Исследование механизмов токопрохождения в гетероструктуре CdS/por-Si/p-Si

© В.В. Трегулов¹, В.Г. Литвинов², А.В. Ермачихин²

E-mail: trww@yandex.ru

(Получена 16 мая 2017 г. Принята к печати 22 ноября 2017 г.)

Исследована температурная зависимость прямых и обратных ветвей вольт-амперной характеристики, а также спектр фотоэдс полупроводниковой гетероструктуры CdS/por-Si/p-Si. Установлено, что механизмы токопрохождения определяются генерационно-рекомбинационными процессами в области пространственного заряда гетероперехода por-Si/p-Si, туннелированием носителей заряда в пленке por-Si и моделью токов, ограниченных пространственным зарядом. Предложен упрощенный вариант зонной диаграммы исследуемой гетероструктуры.

DOI: 10.21883/FTP.2018.07.46047.8648

1. Введение

Пористый кремний (por-Si) считается перспективным материалом для применения в современной оптоэлектронике. Формирование пленки por-Si на фронтальной поверхности традиционного фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии позволяет существенно улучшить его характеристики за счет снижения потерь на отражение и пассивации дефектов [1]. Также на основе гетероперехода между por-Si и монокристаллическим кремнием могут быть созданы быстродействующие фотодиоды, способные регистрировать наносекундные световые импульсы [2].

В последнее время усилился интерес к структурам, в которых на поверхности *por*-Si сформированы полупроводниковые пленки, такие как ZnO [3], CdS [4,5] и др. Прежде всего это вызвано стремлением расширить спектральный диапазон фоточувствительности.

Данная статья посвящена исследованию гетероструктуры CdS/por-Si/p-Si. Пленки CdS могут успешно применяться при создании фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии с поглощающим слоем на основе кремния. Согласно [6], эффективность фотоэлектрического преобразователя на основе гетероперехода CdS/p-Si может достигать 24%. Здесь пленка CdS играет роль оптического окна и существенно расширяет область спектральной чувствительности по сравнению с традиционным преобразователем на основе p-n-перехода [6]. Для формирования пленки CdS в исследованной в данной работе гетероструктуре, использовался метод гидрохимического осаждения, который в литературе также называют методом химической ванны [7]. Главными достоинствами данного метода являются простота реализации и возможность получения достаточно качественных пленок CdS на подложках с большой площадью поверхности, пригодных для использования в качестве оконных слоев

фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии и оптических датчиков [7]. Также следует отметить, что слой *por-*Si может играть роль буфера [8], снижающего механические напряжения, возникающие между кремниевой подложкой и выращиваемой пленкой CdS.

Несмотря на достаточно большое внимание к гетероструктурам CdS/por-Si/p-Si, механизмы токопрохождения в них исследованы недостаточно. В то же время такие исследования актуальны, потому что особенности механизмов токопрохождения в значительной степени определяют основные характеристики полупроводниковых приборов.

Цель настоящей работы состоит в изучении механизмов токопрохождения в полупроводниковой структуре CdS/por-Si/p-Si на основе исследования температурной зависимости темновых вольт-амперных характеристик и спектров фотоэдс.

2. Описание образцов и методики исследования

Основой исследуемой структуры является кремниевая монокристаллическая подложка p-типа проводимости с ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением $1 \text{ Ом} \cdot \text{ см}$. Пленка por-Si выращивалась на поверхности подложки методом анодного электрохимического травления в электролите, состоящем из смеси HF и C_2H_5OH в соотношении 1:1. Электрохимическое травление производилось в гальваностатическом режиме при плотности тока 18 мA/cm^2 в течение 10 мин. В качестве катода использовался спектрально-чистый графит. После выращивания пленки por-Si производилось травление поверхности образца в водном растворе HF (10%) в течение 10 мин. В результате толщина пленки por-Si составила 2.2 мкм.

