

С.Ю. ПАВЕЛЕЦЬ, Ю.М. БОБРЕНКО, Т.В. СЕМІКІНА, Б.С. АТДАЕВ,
Г.Г. ШЕРЕМЕТОВА, М.В. ЯРОШЕНКО

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: tanyasemikina@gmail.com)

СЕНСОРИ УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_xCd_{1-x}S$

УДК 539

Використання надтонкої (~ 10 нм) стабільної плівки $p\text{-}Cu_{1.8}S$ в ролі прозорої складової поверхнево-бар'єрної структури, а також варізонних шарів (ВШ) дозволило отримати ефективні напівпровідникові сенсори на основі твердих розчинів (ТР) $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ та $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S$. В ролі підкладок для епітаксійного вирощування ТР використовуються шари $n\text{-}CdS$. Проблема одержання низькоомних полікристалічних шарів $Zn_xCd_{1-x}S$, створення до них омичних контактів, а також узгодження ґраток ТР з матеріалом підкладки вирішується шляхом використання проміжних варізонних шарів. На основі гетероструктури з використанням скляних фільтрів отримані селективний сенсор УФ-А діапазону (ТР $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S$), а також сенсори, чутливість яких відповідає пігментаційній області сонячного випромінювання (фіолетово-блакитна область). Побудовані енергетичні зонні діаграми багатошарової гетероструктури, приведені результати оптико-спектроскопічних досліджень і досліджень основних електричних і фотоелектричних властивостей сенсорів.

Ключові слова: УФ сенсори, поверхнево-бар'єрні структури, тверді розчини, варізонні шари, багатошарові гетероструктури, енергетична зонна діаграма.

1. Вступ

Напрямок, пов'язаний з отриманням та дослідженням матеріалів, котрі мають чутливість до ультрафіолетового випромінювання, залишається актуальним вже впродовж декількох десятиріч. Це пов'язано з потребою розробок датчиків ультрафіолету для використання не тільки в таких традиційних областях їх застосування, як медицина, біологія, екологія, а і в нових, до яких відноситься оптична комунікація на УФ випромінюванні [1], вивчення сонця та атмосфери в світовому діапазоні 300–400 нм [2], вивчення атмосфери планет та екосфери Марса [3], для створення ультрафіолетового нітратного сенсора з метою створення мапи забруднення океанів [4], для аерозольного флуоресцентного сенсора, котрий виявляє біологічні частинки, присутні в повітрі [5], та інші. Як правило, датчики УФ розробляють на основі широкозонних напівпровідникових матеріалів [6, 7] та крем-

нії [8]. Останнім часом найбільша кількість публікацій присвячена датчикам УФ на основі оксиду цинку [9, 10]. Для збільшення поверхні і, як наслідок покращення характеристик УФ сенсора, оксид цинку вирощують у вигляді наночастинок [11], нанодротів [12–15] та наностержнів [16].

Широкозонні сполуки A_2B_6 вивчалися для застосування в УФ сенсорах значний час і роботи в цьому напрямку продовжуються і надалі [17–18]. Це пов'язано з тим, що прямозонність сполук A_2B_6 дає можливість використовувати фотоактивні шари мікронної товщини, а тонкоплівкове виконання сенсора спрощує реалізацію планарної технології виготовлення приладів. На основі поверхнево-бар'єрної структури $p\text{-}Cu_{1.8}S/n\text{-}CdS$ з фоточутливою складовою на основі сульфіду кадмію CdS (з шириною забороненої зони $E_g = 2,42$ еВ) отримані одні з найбільш чутливих сенсорів УФ випромінювання [19–21]. Недоліком цих сенсорів є чутливість їх також у видимій частині сонячного випромінювання. Відомі сенсори на основі найбільш широкозонного представника A_2B_6 , а саме ZnS ($E_g = 3,58$ еВ) є чутливими не у всій ультрафіолетовій

