличие от известных УФ сенсоров на основе ZnS, чувствительны во всей УФ области спектра, что позволяет с применением стеклянных фильтров получать на их основе селективный полупроводниковый сенсор УФ-А диапазона. Проблема получения низкоомной поликристаллической пленки  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$  и создания к ней омического контакта решается путем создания на текстурированной подложке CdS многослойной гетероструктуры с промежуточными варизонными слоями. Для уменьшения рекомбинационных потерь фотоносителей на границе раздела реализован оригинальный вариант встраивания тонкого варизонного слоя  $Cd_xZn_{1-x}Se$  в ОПЗ поверхностно-барьерной структуры.

**Ключевые слова:** УФ сенсоры, твердые растворы, варизонные слои, многослойные гетероструктуры, ОПЗ, рекомбинационные потери фотоносители.

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, дозиметрии жесткого УФ излучения и т.д. Эффективной структурой ультрафиолетовой (УФ) фотоэлектроники является поверхностно-барьерная структура: диоды Шоттки [1-3] и контакт сильновырожденный полупроводник – полупроводник  $p-Cu_{1.8}S-n-A^{II}B^{VI}$  [4-6].

В случае фотопреобразователей (ФП)  $Cu_{1.8}S-A^{II}B^{VI}$  при освещении со стороны  $Cu_{1.8}S$  высокая чувствительность в УФ области спектра определяется как поверхностно-барьерной структурой, для которой при используемых толщинах пленки  $Cu_{1.8}S$  менее 10 нм реализуются условия максимального поглощения УФ излучения в области тянущего электрического поля, так и заметным вкладом в фототок горячих электронов, генерированных высокоэнергетическим излучением в слое  $Cu_{1.8}S$  [4].

Существование высокоэффективных поверхностно-барьерных структур  $p-Cu_{1.8}S-n-A^{II}B^{VI}$  открывает перспективы максимального использования уникальных особенностей соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Это, прежде всего, изоморфность полупроводников этого класса и возможность создания непрерывного ряда твердых растворов и варизонных слоев (ВС) на их основе.

В настоящей работе сообщается о получении ФП на основе твердых растворов  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ , которые в отличие от известных ZnS датчиков, чувствительны во всей УФ области спектра и позволяют создать селективный датчик УФ-А диапазона. При использовании твердых растворов  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$  со значениями параметра твердого раствора  $x < 0,5$  приходится сталкиваться с технологическими трудностями, характерными для ZnS [6]: сложностью получения низкоомной пленки  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$  и создания к ней омического контакта. Указанная проблема решается, как и в случае ZnS, путем создания на поликристаллической текстурированной подложке CdS многослойной гетероструктуры с промежуточными варизонными слоями.

Низкоомные поликристаллические слои CdS с концентрацией основных носителей тока электронов  $n = 10^{15} \dots 10^{16} \text{ см}^{-3}$  выращивались с омическим контактом на металлизированных диэлектрических пластинах и служили ориентирующими подложками для эпитаксиального выращивания гетероструктур. Подложки, твердый раствор  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  и ВС  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  выращивались в едином технологическом цикле методом термического испарения из двух автономных источников халькогенидов цинка и кадмия с конденсацией в квазизамкнутом объеме. Метод отличается от известных [7, 8] и позволяет получать ВС для всего интервала значений  $x$  от нуля до единицы. В данном методе температура источников CdS и ZnS регулируется независимо, что позволяет изменять плотность компонент у подложки и соответственно контролировать соотношение Zn и Cd в ВС.

Указанная выше концентрация электронов в поликристаллических слоях CdS достигалась без дополнительного легирования посторонней примесью. Известно [9], что, регулируя концентрацию собственных дефектов решетки путем изменения условий приготовления кристаллов, можно варьировать в широком диапазоне концентрацию свободных носителей в полученных образцах CdS. Сложнее обстоит дело в случае сульфидов цинка. При выращивании указанным выше методом ZnS не удается получить слои с концентрацией  $n > 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , т.е. для успешного использования слоев при создании эффективных ФП требуется дополнительное легирование, крайне нежелательное для поликристаллических ФП из-за возможного осаждения примеси в межкристаллических прослойках и закорачивания  $p$ - $n$  перехода. Указанный факт относится и к твердым растворам  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  со значениями параметра состава  $x < 5$ .