¹ Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина, 390000 Рязань, Россия

² Рязанский государственный радиотехнический университет, 390005 Рязань, Россия

Пленка CdS формировалась на поверхности слоя por-Si осаждением из водных растворов хлорида кадмия $CdCl_2$ (концентрация $0.44\,M$) и тиомочевины N_2H_4CS (концентрация 0.22 М). Хлорид кадмия является источником ионов кадмия, тиомочевина — источником ионов серы для образования соединения CdS. В качестве комплексообразователя использовался концентрированный водный раствор аммиака NH₄OH. Вначале к раствору CdCl₂ добавлялся раствор аммиака до полного растворения выпавшего осадка, затем к полученному раствору добавлялся такой же объем водного раствора тиомочевины. Далее в раствор погружались подложки с предварительно сформированной пленкой por-Si, проводилось нагревание до 90°C и в течение 20 мин выращивалась пленка CdS. Затем слой CdS со стороны *p*-Si полностью стравливался 30%-м раствором HCl. Образцы промывались дистиллированной водой и высушивались в сушильном шкафу. Пленка CdS имела *n*-тип проводимости, ее толщина составляла 1.8 мкм.

На заключительном этапе формировались омические контакты к подложке $p ext{-Si}$ и пленке CdS посредством пайки индия.

Для исследования фотоэлектрических свойств измерялись спектры фотоэдс при температуре 300 К с помощью экспериментальной установки на основе монохроматора УМ-2, селективного вольтметра В3-38 и обтюратора с частотой вращения диска 7 Гц. Освещение исследуемой структуры производилось со стороны слоя CdS, вдоль нормали к фронтальной поверхности.

С целью изучения механизмов токопрохождения проводились измерения вольт-амперных характеристик (BAX) в прямом и обратном смещении в диапазоне температур $80-300\,\mathrm{K}$ с шагом $10\,\mathrm{K}$, без освещения поверхности исследуемого образца. Для измерений использовалась экспериментальная установка на базе гелиевого криостата замкнутого типа Janis CCS $400/204\mathrm{N}$ и электрометра Keithley- $6517\mathrm{B}$ со встроенным источником постоянного напряжения. При измерении BAX прямое смещение исследуемой полупроводниковой структуры соответствует приложению отрицательного потенциала к контакту на поверхности слоя CdS, положительного потенциала — к контакту на p-Si.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры нормированной фотоэдс (U_{OC}) исследуемой структуры представлены на рис. 1. Для сравнения на рис. 1 приведен спектр для кремниевого фотоэлектрического преобразователя на основе n^+-p -перехода.

При освещении исследуемой полупроводниковой структуры со стороны слоя CdS на контакте к CdS появляется отрицательный потенциал, на контакте к *p*-Si — положительный. Длинноволновая граница спектра гетероструктуры CdS/*por*-Si/*p*-Si совпадает с краем поглощения монокристаллического кремния (рис. 1).

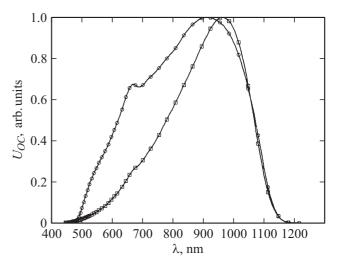


Рис. 1. Спектры фотоэдс гетероструктуры CdS/por -Si/p-Si (\circ) и кремниевого фотоэлектрического преобразователя на основе n^+-p -перехода (\square).

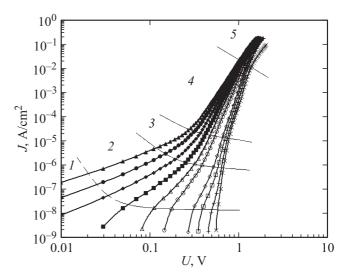
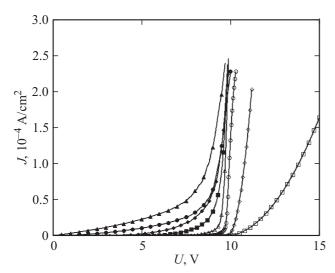


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ при температуре T, K: \times — 80, + — 110, \Box — 140, \diamond — 160, \circ — 200, \triangle — 220, \blacksquare — 240, \diamond — 260, \bullet — 280, \blacktriangle — 300.

Это свидетельствует о преимущественном поглощении длинноволнового излучения в p-Si.

