

УДК 621.383

## Фоточувствительность гетеропереходов $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ в видимой и ближней ИК-областях спектра

Г. М. Мамедов

Бакинский государственный университет, Республика Азербайджан

Г. А. Гасанов

Нахичеванский государственный университет, Республика Азербайджан

*Методом электрохимического осаждения созданы анизотипные гетеропереходы  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства этих структур в зависимости от режима термической обработки и состава пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  с  $0 \leq x \leq 0,8$ . Показано, что термическая обработка структур с выбранными составами пленок на открытом воздухе при температуре  $T_a = 350\text{—}380$  °C в течение  $\tau_a = 5\text{—}8$  мин приводит к значительному увеличению фоточувствительности в области длин волн  $0,8\text{—}1,34$  мкм. При этом обнаружительная способность, напряжение холостого хода и ток короткого замыкания для гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$  достигают  $D^* = (5\text{—}8) \cdot 10^6$  см $\cdot$ Гц $^{1/2} \cdot$ В $\cdot$ м $^{-1}$ ,  $V_{xx} = 0,6$  В и  $I_{sc} = 5,6$  мА/см $^2$ , соответственно.*

Тройные полупроводниковые соединения  $\text{A}^2\text{B}^6$  широко используются в качестве базового материала для создания гетерофотопреобразователей [1—4]. К настоящему времени в литературе имеется несколько способов изготовления гетеропереходов типа  $\text{Si}/\text{A}^2\text{B}^6$  (осаждение из паровой фазы, катодное распыление, химическое осаждение методом пульверизации, квазистационарное напыление и др.) [5—12]. Однако развитие оптоэлектроники направлено на повышение степени стабильности параметров и снижение себестоимости фотопреобразователей. С этой точки зрения почти все эти методы из-за трудностей управления технологическим процессом или из-за непроизводительности постепенно теряют свою актуальность. Одним из возможных решений в этом направлении является изготовление гетерофотопреобразователей методом электрохимического осаждения благодаря своей простоте и низкой стоимости [13].

В данной работе изложены результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств электрохимически осажденных гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  в зависимости от состава пленок тройных соединений и режима термической обработки (ТО).

### Эксперимент

Процесс электрохимического осаждения пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  на подложках  $p\text{-Si}$  проводился в специальном кварцевом сосуде при комнатной температуре. Удельное сопротивление при комнатной температуре в монокристаллических подложках  $p\text{-Si}$  составляло  $\rho = 4\text{—}20$  Ом $\cdot$ см, а толщина их варьировалась в пределах  $0,6\text{—}0,8$  мм. Для удаления поверхностных дефектов и окисной пленки с поверхности перед погружением в хими-

450—500 °C. После этого подложки тщательно промывались чистым спиртом и проточной дистиллированной водой и сразу погружались в химический раствор, содержащий соли кадмия ( $\text{CdSO}_4$ ), цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ) и натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или  $\text{Na}_2\text{O}_3$ ).

Расстояние между электродами при этом было не больше 2—3 см. Потенциал осаждения и плотность тока менялись в пределах  $-0,4\text{—}2,5$  В и  $8\text{—}45$  мА/см $^2$ , соответственно. Пленки  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  обнаружили хорошую адгезию по отношению к поверхности кремния. Толщина полученных пленок составляла 2—9 мкм в зависимости от режима процесса осаждения. Все полученные методом электрохимического осаждения пленки  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  имели  $n$ -тип проводимости, а состав их варьировался в интервале  $0 \leq x \leq 0,8$ . Вариации концентрации электронов в диапазоне  $(2\text{—}6) \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  достигались путем изменения состава пленок. Площади созданных гетеропереходов находились в пределах  $0,04\text{—}2$  см $^2$ .

Токовыми контактами в пленках  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и монокристаллах  $p\text{-Si}$  служили металлический индий или серебряная паста. Омичность их проверялась по электрическим измерениям.