Результаты исследований позволяют обосновать использование в качестве подложки CdS и выращивание промежуточного варизонного слоя между подложкой и фоточувствительным слоем  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ . Как показано в [6], при выращивании ВС на низкоомных подложках CdS точечные дефекты решетки донорного типа в подложках халькогенида кадмия стимулируют образование соответствующих дефектов в эпитаксиально наращиваемых слоях. Проращение точечных дефектов из слоя CdS через ВС в фотоактивный слой приводит к росту  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  с концентрацией  $n \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , достаточной для эффективной работы ФП. Кроме того, промежуточный ВС необходим для снижения структурных дефектов, связанных с рассогласованием постоянных решеток фотоактивного эпитаксиального слоя  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  и материала подложки.

Для создания ФП на поверхность ZnS распылением в вакууме осаждался барьерообразующий слой  $p$ -типа проводимости сульфида меди, его стабильная модификация  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ . Структура ФП имеет определяющие признаки поверхностно-барьерной структуры: электрическое поле из-за резкой асимметрии проводимостей контактирующих материалов ( $p = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и  $n < 10^{14} \text{ см}^{-3}$  соответственно в  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  и ZnS) практически полностью сосредоточено в базовом слое  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ . Освещение структуры производится со стороны прозрачной составляющей –  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ .

Для снижения рекомбинации фотоносителей на границе раздела  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  в исследуемых ФП предлагается дополнительно размещать тонкий ВС в приповерхностной области фоточувствительного слоя, т.е. встраивать тянущее квазиэлектрическое поле в ОПЗ поверхностно-барьерной структуры. Поверхностно-барьерные структуры с тонким ВС, расположенном в ОПЗ, толщиной меньше протяженности ОПЗ, отличаются от известных структур с варизонным приповерхностным слоем, когда ОПЗ  $p$ - $n$  перехода и область существования квазиэлектрического поля пространственно разнесены [10-13]. Отличается предлагаемый вариант и от варизонных поверхностно-барьерных ФП [14, 15]. Действительно, в последнем случае структура ФП представляет собой контакт металла с варизонным кристаллом, когда ОПЗ расположена в приповерхностной области варизонного полупроводника.

При использовании ВС, встраиваемых в ОПЗ поверхностно-барьерной структуры для улучшения ее параметров, необходимо учитывать особенность квазиэлектрических полей, связанную с тем, что увеличение тянущего поля для неосновных носителей может сопровождаться уменьшением барьера для основных носителей тока и, следовательно, увеличением темновых диодных токов. Как будет показано ниже, для решения конкретной задачи необходимо варьировать такими параметрами ВС, как степень легирования ВС и значения параметра состава  $x$  твердого раствора на границе раздела поверхностно-барьерной структуры.

На рис. 1, *a*, *b* представлены в качественном виде зонные диаграммы с разной степенью легирования ВС, выращенными на  $\text{Cd}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{S}$ . Диаграмма рис. 1, *a* соответствует случаю, когда термодинамическая работа выхода вдоль всей структуры не изменяется, т.е. уровень вакуума в зонной диаграмме изображается горизонтальной линией. В варизонном слое отсутствует область объемного заряда и отсутствует истинное электрическое поле. В этом случае будут действовать только квазиэлектрические поля для электронов  $E_n$  и дырок  $E_p$ :

$$E_n = \frac{1}{e} \frac{dE_c}{dx}, \quad E_p = \frac{1}{e} \frac{dE_v}{dx}.$$

Очевидно, данный вариант легирования не является оптимальным, поскольку квазиэлектрические поля создают потоки электронов и дырок в одном направлении, не разделяя их пространственно.

При однородном легировании (рис. 1, *b*), поскольку работа выхода широкозонной части ВС больше, чем узкозонной, электроны из широкозонной части переходят в узкозонную до установления диффузионно-дрейфового равновесия. Возникающее внутреннее истинное электрическое поле компенсирует  $E_n$ , дно  $c$ -зоны и уровень Ферми займут в равновесии изоэнергетическое положение. При однородном легировании структуры реализуется максимальный перепад значений  $E_v$  и наклон потолка  $v$ -зоны будет отражать