© С.Ю. ПАВЕЛЕЦЬ, Ю.М. БОБРЕНКО,
Т.В. СЕМІКІНА, Б.С. АТДАЕВ, Г.Г. ШЕРЕМЕТОВА,
М.В. ЯРОШЕНКО, 2019

області [20, 22–23], що обмежує області застосування сенсорів. Існування неперервного ряду прямозонних сполук твердого розчину (ТР) з матеріалів A_2B_6 дає можливість створити параметричний ряд фотоперетворювачів (ФП) з високою чутливістю в ультрафіолетовій області спектра і з довгохвильовим краєм фотоэффекта, який можна зміщувати від ближнього інфрачервоного $\lambda = 850$ нм (при використанні CdTe) до УФ $\lambda = 360$ нм (завдяки використанню ZnS). У даній роботі повідомляється про отримання УФ сенсорів на основі ТР $Zn_{0,7}Cd_{0,3}S$, чутливих у всій УФ області спектра і ТР $Zn_{0,6}Cd_{0,4}S$, чутливості яких відповідає пігментаційній області сонячного випромінювання (фіолетово-блакитна область).

Для вирощування якісних напівпровідникових шарів важливим є вибір типу підкладки. Основною умовою при цьому є ізоперіодність підкладки та вирощуваного шару. Так, наприклад, параметри ґраток GaAs і ZnSe досить близькі і використання GaAs в ролі підкладки для ZnSe дозволило створити якісні сенсори синього діапазону спектра [24–25]. В роботі [26] повідомляється про вирощування ТР ZnCdS ізоперіодно на GaP підкладках. Таке використання сполук A_3B_5 в ролі підкладок для вирощування шарів сполук A_2B_6 однак пов'язано з необхідністю обмеження процесу утворення шарів змішаного складу. Формування дефектних шарів виникає в результаті хімічної взаємодії підкладки з парами елементів 6 групи (S, Se) і утворенням халькогенідних сполук A_3B_6 .

У даній роботі для вирощування твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}S$ пропонується використовувати в ролі підкладки полікристалічну плівку CdS. Матеріали CdS мають всі необхідні для цього властивості: для CdS немає проблеми створення омичних контактів, вони утворюють неперервний ряд твердих розчинів з матеріалами вирощування фоточутливих шарів, і, отже, проблема узгодження ґраток контактуючих матеріалів може бути вирішена шляхом використання проміжних варізонних шарів (ВШ), що є новизною даної роботи. При цьому параметри ґраток плавно змінюються від підкладки до фотоактивного вирощуваного шару. Використання ВШ виключає можливість утворення небажаних хімічних сполук у перехідній області, а в ролі фоточутливих шарів можливо вирощувати як ZnS, так і весь неперервний ряд ТР $Zn_xCd_{1-x}S$.

2. Одержання сенсорів

2.1. Створення багатшарової гетероструктури

Полікристалічні шари CdS товщиною 4–5 мкм вирощувались методом квазізамкненого об'єму на металізованих діелектричних пластинах і слугували орієнтуючими підкладками для подальшого епітаксійного росту гетероструктур (ГС). Концентрація основних носіїв струму – електронів визначалась із вимірів вольт-фарадних характеристик за стандартною методикою [27] і знаходилась в межах $n = 10^{14}–10^{15}$ см⁻³.

Фізичні властивості сполук CdS в значній мірі визначаються вмістом власних точкових дефектів ґратки, які мають низьку енергію іонізації та виявляють високу електричну активність [28–30]. Регулюючи концентрацію власних дефектів ґратки шляхом зміни умов приготування кристалів, можна варіювати в широкому діапазоні концентрацію вільних носіїв в отриманих зразках CdS і одержувати достатньо високу концентрацію основних носіїв струму без додаткового легування сторонніми домішками. Складніша ситуація в разі використання твердих розчинів. Як показали наші дослідження при використанні твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}S$ зі значеннями параметра твердого розчину $x > 0,5$ (зі збільшеною частиною компонента Zn в складі ТР) доводиться мати технологічні труднощі, які характерні і для ZnS і ZnSe [22, 31] (і які не існують при $x < 0,5$ для ТР $Zn_xCd_{1-x}S$). Складність полягає в отриманні низькоомної плівки ТР і створенні до неї омичного контакту. В нашій роботі зазначена проблема вирішується шляхом створення на полікристалічній текстурованій підкладці CdS багатшарової ГС з проміжними варізонними шарами.