Прямые ветви ВАХ, измеренные в диапазоне абсолютных температур (T) 80—300 K, представлены на рис. 2 в виде зависимости плотности тока J от приложенного постоянного напряжения смещения U в двойном логарифмическом масштабе. Ветви ВАХ при обратном смещении, измеренные в том же диапазоне температур, представлены на рис. 3 в линейном масштабе. Из рис. 2 и 3 следует, что ВАХ структуры CdS/por-Si/p-Si имеют выпрямляющий характер. Величина коэффициента выпрямления, определенная как отношение значений плотностей токов при U=1.5 В для прямого и обратного



смещения, составила $1.41 \cdot 10^6$ при $T = 80 \,\mathrm{K}$ и $2.37 \cdot 10^4$ при $T = 300 \,\mathrm{K}$.

На прямых ветвях ВАХ (рис. 2) можно выделить 5 участков, которые приблизительно аппроксимируются отрезками прямых и описываются степенной зависимостью вида

$$J \propto U^m$$
, (1)

где m — показатель степени, характеризующий наклон соответствующего участка [9].

Для участка 1 прямых ветвей ВАХ (рис. 2) при $T=80-240\,\mathrm{K}$ величина m>2. Это может быть объяснено в рамках модели токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), влиянием на процессы токопрохождения ловушек с экспоненциальным распределением по энергии активации [9]. При $T=250-300\,\mathrm{K}$ участки 1 и 2 практически сливаются (рис. 2) и выполняется условие 1 < m < 2. С точки зрения модели ТОПЗ это означает, что концентрация инжектированных носителей заряда становится сравнимой с концентрацией термически генерированных носителей [9].

Одновременно участок 2 при $T = 80-300\,\mathrm{K}$ может быть представлен экспоненциальной зависимостью вида

$$J \propto \exp\left(\frac{qU}{nkT}\right),$$
 (2)

где q — элементарный заряд, n — показатель неидеальности гетероперехода, k — постоянная Больцмана [6]. Выражение (2) может применяться для описания изотипных гетеропереходов, не имеющих тенденции к насыщению прямой ветви BAX [6], что соответствует исследуемой структуре. В нашем случае выражение (2) описывает гетеропереход por-Si/p-Si. В диапазоне температур 8—300 К величина n изменяется от 4.2 до 1.7, следовательно, в этих условиях механизм токопрохождения определяется рекомбинацией носителей в области

пространственного заряда гетероперехода por-Si/p-Si. Так как при $T=250-300\,\mathrm{K}$ участки 1 и 2 прямых ветвей ВАХ (рис. 2) практически сливаются, область действия указанного механизма токопрохождения распространяется на участок 1 в указанном температурном диапазоне.

Температурная зависимость плотности тока исследуемой структуры при $U=0\,\mathrm{B}$ может быть представлена выражением

$$J \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right),$$
 (3)

где ΔE — высота барьера [6]. График, отражающий зависимость (3), приведен на рис. 4 в виде отрезка прямой в диапазоне температур 240—300 К. Величина ΔE , определенная по наклону графика, составила 0.55 эВ, что примерно соответствует половине ширины запрещенной зоны кремния. Следовательно, область пространственного заряда изотипного гетероперехода por-Si/p-Si преимущественно сосредоточена в p-Si. Экспериментальные точки при T<240 К на графике (рис. 4) не показаны, так как в указанных условиях исследуемая структура имеет высокое сопротивление и плотность тока практически не зависит от температуры.

Таким образом, прямые ветви ВАХ на участке 2 при $T=80-300\,\mathrm{K}$, а также на участке 1 при $T=250-300\,\mathrm{K}$ могут быть описаны зависимостью

$$J \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \exp\left(\frac{qU}{nkT}\right),$$
 (4)

характерной для изотипного гетероперехода [6].

Участки 3 и 4 прямых ветвей ВАХ (рис. 2) при $T=80-300\,\mathrm{K}$ характеризуются разным наклоном, причем в обоих случаях m>2. В рамках модели ТОПЗ это может быть объяснено влиянием на процессы токопрохождения нескольких групп ловушек с разными значениями энергии активации [9].

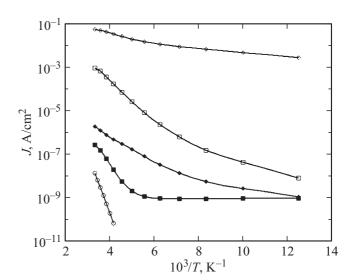


Рис. 4. Зависимость плотности тока от температуры при прямом смещении для значений $U, B: \circ -0, \Box -0.6, \diamond -1.2$ и обратном смещении для значений $U, B: \blacksquare -1.0, \diamond -6.0$.

