

# Эффективные фотоэлектрические преобразователи ультрафиолетового излучения на основе ZnS и CdS с низкоомными поверхностными слоями

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

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

(Получена 15 декабря 2009 г. Принята к печати 21 декабря 2009 г.)

Формирование в области пространственного заряда поверхностно-барьерных фотопреобразователей  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ —CdS и  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ —ZnS тонких высокоомного и низкоомного слоев приводит к существенному увеличению фоточувствительности и снижению темновых туннельно-рекомбинационных токов. Получены высокоэффективные и стабильные фотопреобразователи ультрафиолетового излучения на основе CdS и ZnS. Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства и приведены основные эксплуатационные параметры фотопреобразователей ультрафиолетового излучения.

## 1. Введение

Эффективными структурами ультрафиолетовой (УФ) фотоэлектроники являются поверхностно-барьерные структуры — диоды Шоттки [1–4] и контакты двух полупроводников, один из которых сильно вырожден, например  $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}$ — $n\text{-Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  [5–11].

В случае фотопреобразователей (ФП)  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ — $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  при освещении со стороны  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  высокая чувствительность в УФ области спектра определяется как собственно поверхностно-барьерной структурой, для которой при используемых толщинах пленки  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  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  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  [5].

Для уменьшения характерных для ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ — $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  темновых туннельно-рекомбинационных токов [12,13], ограничивающих возможности их практического применения, в работе [7] предлагается встраивать в CdS в область пространственного заряда (ОПЗ) тонкие высокоомные малодофектные прослойки. Указанная процедура приводит к уменьшению темновых токов на 3–4 порядка величины. Однако тонкий высокоомный слой, граничащий с  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , уменьшает тянущее электрическое поле в фотоактивной приповерхностной области, что приводит к снижению эффективности ФП.

Оказывается, что сохранение высокой квантовой эффективности возможно при дополнительном последовательном выращивании низкоомного поверхностного слоя. В настоящей работе исследуются свойства ФП на основе ZnS и CdS, в которых формируется низкоомная область, способствующая сохранению достаточной величины тянущего поля на границе раздела у освещаемой поверхности фоточувствительного полупроводника ZnS или CdS.

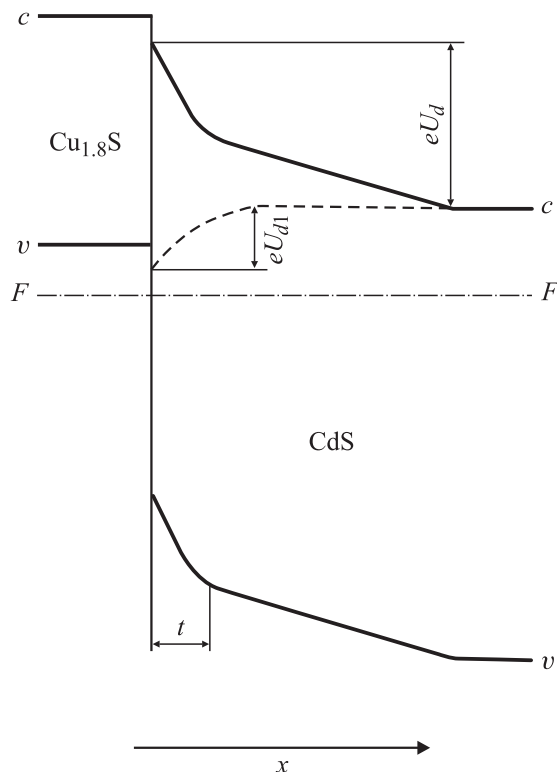
## 2. Структура фотопреобразователей и энергетическая зонная диаграмма $p$ — $n$ -гетероперехода