### Результаты и их обсуждение

Измерения стационарных вольтамперных характеристик (ВАХ) позволили установить, что гетеропереходы  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  обнаруживают четкое выпрямление при отрицательной полярности внешнего смещения на пленках  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . Прямые и обратные ветви ВАХ не термообработанных гетеропереходов в зависимости от  $x$  приведены на рис. 1. Выпрямление в структурах  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  при напряжениях  $V = 1$  В составляло  $k = 490$  и постепенно уменьшалось с увеличением  $x$ .

видимо связано с увеличением сопротивления пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ .

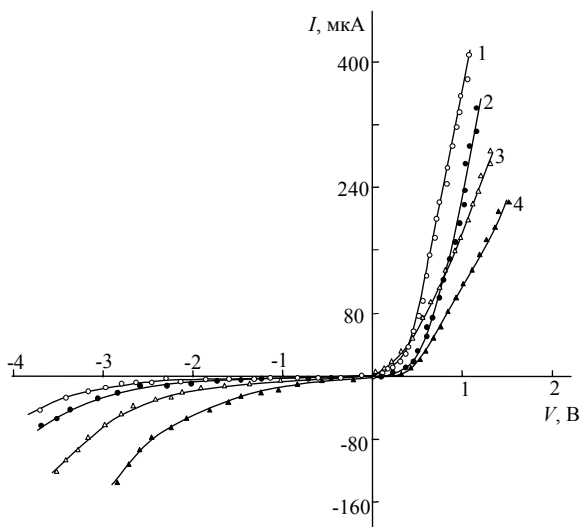


Рис. 1. Темновая ВАХ не подвергнутых ТО гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  при  $T = 300\text{ K}$ .  
x: 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,7; 4 — 0,8

Установлено, что выпрямляющее свойство гетеропереходов улучшается с повышением температуры ТО. Темновые ВАХ гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  в зависимости от режима ТО приведены на рис. 2. Максимальное значение выпрямления ( $k = 1200$ ) наблюдается после ТО на воздухе при температуре  $T_a = 380^\circ\text{C}$  в течение  $\tau_a = 8$  мин. При этом шунтирующее сопротивление гетеропереходов резко уменьшается, что указывает на интенсивную кристаллизацию пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и формирование перехода. Однако слишком длительная ТО при высоких температурах ( $T_a \geq 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau_a \geq 15$  мин) приводит к уменьшению значения коэффициента выпрямления.

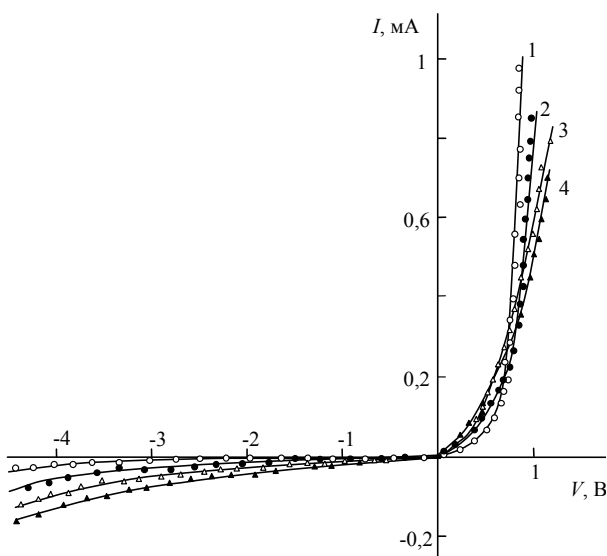


Рис. 2. Темновая ВАХ подвергнутых ТО гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  при  $T = 300\text{ K}$ .  
x: 1 — 0,7; 2 — 0,8; 3 — 0,4; 4 — 0,2

Экспоненциальный участок ВАХ гетеропереходов в области напряжений до 0,6 В достаточно хорошо описывается уравнением  $I =$

$I_0 \exp(eV/\beta kT)$  при  $\beta = 1,2\text{--}3$ , что указывает на генерационно-рекомбинационные процессы в области пространственного заряда [14, 15]. Из линейной части ВАХ определено токовое напряжение отсечки для гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ , которое составляет  $V_d = 0,63\text{ В}$ .