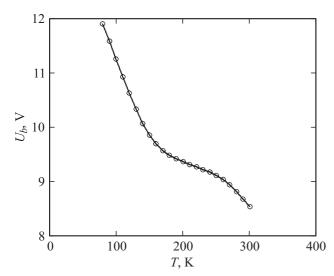


Рис. 5. Зависимость напряжения пробоя гетероструктуры CdS/*por*-Si/*p*-Si от температуры.

Для прямых ветвей ВАХ при $T=80-140\,\mathrm{K}$ в области $U=1.0-1.8\,\mathrm{B}$, а также при $T=250-300\,\mathrm{K}$ и значениях $U=1.0-1.5\,\mathrm{B}$ имеет место слабая зависимость величины $d(\ln J)/dV$ от температуры. Это свидетельствует о наличии туннельного механизма токопрохождения [6] на участке 5 и конечной области участка 4 прямых ветвей ВАХ (рис. 2) в указанных условиях. Туннелирование носителей заряда может происходить внутри пленки por-Si между энергетическими уровнями ловушек на поверхности кремниевых кристаллитов через барьеры SiO_x [10].

Графики температурной зависимости плотности тока для прямого смещения при $U>0\,\mathrm{B}$ имеют вид гладких кривых (рис. 4). Это означает, что процессы токопрохождения определяются ловушками с энергиями активации, распределенными в некотором непрерывном диапазоне. Такая ситуация может быть характерна для поверхностных состояний. При $U=0.6\,\mathrm{B}$ энергия активации ловушек изменяется в пределах $0.059-0.190\,\mathrm{эB}$ (рис. 4). При $U=1.2\,\mathrm{B}$ диапазон энергии активации составляет $0.018-0.058\,\mathrm{эB}$. Наблюдаемое снижение энергии активации с ростом U может быть объяснено особенностью пространственного распределения ловушек.

Ветви ВАХ при обратном смещении, измеренные в диапазоне температур $80-300\,\mathrm{K}$, имеют достаточно четко выраженный участок пробоя (рис. 3). При $T=140-240\,\mathrm{K}$ и $U=5-7\,\mathrm{B}$ имеет место наиболее слабая зависимость величины $d(\ln J)/dV$ от температуры. Согласно [6], это может свидетельствовать о преобладании туннелирования носителей заряда в указанных условиях.

Напряжение пробоя (U_b) исследуемой структуры снижается с ростом температуры (рис. 5). Немонотонный характер кривой на рис. 5 может определяться конкуренцией двух процессов: наличием туннельной составляющей механизма пробоя и увеличением вклада генерации

носителей заряда, связанной с перезарядкой энергетических уровней ловушек. Наблюдаемый рост наклона обратных ветвей BAX (рис. 3) в предпробойной области $(0-6\,\mathrm{B})$, особенно заметный в диапазоне температур $240-300\,\mathrm{K}$, может быть объяснен возрастанием вклада генерационных процессов при перезарядке глубоких уровней ловушек.

Для области обратного смещения кривые температурной зависимости плотности тока представлены на рис. 4 для U=1 и 6 В. При U=1 В в области температур 190-300 К процессы токопрохождения определяются перезарядкой моноэнергетического уровня с энергией активации 0.282 эВ (рис. 4). В данном случае механизм токопрохождения можно также объяснить в рамках модели термоэлектронной эмиссии носителей заряда через потенциальный барьер для электронов [6] высотой 0.282 эВ, находящийся в зоне проводимости на гетерогранице por-Si/p-Si со стороны p-Si. При $T < 190 \, {\rm K}$ и $U = 1 \, {\rm B}$ плотность тока практически не зависит от температуры, что может объясняться отсутствием влияния перезарядки энергетических уровней ловушек на процессы токопрохождения (рис. 4). При $U > 3 \, {\rm B}$ в обратном смещении графики температурной зависимости плотности тока имеют вид гладких кривых, как и при прямом смещении. При $U = 6 \, \mathrm{B}$ энергия активации ловушек изменяется в пределах 0.031-0.148 эВ (рис. 4). Наблюдаемое снижение энергии активации с ростом U можно объяснить особенностью пространственного распределения ловушек.