Для получения базовых фоточувствительных слоев ZnS и CdS применялся метод термического испарения с конденсацией в квазизамкнутом объеме [14]. Поликристаллические слои CdS толщиной 5–7 мкм с концентрацией основных носителей тока (электронов)  $n = 10^{14}$ – $10^{15} \text{ см}^{-3}$  выращивались на металлизированных диэлектрических подложках. Далее осаждался высокоомный слой CdS ( $n = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) толщиной  $\sim 100 \text{ нм}$ . На высокоомный слой наращивался низкоомный слой CdS толщиной  $t \approx 50 \text{ нм}$  с концентрацией электронов  $n = 10^{15}$ – $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Высокоомная прослойка, блокирующая туннельно-рекомбинационную компоненту темнового тока, может быть изготовлена также из селенида цинка [7]. Аналогичная структура изготавливалась и при использовании в качестве фоточувствительной составляющей ZnS. В этом случае концентрация носителей в низкоомном слое ZnS толщиной  $t \approx 50 \text{ нм}$  была  $n = 10^{13}$ – $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а в высокоомном слое толщиной  $\sim 200 \text{ нм}$   $n = 10^{11}$ – $10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

Для создания ФП на указанные базовые слои с низкоомными поверхностными областями осаждался барьерообразующий слой сульфида меди  $p$ -типа проводимости, его стабильная модификация соответствует  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ . Структура обладает определяющими признаками поверхностно-барьерной: электрическое поле из-за резкой асимметрии проводимостей контактирующих материалов (концентрация дырок в  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$   $p = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) практически полностью сосредоточено в базовых слоях.

Общим для указанных структур ФП является наличие низкоомного слоя, который способствует оптимальному пространственному перераспределению поля контактной разности потенциалов с локализацией его максимальных значений в приповерхностной области, в которой происходит максимальное поглощение УФ излучения. Указанную ситуацию отражает качественная энергетическая диаграмма ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ —CdS, представленная на рис. 1.

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



**Рис. 1.** Энергетическая зонная диаграмма гетероперехода  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{CdS}$  с низкоомным поверхностным слоем. Штриховая кривая — ход зоны проводимости  $\text{CdS}$  до нанесения  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ .  $F$  — уровень Ферми,  $c$  — зона проводимости,  $v$  — валентная зона,  $t$  — ширина низкоомной области.

Штриховая кривая на диаграмме указывает на то, что до нанесения  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  в базовом слое в равновесном состоянии существует ОПЗ  $n$ – $n$ -перехода. Величина барьера  $e\phi_1 = -eU_{d1}$  равняется разности энергий уровней Ферми высокоомной и низкоомной частей  $\text{CdS}$ .

После нанесения  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  контактная разность потенциалов  $\phi_k$  компенсирует потенциальный барьер  $\phi_1$  и, поскольку  $\phi_k > \phi_1$ , происходит образование противоположного по знаку потенциального барьера  $\phi = -U_d$ . Очевидно, что величина  $e\phi$  будет равняться разности работ выхода  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  и высокоомной части  $\text{CdS}$ . На диаграмме (рис. 1) низкоомной части соответствует более крутой ход  $\phi(x)$  и, следовательно, большие значения тянущего электрического поля  $E = d\phi/dx$  в приповерхностной области  $\text{CdS}$  толщиной  $t$ .

Энергетическая зонная диаграмма для ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{ZnS}$  качественно соответствует приведенной на рис. 1.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

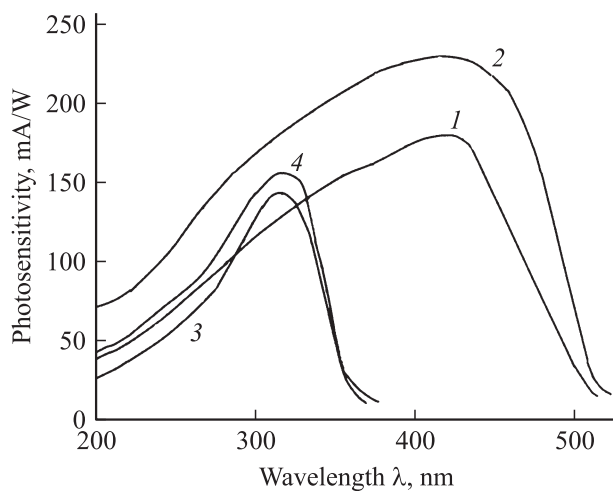
На рис. 2 приведены спектры фототока ФП. Кривые 4 и 3 соответствуют ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{ZnS}$  соответственно с низкоомным слоем и без него. Заметно увеличение