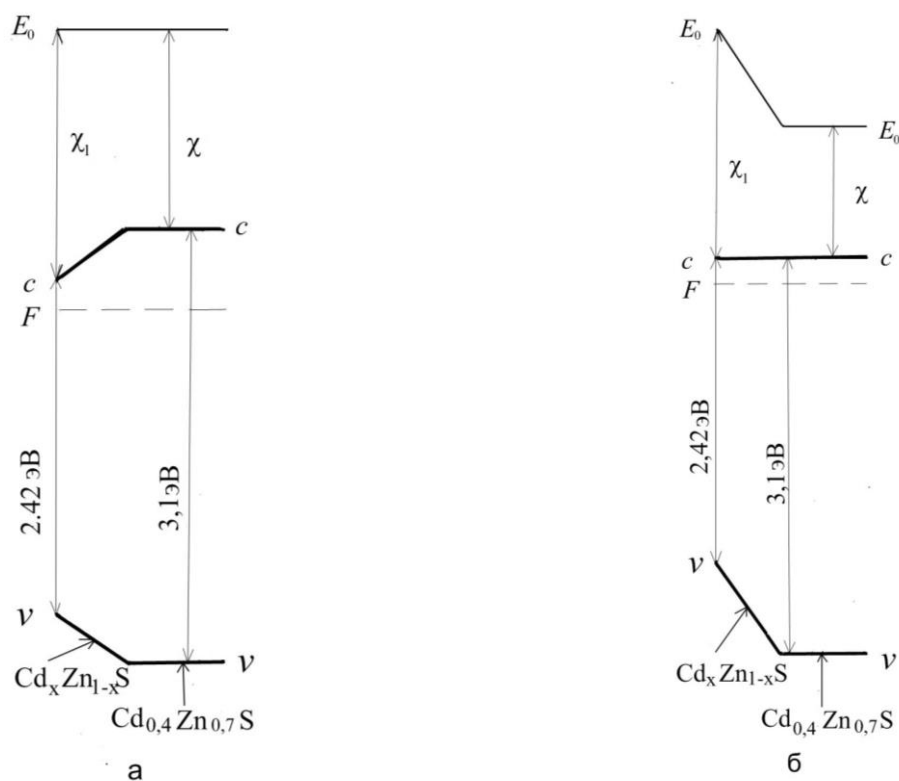


Рис. 1. Энергетические зонные диаграммы гетероструктуры  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}-\text{Cd}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{S}$ : а) произвольное легирование составляющих структуры; б) однородное легирование структуры.

совместное действие внутреннего поля и квазиполя  $E_p$ . Изменение  $E_v$  создает движущую силу и соответственно электрическое поле  $E = \frac{1}{e} \frac{dE_v}{dx}$ .

На рис. 2 представлена в качественном виде зонная диаграмма многослойной структуры  $Cd_xZn_{1-x}S-Cd_{0,4}Zn_{0,6}S-Cd_xZn_{1-x}S-CdS$  после нанесения барьерообразующего слоя  $Cu_{1,8}S$ . Как указывалось выше, в такой структуре решается вопрос получения низкоомного  $Cd_xZn_{1-x}S$  и  $CdS$  без дополнительного легирования. Величину диффузионного потенциала  $\phi$  в поверхностно-барьерной структуре можно записать (см. рис. 1, b):

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

где  $\phi_1$  – диффузионный потенциал в структуре  $Cu_{1,8}S-Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$  без варизонного слоя,  $\chi_1$  и  $\chi$  – сродство к электрону  $Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$  и твердого раствора, граничащего с  $Cu_{1,8}S$ , соответственно. Равновесный диффузионный потенциал для электронов  $\phi$  зависит от химического состава твердого раствора на границе раздела (параметра состава  $x_0$ ), степени легирования базового фоточувствительного  $Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$  и не зависит от легирования варизонного слоя.

Очевидно, что, добиваясь максимального увеличения тянущего поля для дырок (максимальные значения  $\chi$ ), мы уменьшаем, как видно из (1), барьер для электронов. Следовательно, оптимальный состав твердого раствора  $x_0$ , граничащего с  $Cu_{1,8}S$ , должен выбираться с учетом сохранения достаточно больших значений  $\phi$ .

В исследованных структурах значения параметра  $x_0$  твердого раствора  $Cd_xZn_{1-x}S$  находились в пределах 0,8...0,9. Величины диффузионного потенциала  $\phi$  были для различных образцов в пределах 0,8...1,1 эВ. Толщина варизонного слоя, встроенного в ОПЗ,  $d = 50...100$  нм.