Як показано в [22, 31], при вирощуванні ВШ на низькоомних підкладках CdS, точкові дефекти ґратки донорного типу в халькогеніді кадмію стимулюють утворення відповідних дефектів в наступних епітаксійних шарах. Проростання точкових дефектів з шару CdS через ВШ в фотоактивний шар призводить до формування $Zn_xCd_{1-x}S$ з концентрацією $n \geq 10^{16}$ см⁻³, що є достатньою для ефективної роботи фотоперетворювача (ФП). Крім того, формування проміжного ВШ, як зазначалося вище, є необхідним для зниження структурних дефектів, пов'язаних з неузгодженістю

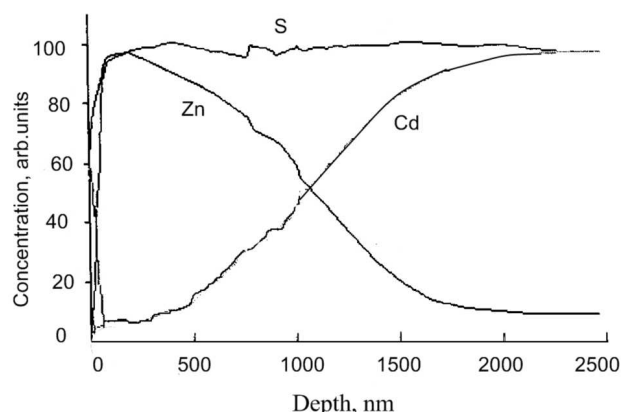


Рис. 1. Профіль розподілу елементів у гетероструктурі ZnS/CdS

постійних ґраток фотоактивного епітаксійного шару $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ і матеріалу підкладки CdS.

Таким чином, технологічний процес отримання ФП включав послідовне вирощування на CdS підкладках наступних шарів: ВПШ, а саме $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ (із збільшенням x в напрямку зростання) і фоточутливого шару ТР $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ зі складом, який задається ($x = 0,6$ або $x = 0,7$). Гетероструктури вирощувалися в єдиному технологічному циклі методом термічного випаровування з двох автономних джерел халькогенідів цинку і кадмію з наступною конденсацією на металізованій ситаловій підкладці в квазізамкненому об'ємі. Метод отримання ВПШ відрізняється від відомих [28–30, 32,33] і дозволяє отримувати ВПШ для всього інтервалу значень x від нуля до одиниці. В нашому методі температура джерел CdS і ZnS регулюється незалежно, що дозволяє змінювати густину компонент біля підкладки і, відповідно, контролювати співвідношення Zn і Cd у ВПШ.

Параметр x в ТР $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ визначався шляхом вимірів ширини забороненої зони (E_g) і параметрів кристалічної ґратки для конкретного ТР. Враховувалась лінійна залежність E_g від компонентного складу ТР, та закон Вегарда. В наших експериментах x визначався з точністю (3–4)%. Елементний склад і його зміна по товщині конденсованих ВПШ структур досліджувались методом електронної оже-спектроскопії за допомогою надвисоковакуумного оже-мікроскопа марки JAMP фірми JEOL. Отриманий профіль розподілу елементів у системі ZnS/CdS, наведений на рис. 1.

Видно, що концентрація халькогена стала по товщині плівки, концентрація цинку зменшується, в той час, як концентрація кадмію зростає від поверхні в глибину плівки. Розподіл елементів свідчить про наявність в досліджуваних матеріалах плавного переходу від ТР з надлишком Zn до ТР з надлишком Cd.