чувствительности во всей области спектра при введении низкоомного слоя. Более существенное повышение фоточувствительности при наращивании низкоомного слоя в приповерхностной области получено для ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{CdS}$ . Этот случай иллюстрирует кривая 2 на рис. 2. Наблюдаемые абсолютные значения фототока соответствуют лучшим показателям для известных УФ датчиков. Так, чувствительность в бактерицидной области солнечного излучения при длине волны  $\lambda = 254 \text{ nm}$  достигает значений  $120 \text{ mA/Wt}$ .

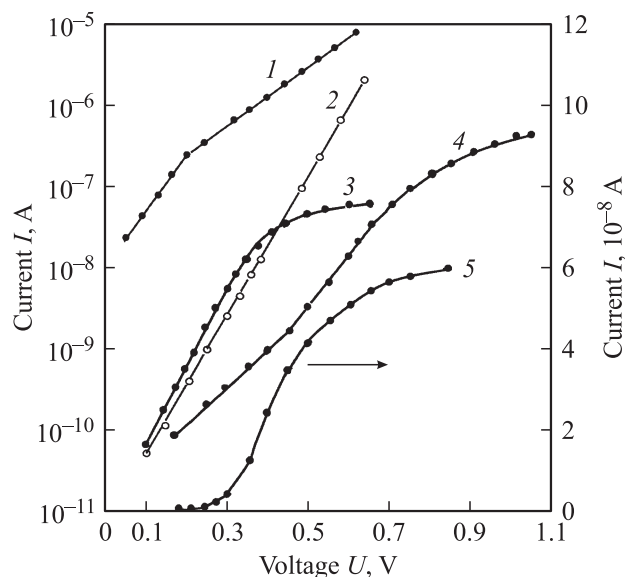
Обратные ветви вольт-амперных характеристик (ВАХ) всех исследованных структур не обнаруживают отклонений от ранее наблюдавшихся ВАХ переходов  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  [7,12,13]. Необычные ВАХ структур с низкоомными поверхностными слоями наблюдаются при прямых смещающих напряжениях.

На рис. 3 представлены прямые ветви ВАХ исследуемых ФП с фотоактивной площадью, равной  $10 \text{ mm}^2$ . Кривая 1 — типичная ВАХ для переходов  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{CdS}$  с неоптимизированной ОПЗ. Значительное уменьшение темновых токов (на 2.5–3 порядка величины) при введении высокоомной прослойки иллюстрируется кривой 2 (рис. 3). Зависимость тока от напряжения всегда экспоненциальная. Дифференциальное сопротивление составляет  $R_d > 10^9 \text{ Ом}$  (при внешнем смещающем напряжении  $10 \text{ mB}$ ).

Введение высокоомного слоя, как указывалось выше, приводит к уменьшению фоточувствительности и требует дополнительного наращивания низкоомного слоя. ВАХ ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{CdS}$  с низкоомным слоем соответствует кривая 3 на рис. 3. Видно, что при низких значениях  $U$  ВАХ практически совпадает с кривой 2. Однако в отличие от ФП, не имеющего низкоомной прослойки (кривая 2), при  $U > 0.3 \text{ В}$  экспоненциальный участок зависимости тока от напряжения сменяется участком, на котором ток с увеличением напряжения стремится к насыщению. Аналогичная ВАХ наблюдается и для ФП



**Рис. 2.** Спектры фототока преобразователей  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{CdS}$  (1, 2) и  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ – $\text{ZnS}$  (3, 4) без низкоомного слоя (1, 3) и с низкоомным слоем (2, 4).



**Рис. 3.** Прямые ветви ВАХ преобразователей:  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$  без прослоек (1), с высокоомным слоем (2), последовательно расположенными высокоомным и низкоомным слоями (3, 5) и  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$  с высокоомным и низкоомным слоями (4). (1–4) — логарифмический масштаб токов (левая шкала), 5 — линейный масштаб токов (правая шкала).

$\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$  (кривая 4). Стремление тока к насыщению при увеличении положительного напряжения наглядно иллюстрирует также ВАХ ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ , представленная в линейном масштабе (кривая 5).