В обратном направлении при относительно низких напряжениях ( $V \leq 9\text{--}10\text{ В}$ ) ВАХ изучаемых структур подчиняются линейному закону, а при больших обратных напряжениях — степенному закону.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) гетеропереходов в области относительно малых обратных напряжений спрямляются в координатах  $C^2 = f(V)$ , что свидетельствует о наличии резкого перехода. Из ВФХ было определено емкостное напряжение  $V_d = 0,63\text{ В}$  для гетеропереходов с  $x = 0,7$  (рис. 3).

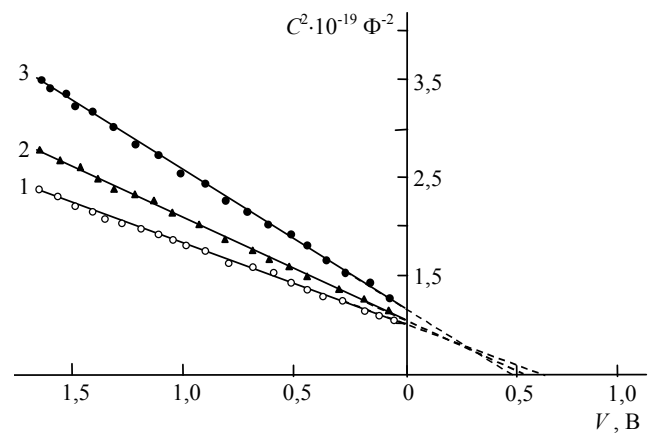


Рис. 3. ВФХ подвергнутых ТО гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  при  $T = 300\text{ K}$ .  
x: 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,7

Как следует из рис. 2 и 3, значения  $V_d$ , определенные из ВАХ и ВФХ, почти совпадают для гетеропереходов с  $x = 0,7$ . Предполагается, что увеличение  $x$  приводит, во-первых, к росту потенциального барьера [7], во-вторых, к уменьшению несоответствия между постоянными решетками Si и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  [5]. Это приводит к уменьшению концентрации узких каналов туннелирования в области пространственного заряда.

При освещении гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  фотоактивным светом обнаруживается фотовольтаический эффект. Для гетеропереходов, не подвергнутых ТО, с различными составами пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  значение фотоЭДС и ток короткого замыкания при освещенности  $\sim 1500$  лк и температуре 300 К составляют  $\sim (0,28\text{--}0,56)\text{ В}$  и  $\sim (1,4\text{--}2,3)\text{ мА}/\text{см}^2$ , соответственно.

На рис. 4 представлены характерные кривые спектральной зависимости тока короткого замыкания в не подвергнутых ТО гетеропереходах  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  при температуре 300 К.

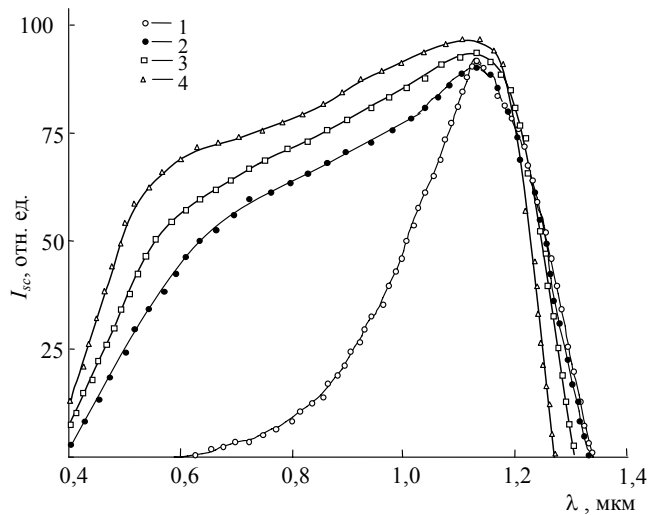


Рис. 4. Спектральная характеристика тока короткого замыкания в не отожженных гетеропереходах  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  при  $T = 300\text{ K}$ : при освещении со стороны: 1 — Si; 2, 3, 4 —  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ .  $x$ : 1,4 — 0,7; 2 — 0,2; 3 — 0,4