Для пары  $Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$  и твердых растворов с указанными выше значениями  $x_0$  перепад значений  $\Delta E_v = 0,47...0,5$  эВ. Толщина  $d$  варизонного слоя не ограничивается необходимостью сохранения последовательного сопротивления в допустимых пределах, как в случае  $p-n$  структуры с приповерхностным ВС, и может быть, как в нашем случае, меньше 100 нм. При этом значение тянущего поля  $E \sim 10^5$  В/см, и тогда скорость дрейфа дырок к

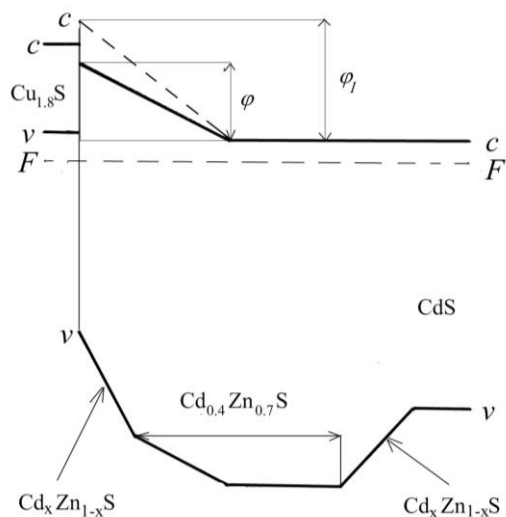


Рис. 2. Энергетическая зонная диаграмма многослойной структуры поверхностно-барьерного ФП  $Cu_{1,8}S-Cd_xZn_{1-x}S-Cd_{0,4}Zn_{0,6}S-Cd_xZn_{1-x}S-CdS$ .

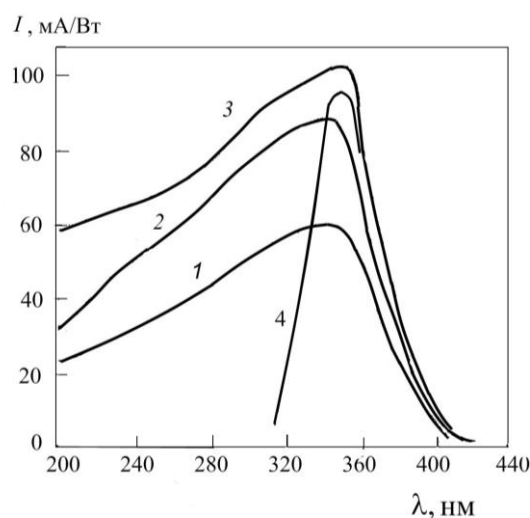


Рис. 3. Спектры фототока преобразователей: 1 – ФП без варизонного слоя; 2 – ФП с варизонным слоем  $d = 100$  нм; 3 – ФП с варизонным слоем  $d = 50$  нм; 4 – ФП с варизонным слоем и стеклянным фильтром.

границе раздела при характерных значениях подвижности  $\sim 30 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [9] будет  $v_d \approx 3 \cdot 10^6 \text{ см/с}$ . При значениях скорости поверхностной рекомбинации  $s_0 \sim 10^5 \text{ см/с}$  указанной величины  $v_d$  оказывается достаточно для заметного снижения потерь фотоносителей на границе раздела.

На рис. 3 приведены спектральные характеристики ФП. Кривые 2 и 3 относятся к структурам с варизонным слоем в ОПЗ. Толщина  $d$  слоя  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  составляет порядка 100 и 50 нм соответственно для кривых 2 и 3. Уменьшение толщины ВС приводит к увеличению тянущего поля на границе раздела и, следовательно, к увеличению чувствительности ФП (кривая 3). Кроме того, наблюдается заметное увеличение чувствительности по сравнению со структурой без варизонного слоя (кривая 1). Кривая 4 на рисунке снята для ФП со стеклянным фильтром и соответствует диапазону спектра УФ-А.

В исследованных ФП доминируют рекомбинационно-туннельные токи, типичные для поверхностно-барьерных структур с прозрачной составляющей  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  [16]. Для исследованных образцов площадью  $25 \text{ мм}^2$  темновые диодные токи  $I_0 < 10^{-12} \text{ А}$ .

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

- созданы сенсоры, которые в отличие от известных УФ сенсоров на основе  $\text{ZnS}$  чувствительны во всей УФ области спектра, что позволяет с применением стеклянных фильтров получать на их основе селективный полупроводниковый сенсор УФ-А диапазона;
- для ориентированного роста монофазных поликристаллических слоев твердых растворов  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  в качестве подложки использовались слои  $\text{CdS}$ , при этом для получения низкоомного фоточувствительного слоя и для исключения механизма образования структурных дефектов, связанных с рассогласованием постоянных решеток активного эпитаксиального слоя и материала подложки, выращивался промежуточный варизонный слой  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ;
- реализован оригинальный вариант уменьшения рекомбинационных потерь фотоносителей на границе раздела путем встраивания тонкого варизонного слоя в ОПЗ поверхностно-барьерной структуры.