2.2. Створення поверхнево-бар'єрної структури сенсора

Основною ефективною структурою ультрафіолетової фотоелектроніки є поверхнево-бар'єрна структура, а саме діоди Шотки [34–37] та контакт вироджений напівпровідник–напівпровідник [19–21]. Проблема створення діодів Шотки пов'язана зі складністю отримання нанометрової плівки металу на рельєфній поверхні полікристалічного матеріалу. В нашій роботі для створення ФП використовується контакт вироджений напівпровідник – напівпровідник. Переваги використання виродженого $p\text{-Cu}_{1,8}\text{S}$ напівпровідника в полікристалічних поверхнево-бар'єрних структурах ФП замість металу пов'язані з досить високою роботою виходу, яку має $p\text{-Cu}_{1,8}\text{S}$ і можливістю вирощування нанометрової (~ 10 нм) плівки $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ на рельєфній поверхні полікристалічних шарів A_2B_6 .

Халькогенід міді Cu_2S є напівпровідником p -типу провідності. Його провідність визначається власними дефектами типу вакансій або атомів у міжвузлах, тобто дефектами, які викликані відхиленням складу від стехіометричного. Стабільною фазою халькогенідів є дигеніт $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ з енергією електронної спорідненості 4,35 еВ, роботою виходу 5,4–5,5 еВ, термічною забороненою зоною 0,8–0,85 еВ і концентрацією основних носіїв струму дірок $p = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [39, 40].

Для створення омичного контакту на поверхню (на поверхню твердого розчину) багатшарової структури (Mo/CdS/ТР) розпиленням у вакуумі осаджується бар'єростворюючий шар p -типу провідності сульфід міді, а саме його стабільна модифікація $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Структура ФП має визначальні ознаки поверхнево-бар'єрної: електричне поле через різку асиметрію провідності контактуючих матеріалів ($p = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ в $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ та $n < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ у твердому розчині) практично повністю зосереджене у базовому шарі, котрим є ТР.

3. Енергетичні зонні діаграми гетероструктур і спектри фотоструму перетворювачів

На рис. 2 подані енергетичні зонні діаграми багатопшарової гетероструктури з бар'єростворюючим шаром $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Надійний омичний контакт шару CdS з металізованою сіталою підкладкою (на рисунку не показана) забезпечує омичність тильного контакту гетероструктури. Підкладка CdS з ВШ забезпечує епітаксійний ріст фоточутливого шару твердого розчину $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$. Елементний склад ВШ, який нарощується на CdS , як свідчить рис. 1, плавно змінюється, тобто перехід від CdS до фоточутливого шару (ТР з заданими значеннями x через ВШ характеризується відсутністю розривів в c - і v -зонах.

На рис. 2, *a* наведена зонна діаграма для сенсора з фоточутливим шаром ТР $\text{Zn}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{S}$ для випадку, коли протяжність області просторового заряду (ОПЗ) w менша, ніж товщина ТР.

На рис. 2, *б* зонна діаграма відповідає випадку, коли товщина фоточутливого шару ТР менша від w і, таким чином, ОПЗ розповсюджується у варізонний шар. Енергетичні зонні діаграми для гетероструктур з фоточутливим шаром ТР складу $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{S}$ і випадку, коли w менша, ніж товщина ТР якісно відповідають наведеним на рис. 2, *a*.

Як видно із зонних діаграм, бар'єр для дірок значно більший, ніж для електронів, і темновий діодний струм поверхнево-бар'єрної структури визначається електронною складовою. Для досліджуваних структур дифузійний потенціал U_d знаходиться в межах (0,9–1,1) В, що узгоджується зі значеннями максимальної фотоелектрорушійної сили. Високі значення U_d зумовлюють протікання високих надбар'єрних струмів, які шунтуються тунельними струмами і, таким чином, у досліджуваних сенсорах домінують рекомбінаційно-тунельні струми, типові для поверхнево-бар'єрних структур з прозорою складовою $p\text{-Cu}_{1,8}\text{S}$ [41, 42]. Для досліджуваних зразків, площею 25 мм^2 , темнові діодні струми $I_0 < 10^{-12} \text{ А}$.