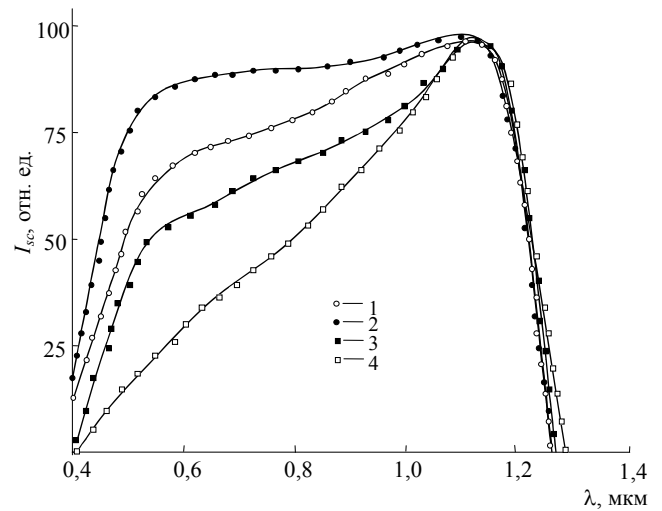


Рис. 5. Спектральная характеристика тока короткого замыкания в гетеропереходах  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  при  $T = 300\text{ K}$ , снятые до (1) и после ТО (2—4):  $T_a, ^\circ\text{C}$ : 1 — 0; 2 — 380; 3 — 450; 4 — 500;  $\tau_a$ , мин: 1 — 0; 2 — 8; 3 — 11; 4 — 18

Как видно из рис. 4 при освещении структур со стороны  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  для всех изучаемых структур длинноволновый край фоточувствительности определяется межзонными переходами в монокристаллах Si ( $\lambda = 1,125\text{ мкм}$ ) (см. рис. 4, кривая 1).

При освещении изучаемых структур со стороны  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  длинноволновый край фоточувствительности смещается в сторону относительно коротких длин волн спектра. При этом резко возрастает полная ширина спектрального распределения тока короткого замыкания (см. рис. 4, кривые 2—4).

Для повышения фоточувствительности созданных солнечных элементов в работе исследовано также влияние ТО на фотоэлектрические свойства изучаемых гетероструктур (ГС). Термическая обработка проводилась на открытом воздухе при температуре  $T_a = 100\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$ . Длительность процедуры при этом составляла  $\tau_a = 2\text{—}12\text{ мин}$ .

На рис. 5 представлены характерные кривые спектрального распределения тока короткого замыкания для гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$  до и после ТО. Как видно из рис. 5 после ТО спектральное распределение тока короткого замыкания изучаемых структур значительно изменяется — спектр расширяется и наблюдается увеличение фототока почти в 5—6 раз. Увеличение температуры отжига до  $350\text{—}380\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к резкому увеличению фоточувствительности гетеропереходов в широком спектральном диапазоне  $0,8\text{—}1,34\text{ мкм}$  (см. рис. 5, кривая 2). Долговременный отжиг ( $\tau_a \geq 15\text{ мин}$ ) ГС при температурах выше  $450\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к ухудшению параметров и разрушению изучаемых структур (см. рис. 5, кривые 3, 4).

Следует отметить, что при рассмотренных выше условиях, значение тока короткого замыкания изучаемых структур немонотонно зависит не только от температуры, но и от длительности ТО. Для термически обработанных на воздухе при  $T_a = 350\text{—}380\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $\tau_a = 8\text{ мин}$  гетероструктур  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , максимальное значение обнаружительной способности, напряжение холостого хода и ток короткого замыкания, при освещенности  $1500\text{ лк}$  и температуре  $300\text{ K}$ , составляют  $D^* = (5\text{—}8) \cdot 10^6\text{ см}\cdot\text{Гц}^{1/2}\cdot\text{Вт}^{-1}$ ,  $V_{\text{хх}} = 0,6\text{ В}$  и  $I_{\text{sc}} = 5,6\text{ мА}/\text{см}^2$ , соответственно.

Наблюдаемые изменения после ТО в параметрах изучаемых гетеропереходов объясняются возможностью электронно-молекулярного взаимодействия поверхности изучаемых структур с кислородом [16, 17].