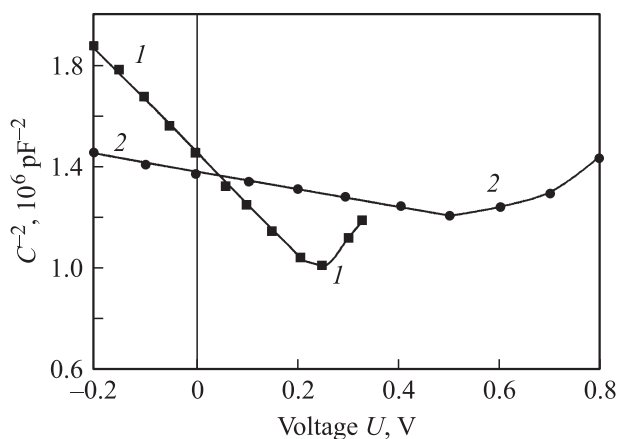
Рассмотренные особенности прямых ветвей ВАХ структур с низкоомным поверхностным слоем могут быть интерпретированы с помощью модели диода с двойным насыщением [1]; существование такого диода возможно, например, при наличии тыльного запирающего контакта. Однако, как следует из приведенных далее вольт-фарадных (ВФХ) и нагрузочных характеристик, указанная модель не реализуется.

Для модели диода с двойным насыщением (или двух включенных последовательно с противоположной полярностью диодов Шоттки) емкость  $C$  будет уменьшаться с увеличением напряжения  $U$ , приложенного как в прямом, так и в обратном направлении. Как видно из рис. 4, для исследованных структур наблюдается иная картина. Емкость при отрицательных смещающих напряжениях уменьшается, а при положительных увеличивается. Необычным для данных ВФХ является наблюдаемое уменьшение емкости при прямых смещающих напряжениях  $U > 0.3$  В для ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$  и при  $U > 0.5$  В для ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$ , т.е. при тех же напряжениях, при которых наблюдаются „искажения“ ВАХ.

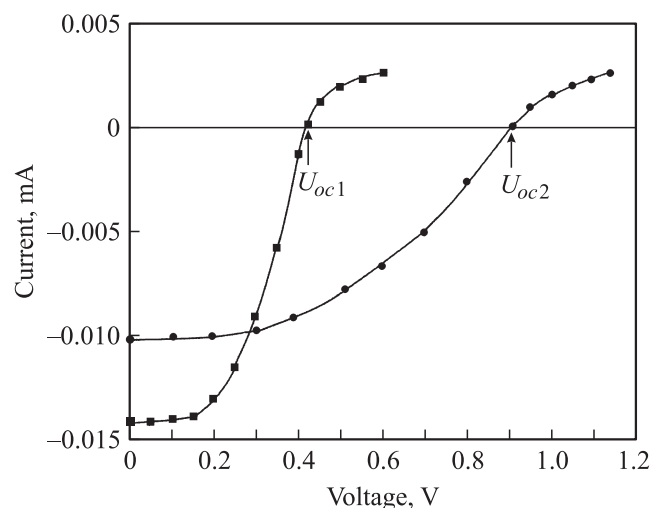
Кроме того, очевидно, что диод с двойным насыщением не может быть эффективным фотопреобразователем из-за большого последовательного сопротивления структуры. Для нашего случая это не так, что следует из высокой спектральной чувствительности ФП (рис. 2).

Последнее подтверждается и экспериментальными нагрузочными ВАХ, представленными на рис. 5.

Отличительной особенностью структур с низкоомными поверхностными слоями является наличие изгиба на ВАХ около точек  $U_{oc1}$  и  $U_{oc2}$  соответственно для ФП  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$  и  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$  (рис. 5). Указанное поведение согласуется с темновыми ВАХ (рис. 3). Изгиб, очевидно, приводит к уменьшению коэффициента заполнения ВАХ, однако, как видно из рисунка, при малых сопротивлениях нагрузки (в режиме, близком к режиму тока короткого замыкания) „искажения“ темновых ВАХ не сказываются на работе УФ датчика, что подтверждается высокой ампер-ваттной чувствительностью и динамическим диапазоном детектируемых мощностей: не менее 6 порядков величины.