На рис. 3 наведені спектри фотоструму досліджуваних ФП. Спектри знімалися на спектрофотометрі СФ-26 із застосуванням каліброваної ультрафіолетової лампи. Структура освітлюється з боку $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Криві 1 і 2 відносяться відповідно до ФП з фоточутливими шарами ТР $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{S}$

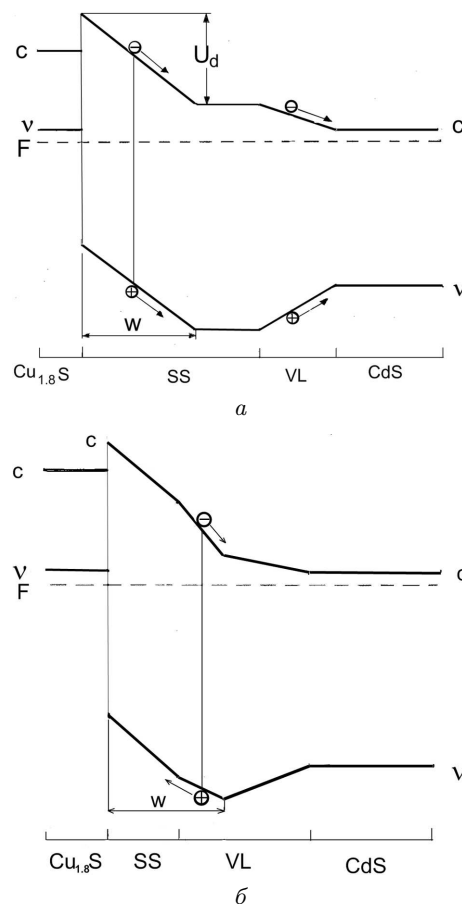


Рис. 2. Енергетичні зонні діаграми багатопшарової структури поверхнево-бар'єрної ФП $\text{Cu}_{1,8}\text{S}/\text{Zn}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{S}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$ з $d > w$ (*a*) і $d < w$ (*б*), де F – рівень Фермі, U_d – дифузійний потенціал, c – зона провідності, v – валентна зона, SS – твердий розчин (solid solution), та VL – варізонний шар $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ (variance layer)

та $\text{Zn}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{S}$. Крива 3 знята для ФП зі скляним фільтром, який обрізає короткохвильову частину спектра для ФП на основі ТР $\text{Zn}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{S}$. Таким чином, крива 3 відповідає діапазону спектра УФ-А. ФП на основі ТР $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{S}$ зі скляним фільтром відповідатиме (на рисунку не вказано) області найбільшої дії пігментаційного сонячного випромінювання.

Фотоактивна область перетворювачів дорівнює $w + L_d$, де L_d – довжина дифузії фотоносіїв. У наведених прикладах товщина шару ТР $d > w + L_d$, що зумовлює відносно різкий довгохвильовий спад фотоструму. Енергетична зонна діаграма пояснює причину відсутності фотовідгуку, який пов'язаний

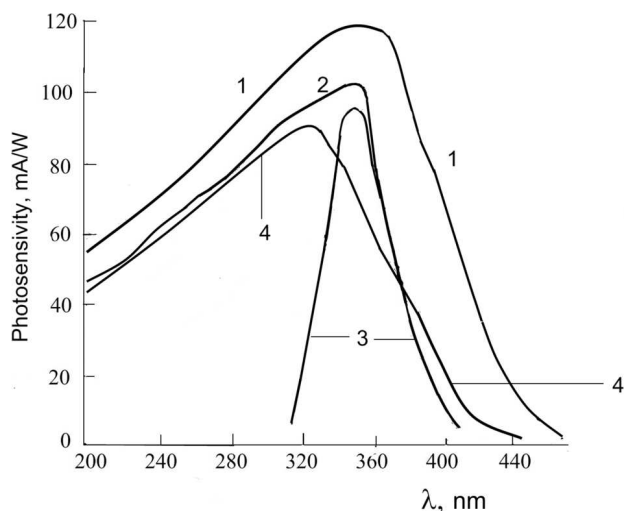


Рис. 3. Спектри фотоструму перетворювачів: 1 – з твердим розчином $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{S}$; 2 – з твердим розчином $\text{Zn}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{S}$; 3 – з твердим розчином $\text{Zn}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{S}$ і скляним фільтром; 4 – з твердим розчином $\text{Zn}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{S}$, $d < w$