**Yu.N. Bobrenko, S.Yu. Pavelets, T.V. Semikina, G.I. Sheremetova,  
N.V. Yaroshenko**

### **PHOTOELECTRIC CONVERTERS OF UV RADIATION WITH GRADED-GAP LAYERS BASED ON $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ SOLID SOLUTIONS**

Surface-barrier photoconverters based on  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  solid solutions have been prepared and studied. These sensors, contrary to the known  $\text{ZnS}$ -based UV sensors, are sensitive over the whole UV spectral range. It makes it possible to obtain selective semiconductor sensor for UV-A range based on glass filters. The problem of preparation of low-resistance polycrystalline  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  film with ohmic contact has been solved by formation of a multilayer heterostructure with graded-gap interlayers on a textured  $\text{CdS}$  substrate. To reduce recombination losses of charge photocarriers at the interface, the original version of incorporation of a thin graded-gap  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  layer into space-charge region of the surface-barrier structure has been applied.

**Keywords:** UV sensor, graded-gap, multilayer heterostructure, space-charge region, photocarrier, solid solution, recombination losses.

1. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. – М.: Мир, 1975.
2. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // ФТП. – 2003. – 37, вып. 9. – С. 1025-1055.

3. *Hiramatsu K., Motogaito A.* GaN-based Schottky barrier photodetectors from near ultraviolet to vacuum ultraviolet (360-50 nm) // *Phys. status solidi (a)*. – 2003. – **195**, №3. – P. 496-501.
4. *Бобренко Ю.Н., Павелец А.М., Павелец С.Ю., Ткаченко В.М.* Коротковолновая фоточувствительность поверхностно-барьерных структур на основе переходов вырожденный полупроводник–полупроводник // *Письма в ЖТФ*. – 1994. – **20**, вып. 12. – С. 9-12.
5. *Бобренко Ю.Н., Павелец С.Ю., Павелец А.М., Киселюк М.П., Ярошенко Н.В.* Эффективные фотоэлектрические преобразователи ультрафиолетового излучения на основе ZnS и CdS с низкоомными поверхностными слоями // *ФТП*. – 2010. – **44**, вып. 8. – С. 1114-1117.
6. *Бобренко Ю.Н., Павелец С.Ю., Павелец А.М.* Эффективные фотоэлектрические преобразователи ультрафиолетового излучения с варизонными слоями на основе ZnS // *ФТП*. – 2009. – **43**, вып. 6. – С. 830-835.
7. *Tufle O.N., Stelzer E.L.* Properties of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te epitaxial layers // *J. Appl. Phys.* – 1969. – **40**. – P. 4559-4568.
8. *Пека Г.П., Коваленко В.Ф., Смоляр А.Н.* Варизонные полупроводники. – Киев: Выш. шк., 1989.
9. *Физика соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>*, под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. – М.: Наука, 1986.
10. *Евдокимов В.М.* Влияние внутренних тянущих полей на КПД дрейфового полупроводникового фотоэлемента и элемента с переменной шириной запрещенной зоны // *Радиотехника и электроника*. – 1965. – **10**, №7. – С. 1314-1325.
11. *Foucht D.L.* Heterojunctions in photovoltaic devices // *J. Vac. Sci. and Technol.* – 1977. – **14**, № 1. – P. 57-64.
12. *Алферов Ж.И.* Двойные гетероструктуры: концепция и применение в физике, электронике и технологии // *УФН*. – 2002. – **172**, вып.9. – С. 1068-1086.
13. *Кремер Г.* Квазиэлектрическое поле и разрывы зон. Обучение электронов новым фокусам // *УФН*. – 2002. – **172**, вып. 9. – С. 1087-1101.
14. *Бывалый В.А., Волков А.С., Гольдберг Ю.А., Дмитриев А.Г., Царенков Б.В.* Фотоэлектрический эффект в варизонных поверхностно-барьерных структурах (экспериментальное исследование селективно чувствительных структур) // *ФТП*. – 1979. – **13**, вып. 7. – С. 1385-1393.
15. *Аннаева А.Р., Берклиев А., Бессолов В.Н., Гольдберг Ю.А., Царенков Б.В., Яковлев Ю.П.* Фотоприемники ультрафиолетового излучения на основе варизонной Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>P (x = 0,5±0,1) поверхностно-барьерной структуры // *ФТП*. – 1981. – **15**, вып. 6. – С. 1122-1125.
16. *Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П.* Особенности прохождения тока в гетеропереходах вырожденный полупроводник – полупроводник // *Укр. физ. журн.* – 1983. – **18**, № 4. – С. 581-585.

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева  
НАН Украины  
проспект Науки, 41  
03028 Киев

Получено 12.06.2014