4. Выводы по результатам эксперимента

Учитывая особенности процессов токопрохождения, установленные на основе анализа спектра фотоэдс (рис. 1), а также температурной зависимости ВАХ, измеренной в темновых условиях (рис. 2 и 3), можно предложить упрощенную схему зонной диаграммы исследуемой гетероструктуры CdS/por-Si/p-Si при равновесных условиях в виде рис. 6. Стрелками на рис. 6 условно показаны процессы генерации и разделения электронно-дырочных пар в гетеропереходе por-Si/p-Si при освещении образца, а также процессы переноса созданных таким образом носителей заряда к внешним контактам. Параметры величин разрывов разрешенных энергетических зон являются предметом для проведения дальнейших исследований.

Прямые ветви ВАХ (рис. 2) на участке 1 при $T=250-300\,\mathrm{K}$ и участке 2 при $T=80-300\,\mathrm{K}$ могут быть описаны выражением (4) и определяются рекомбинацией носителей в области пространственного заряда изотипного гетероперехода por-Si/p-Si, которая главным образом сосредоточена в p-Si. Зонная диаграмма изотипного гетероперехода на рис. 6 часто используется в литературе при описании свойств структуры por-Si/p-Si (например, [10]). В пользу выбранной модели также

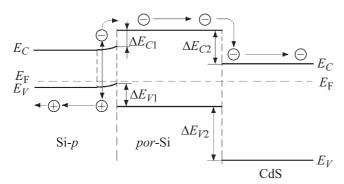


Рис. 6. Схема зонной диаграммы гетероструктуры CdS/*por*-Si/*p*-Si.

свидетельствует тот факт, что режим прямого смещения этого гетероперехода возникает при подаче положительного потенциала на узкозонный полупроводник (p-Si) [6], что соответствует исследуемому случаю.

При более высоких напряжениях прямого смещения (участки 3, 4, 5 на рис. 2) приложенное напряжение распределяется между por-Si и CdS. Здесь процессы токопрохождения определяются перезарядкой ловушек и объясняются в рамках модели ТОПЗ. Пленка CdS представляет собой частично компенсированный полупроводник п-типа проводимости, содержащий ловушки с мелкими и глубокими энергетическими уровнями, возникающими вследствие наличия вакансий серы и избыточного количества кадмия [11], а также сопутствующих химических примесей. Кроме того, в этой области прямых ветвей ВАХ (участки 4,5 на рис. 2) наблюдается туннелирование носителей заряда внутри пленки por-Si с участием ловушек. Вследствие высокой плотности поверхностных состояний на анизотипном гетеропереходе por-Si/CdS уровень Ферми может оказаться зафиксированным на гетерогранице [12]. При этом заметной модуляции ширины области пространственного заряда гетероперехода por-Si/CdS приложенным напряжением смещения наблюдаться не будет и изгибом зон можно пренебречь (рис. 6). По этой же причине уровень Ферми может быть зафиксирован на гетерогранице por-Si/p-Si со стороны por-Si, следовательно, изгибом зон в por-Si здесь также можно принебречь (рис. 6).

Моделью ТОПЗ можно объяснить токопрохождение на начальном участке прямых ветвей ВАХ при низких температурах (участок 1 на рис. 2 при $T=80-240\,\mathrm{K}$).

В обратном смещении процессы токопрохождения определяются туннелированием носителей в слое por-Si и генерацией в области пространственного заряда гетероперехода por-Si/p-Si, связанной с перезарядкой энергетических уровней ловушек.

При освещении исследуемой гетероструктуры кванты света проходят через слои CdS и por-Si, которые играют роль оптического окна, и поглощаются в p-Si. Электронно-дырочные пары разделяются полем гете-

роперехода por-Si/p-Si (рис. 6). Дырки выводятся из области пространственного заряда в квазинейтральную область p-Si и далее к внешнему контакту. Электроны проходят над барьером ΔE_{C1} в *por*-Si, далее попадают в CdS и на внешний контакт. При этом часть электронов захватывается ловушками (эти процессы на рис. 6 не показаны). Фотогенерация носителей в CdS и por-Si возможна в коротковолновой области спектра. Однако эти процессы в нашем случае не вносят существенного вклада в общий фототок вследствие рекомбинации носителей с участием ловушек. В связи с этим наиболее вероятной причиной увеличения ширины области спектральной чувствительности гетероструктуры CdS/por-Si/p-Si по сравнению с фотоэлектрическим преобразователем на основе n^+ – p-перехода (рис. 1) можно считать интерференционные эффекты в системе CdS/por-Si.