з генерацією носіїв у більш вузькозонних в порівнянні з ТР частинах структури: у $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ і перехідній варізонній області. Потенціальний бар'єр, який пов'язаний з розривом у зонах провідності ТР і $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, зменшує імовірність переходу неосновних носіїв із $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ у ТР. Крім того, електрони рекомбінують на дефектній межі поділу $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ – ТР. Очевидна і причина відсутності фотоактивності перехідного ВШ. Причина в тому, що квазіелектричні поля переміщують дірки і електрони в одному напрямку, тобто не розділяють їх просторово.

На рис. 3 крива 4 ілюструє спектр не правильно сконструйованого ФП, який має не різкий довгохвильовий спад, і границя фотовідгуку для ФП з ТР $\text{Zn}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{S}$ тягнеться до $\lambda \sim 440$ нм. Цьому випадку відповідає зонна діаграма рис. 2, б, коли товщина шару ТР $d < w$, таким чином, ОПЗ розповсюджується і у варізонний шар. У цьому випадку буде меншою протяжність і фотоактивної області, яка дорівнює w .

4. Висновки

На основі ТР $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ одержані селективні сенсори УФ-А діапазону спектра (ТР на основі $\text{Zn}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{S}$) і сенсори, чутливість яких відповідає пігментаційній області сонячного випромінювання (фіолетово-блакитна область, ТР $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{S}$).

Сенсори мають достатньо високу квантову ефективність і низькі значення темнових діодних струмів. Оригінальними особливостями сенсорів на основі багатшарових поверхнево-бар'єрних структур є: підібраний склад полікристалічних шарів; використання в ролі прозорої складової надтонкої (~ 10 нм) плівки $p\text{-Cu}_{1,8}\text{S}$; а також застосування проміжних варізонних шарів. ВШ вирішують проблему одержання низькоомних полікристалічних шарів ТР в інтервалі значень параметра ТР $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ від $x = 1$ до $x = 0,5$, створення до них омичних контактів, а також узгодження ґраток епітаксialьних шарів ТР з матеріалом підкладки. Стабільність дигеніта $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ та відсутність у технології виготовлення сенсорів процедури легування сторонніми домішками зумовлюють стабільність параметрів сенсорів. Запропонований у роботі технологічний підхід може бути застосований для одержання будь-якого складу структуродосконалого шару ТР із неперервного ряду як ТР $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, так і ТР $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$.

Автори висловлюють подяку В. Пашковичу та Р. Мінікаєву (Інститут фізики польської академії наук, Варшава) за проведення вимірів спектрів рентгенівської дифракції.

1. J.C. Carrano, T. Li, C.J. Eiting, R.D. Dupuis, J.C. Campbell. Very high-speed ultraviolet photodetectors fabricated on GaN. *J. Electron. Mater.* **28**, 325 (1999).
2. E. Monroy, T. Palacios, O. Hainaut, F. Omnes, F. Calle, J.-F. Hochedez. Assessment of GaN metal-semiconductor-metal photodiodes for high-energy ultraviolet photodetection. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3198 (2002).
3. R.V.L.N. Sridhar, M.V.H. Rao, K. Kalyani, K.V.S. Bhaskar, A. Chandran, M. Mahajan, A. Bhaskar Manja, G.M. Gouda, J.D.P.V. Tayaramma, P.R. Amudha, M.M. Kandpal, K.B. Pramod, S.G. Viswanath, L.V. Prasad, A.S. Laxmiprasad, P. Chakraborty, J.A. Kamalakara, G. Nagendra Rao, M. Viswanathan. Lyman alpha photometer: a far-ultraviolet sensor for the study of hydrogen isotope ratio in the Martian exosphere. *Curr. Sci.* **109**, 1114 (2015).
4. R. Pidcock, M. Srokosz, J. Allen, M. Hartman, S. Painter, M. Mowlem, D. Hydes, A. Martin. A novel integration of an ultraviolet nitrate sensor on board a towed vehicle for mapping open-ocean submesoscale nitrate variability. *J. Atmosph. Ocean. Technol.* **27**, 1410 (2010).
5. Jae Hee Jung, Jung Eun Lee, Gwi-Nam Bae. Real-time fluorescence measurement of airborne bacterial particles using an aerosol fluorescence sensor with dual ultraviolet and visible fluorescence channels. *Environm. Eng. Sci.* **29**, 987 (2012).