Следует отметить, что параметры подвергнутых ТО гетеропереходов  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , полученные методом электрохимического осаждения, не подвергались деградации при длительном хранении их (более 8—9 мес) при условиях комнатной температуры.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что путем выбора оптимального состава для пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и режима для ТО можно изготовить фоточувствительные гетероструктуры  $p\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  в видимой и ближней ИК-областях спектра с целенаправленно управляемыми параметрами, которые могут быть успешно использованы в оптоэлектронике.

Литература

1. Shirland F. A., Choudhury P. R.//Rep. Prog. Phys. 1978. V. 41. P. 1839.
2. Gupta P., Chaudhuri S., Pal A. K.//Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 1709.
3. Hassan G. E., Ramadan M. R., El-Labani H., Badawi M. H., Aboul-Enein S., Carter M. J., Hill R.//Semicond. Sci. Technol. 1994. V. 9. P. 1261.

4. Nair S. M., Nair P. K., Zingaro R. A., Meyers E. A.//Proc. SPIE. 1995. V. 2531. P. 254.
5. Abouelfotouh F. A., Avadi R. Al., Abd-Elnaby M. M.// Thin Solid Films. 1982. V. 96. P. 169.
6. Okimura H. and Kondo R., Japanese J.//Applied Physics. 1970. V. 9. P. 274.
7. Razykov T. M., Kadyrov B. Kh., Khodyaeva M. A.//Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 91. K87.
8. Gremenok V. F., Koren N. N., Kindyak V. V., Moiseenko V. V. and Grigorev K. P.//Ibid, 1986. V. 97. K205.
9. Arya R. R., Sarro P. M. and Loferski J. J.//Appl. Phys. Letters. 1982. V. 41. P. 355.
10. Nesheva D.//Solid-State Electronics. 1987. V. 30. P. 173.
11. Moussa M. E., Fetcha M. Y. and Hassan M. F.// Renewable Energy. 2001. V. 23. P. 361.
12. Liang E., Lin Ch., Su T., Huang W. and Hsich H.//Proc. SPIE. 2003. V. 4996. P. 46.
13. Chaure N. B., Chaure Sh., and Pandey R. K.//Solar Energy Materials and Solar Cells. 2004. V. 81. P. 39.
14. Бакуменко В. И., Ковалюк З. Д., Курбатов Н. Л., Тагаев В. Г., Чижко В. Ф.//ФТП. 1980. Вып. 14. С. 1115.
15. Абдинов А. Ш., Кязым-заде А. Г., Мамедов В. К., Тагиров В. И.//Там же. С. 605.
16. Джафаров М. А.//Неорганические материалы. 1999. Вып. 35. С. 1307.
17. Abdinov Sh. A., Jafarov M. A., Mekhtiev N. M. and Mamedov H. M.//Proc. SPIE. 2000. V. 4340. P. 107.

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2004 г.

## Photosensitivity of $p$ -Si/ $n$ - $Cd_{1-x}Zn_xS$ heterojunctions in visible and near IR region of spectrum

*H. M. Mamedov*

Faculty of Physics, Baku State University, Baku, Republic of Azerbaijan

*H. A. Hasanov*

Nakhchivan State University, Nakhchivan, Republic of Azerbaijan

*$p$ -Si/ $n$ - $Cd_{1-x}Zn_xS$  heterostructures are prepared by the electrodeposition method. Electrical and photoelectrical measurements have been carried out on heterojunctions having varying  $Cd_{1-x}Zn_xS$  films composition  $0 \leq x \leq 0.8$ , heat treatment temperature and time. It was found that annealing the heterojunctions at  $T_a = 350 - 380$  °C for  $\tau_a = 5 - 8$  min in air leads to an increase of photosensitivity in the  $0.8 - 1.34$   $\mu\text{m}$  spectral region. The detectivity, open circuit photovoltage and short circuit photocurrent density for heterojunctions  $p$ -Si/ $n$ - $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  were  $D^* = (5-8) \cdot 10^6$   $\text{cm} \cdot \text{Hs}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ ,  $V_{xx} = 0.6$  V u  $I_{sc} = 5,6$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ , respectively.*