Применению гетероструктуры CdS/por-Si/p-Si, исследуемой в данной работе, в качестве фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии препятствует достаточно большое последовательное сопротивление, которое при $T=300\,\mathrm{K}$ составляет 40.2 Ом. Как известно, даже небольшой рост последовательного сопротивления существенно снижает эффективность фотоэлектрических преобразователей [12].

В то же время гетероструктура CdS/por-Si/p-Si может быть использована для изготовления оптических датчиков с широкой полосой области спектральной чувствительности.

5. Заключение

Таким образом, процессы токопрохождения в исследуемой гетероструктуре CdS/por-Si/p-Si определяются несколькими механизмами: генерационно-рекомбинационными процессами в области пространственного заряда гетероперехода por-Si/p-Si, туннелированием и моделью ТОПЗ. Как в прямом, так и в обратном смещении, процессы токопрохождения определяются ловушками, энергии активации которых распределены в непрерывном диапазоне значений.

Гетероструктура CdS/por-Si/p-Si может быть использована при создании оптических датчиков с широкой полосой спектральной чувствительности. Проведение работ, направленных на оптимизацию технологии формирования слоев por-Si и CdS, а также омических контактов с целью снижения последовательного сопротивления, позволит изготавливать на основе гетероструктуры CdS/por-Si/p-Si фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии.

Представленные результаты получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России № 3.9506.2017/БЧ в Рязанском государственном университете им. С.А. Есенина, а также в рамках работ по гранту Президента Российской Федерации № 14.Z56.16.4518-МК в Рязанском государственном радиотехническом университете.

Список литературы

- [1] *Handbook of Porous Silicon*, ed. by L. Canham. (Springer International Publishing, 2014).
- [2] J.P. Zheng, K.L. Jiao, W.P. Shen. Appl. Phys. Lett., **61**, 459 (1992).
- [3] H.A. Thjeel, A.M. Suhail, A.N. Naji. Adv. Mater. Phys. and Chem., 1, 70 (2011).
- [4] S.A. Hasoon, I.M. Ibrahim, M.S. Raad. Int. J. Current Engin. Technol., 4 (2), 594 (2014).
- [5] M.A. Jafarov, E.F. Nasirov, S.A. Jahangirova. Int. J. Sci. Engin. Research, 6 (7), 849 (2015).
- [6] Б.Л. Шарма. Полупроводниковые гетеропереходы (М., Сов. радио, 1979).
- [7] L. Fangyang, L. Yanging, L. Jun. J. Alloys Comp., 493 (1,2), 305 (2010).
- [8] Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков, С.И. Чикичев. УФН, **171** (7), 689 (2001).
- [9] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах (М., Мир, 1973).
- [10] А.А. Евтух, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Н.А. Семененко. ФТП, **40** (2), 180 (2006).
- [11] К. Чопра, С. Дас. Тонкопленочные солнечные элементы (М., Мир, 1986).
- [12] А. Фаренбух, Р. Бьюб. Солнечные элементы: Теория и эксперимент (М., Энергоатомиздат, 1987).

Редактор Г.А. Оганесян

Investigation of Currrent Flow Mechanisms in the CdS/por-Si/p-Si heterostructure

V.V. Tregulov¹, V.G. Litvinov², A.V. Ermachikhin²

- ¹ Ryazan State University named for S. Yesenin, 390000 Ryazan, Russia
- ² Ryazan State Radio Engineering University, 390005 Ryazan, Russia

Abstract The temperature dependence of the forward and reverse bias of the current-voltage characteristic, as well as the spectrum of the photo-emf of the semiconductor heterostructure Cds/por-Si/p-Si, are studied. It is found that the current flow mechanisms determined by generation-recombination processes in the space charge region of a geterojunction por-Si/p-Si, tunneling of charge carriers in por-Si film and a model of the currents limited by the space charge. A cimplified version of the band diagram of the investigated heterostructure has been proposed.