6. Chen Bin, Yang Yin-tang, Xie Xuan-rong, Wang Ning. Primary modeling and survey of 4H-SiC based metal-semiconductor-metal ultraviolet sensor with novel electrode structure. *Appl. Mech. Mater.* **128–129**, 411 (2012).
7. J. Theyirakumar, G. Gopir, B. Yatim, H. Sanusi, P.S.M. Mahmud, T.C. Hoe. Testing and calibration of an ultraviolet: A radiation sensor based on GaN photodiode. *Sains Malays.* **40**, 21 (2011).
8. Y.R. Sipaubu Carvalho da Silva, Y. Koda, S. Nasuno, R. Kuroda, S. Sugawa. An ultraviolet radiation sensor using differential spectral response of silicon photodiodes. In *IEEE Sensors, Busan, South Korea, January 2015* (2015), p. 1.
9. Wang Wen-Bo, Gu Hang, He Xing-Li, Xuan Wei-Peng, Chen Jin-Kai, Wang Xiao-Zhi, Luo Ji-Kui. Transparent ZnO/glass surface acoustic wave based high performance ultraviolet light sensors. *Chin. Phys. B* **24**, 057701 (2015).
10. Jian-Wei Hoon, Kah-Yoong Chan, Zi-Neng Ng, Teck-Yong Tou. Transparent ultraviolet sensors based on magnetron sputtered ZnO thin films. *Adv. Mater. Res.* **686**, 79 (2013).
11. Ki Jung Lee, Haekwan Oh, Minuk Jo, Keekeun Lee, Sang Sik Yang. An ultraviolet sensor using spin-coated ZnO nanoparticles based on surface acoustic waves. *Microelectron. Eng.* **111**, 105 (2013).
12. M.H. Mamat, N.N. Hafizah, M. Rusop, Fabrication of thin, dense and small-diameter zinc oxide nanorod array-based ultraviolet photoconductive sensors with high sensitivity by catalyst-free radio frequency magnetron sputtering. *Mater. Lett.* **93**, 215 (2013).
13. K.S. Ranjith, R.T. Rajendra Kumar, Facile construction of vertically aligned ZnO nanorod/PEDOT:PSS hybrid heterojunction-based ultraviolet light sensors: Efficient performance and mechanism. *Nanotechnology* **27**, 095304 (2016).
14. M.H. Mamat, N.D.M. Sin, I. Saurdi, N.N. Hafizah, M.F. Malek, M.N. Asiah, Z. Khusaimi, Z. Habibah, N. Nafarizal, M. Rusop. Performance of ultraviolet photoconductive sensor based on aluminium-doped zinc oxide nanorod-nanoflake network thin film using aluminium contacts. *Adv. Mater. Res.* **832**, 298 (2014).
15. M.H. Mamat, M.F. Malek, N.N. Hafizah, Z. Khusaimi, M.Z. Musa, M. Rusop, Fabrication of an ultraviolet photoconductive sensor using novel nanostructured, nanohole-enhanced, aligned aluminium-doped zinc oxide nanorod arrays at low immersion times, *Sensor. Actuat. B* **195**, 609 (2014).
16. Yung-Yu Chen, Cheng-Hsiu Ho, Tsung-Tsong Wu. Surface acoustic wave ultraviolet sensors based on ZnO nanorods. In *Proceedings of the 9th International Conference on Sensing Technology (ICST), Auckland, New Zealand* (2015), p. 406.
17. Yi Liu, Liang Xi Pang, Jing Liang, Man Kit Cheng, Jia Jun Liang, Jun Shu Chen, Ying Hoi Lai, Iam Keong Sou. A compact solid-state uv flame sensing system based on wide-gap II-VI thin film materials. *IEEE Trans. Ind. Electron.* **65** (3), 2737 (2018).