**Рис. 4.** Вольт-фарадные характеристики преобразователей с низкоомными поверхностными слоями: 1 —  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ , 2 —  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$ . Частота переменного сигнала 3 кГц; площадь ФП  $10 \text{ мм}^2$ .



**Рис. 5.** Нагрузочные ВАХ с низкоомными поверхностными слоями: 1 —  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$ , 2 —  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$ .  $U_{oc1}$  и  $U_{oc2}$  — напряжения холостого хода. Условия освещения: ртутная лампа с эквивалентной мощностью  $1 \text{ мВт/см}^2$ ; площадь ФП  $10 \text{ мм}^2$ .

Рассмотренные выше закономерности, наиболее вероятно, связаны с существованием скрытого  $n-n$ -гомоперехода, который начинает проявляться при положительных смещениях  $U > \phi$ . При этом происходит увеличение ОПЗ, которая существует между низкоомной и высокоомной частями базового слоя. Последнее и приводит при увеличении внешнего положительного смещения к ограничению темнового тока (кривые 3, 4, 5 на рис. 3) и уменьшению емкости структуры (рис. 4).

## 4. Заключение

Проведенные исследования показывают, что последовательное наращивание высокоомного и низкоомного слоев, расположенных в ОПЗ поверхностно-барьерных структур  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$  и  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$ , позволяет значительно улучшить электрические и фотоэлектрические характеристики УФ фотопреобразователей на их основе. Высокоомные прослойки снижают туннельно-рекомбинационные токи более чем на 3 порядка величины. Следует отметить, что достигнутые параметры ВАХ для исследуемых тонкопленочных поликристаллических структур не уступают таковым, характерным для лучших аналогов в монокристаллическом исполнении [7]. Низкоомный поверхностный слой способствует перераспределению тянущего электрического поля с локализацией его максимальных значений в области ФП, в которой происходит максимальное поглощение УФ излучения. Наблюдаемые закономерности электрических характеристик при больших прямых смещающих напряжениях объясняются наличием скрытого  $n-n$ -перехода и не мешают достижению высоких эксплуатационных параметров ФП. Высокая фоточувствительность, близкие к предельным оптимальные электрические характеристики и стабильность эксплуатационных параметров делают разработанные структуры одними из лучших среди известных сенсоров УФ излучения. Высокая стабильность параметров структур  $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}-n\text{-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  при жестком УФ излучении подтверждена измерениями на синхротроне (метрологическая организация ГНМЦ ВНИИО ФИ, Москва).

## 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**, 1025 (2003).
- [4] К. Hiramoto, Motogato. *Phys. 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. Шенгеля. *ФТП*, **29**, 750 (1995).
- [7] С.Ю. Павелец, Ю.Н. Бобренко, А.В. Комащенко, Т.Е. Шенгеля. *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. Мишук, А.М. Павелец. В сб.: *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* (Киев, Наук. думка, 2005) вып. 40, с. 149.
- [11] Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, А.М. Павелец. *ФТП*, **43**, 830 (2009).
- [12] С.Ю. Павелец, Т.М. Сванидзе, В.П. Тарасенко. *ФТП*, **17**, 1330 (1983).
- [13] С.Ю. Павелец, Т.М. Сванидзе, В.П. Тарасенко. *Укр. физ. журн.*, **18**, 581 (1983).
- [14] Ю.З. Зубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старх, Г.А. Филаретов. *Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме* (М., Сов. радио, 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

## Efficient photoelectric converters of ultraviolet radiation based on ZnS and CdS with low-resistance surface layers

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

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

**Abstract** Formation of thin high- and low-resistance layers in the space-charge region of  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdS}$  and  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{ZnS}$  surface barrier photoconverters results in essential increase of photosensitivity and reduction of dark tunnel-recombination currents. We obtained highly efficient and stable ultraviolet photoconverters based on CdS and ZnS and studied their electrical and photoelectrical properties. The main operational parameters of photoconverters are presented.