18. Xiaosheng Fang, Y. Bando, Meiyong Liao, Tianyou Zhai, U.K. Gautam, Liang Li, Y. Koide, D. Golberg. An efficient way to assemble ZnS nanobelts as ultraviolet-light sensors with enhanced photocurrent and stability. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 500 (2010).
19. Ю.Н. Бобренко, А.М. Павелец, С.Ю. Павелец, В.М. Ткаченко. Коротковолновая фоточувствительность поверхностно-барьерных структур на основе переходов вырожденный полупроводник-полупроводник. *Письма в ЖТФ* **20** (12), 9 (1994).
20. Yu.N. Bobrenko, S.Yu. Pavelets, A.M. Pavelets, M.P. Kiseiyuk, N.V. Yaroshenko. Efficient photoelectric converters of ultraviolet radiation based on ZnS and CdS with low-resistivity surface layers. *Semiconductors* **44**, 1080 (2010).
21. S.Yu. Pavelets, Yu.N. Bobrenko, T.V. Semikina, K.B. Krulikovska, G.I. Sheremetova, B.S. Atdaev, M.V. Yaroshenko. Effective polycrystalline sensor of ultraviolet radiation. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.* **20**, 335 (2017).
22. Yu.N. Bobrenko, S.Yu. Pavelets, A.M. Pavelets. Effective photoelectric converters of ultraviolet radiation with graded-gap ZnS-based layers. *Semiconductors* **43**, 801 (2009).
23. Yu.N. Bobrenko, S.Yu. Pavelets, A.M. Pavelets, T.V. Semikina, N.V. Yaroshenko. Surface-barrier photoconverters with graded-gap layers in the space-charge region. *Semiconductors* **49**, 519 (2015).
24. I.V. Sedova, T.V. L'vova, V.P. Ulin, S.V. Sorokin, A.V. Ankudinov, V.L. Berkovits, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev. Sulfide passivating coatings on GaAs(100) surface under conditions of MBE growth of (II – VI)/GaAs. *Semiconductors* **36**, 54 (2002).
25. K. Ando, H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, T. Abe, H. Kasada. Highly efficient blue-ultraviolet photodetectors based on II-VI wide-bandgap compound semiconductors. *Phys. Status Solidi B* **229**, 1065 (2002).
26. С.В. Аверин, П.И. Кузнецов, В.А. Житов, Н.В. Алкеев, В.М. Котов, Л.Ю. Захаров, Н.Б. Гладышева. МПМ-фотодиоды на основе широкозонных гетероструктур ZnCdS/GaP. *ЖТФ* **82** (11), 49 (2012).
27. В.А. Гуртов. *Твердотельная электроника: Учеб. пособие* (Техносфера, 2008) [ISBN: 978-5-94836-187-1].
28. А.Н. Георгбиани, М. К. Шейкман. *Физика соединений $A^{II}B^{IV}$* (Наука, 1986).
29. Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, А.Н. Смоляр. *Варизонные полупроводники* (Высш. шк., 1989).
30. A.G. Milnes, D.L. Feucht. *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions* (Academic Press, 1972).
31. Yu.N. Bobrenko, S.Yu. Pavelets, A.M. Pavelets, N.V. Yaroshenko. Photoelectric converters with graded-gap layers based on ZnSe. *Semiconductors* **47**, 1372 (2013).
32. O.N. Tufle, E.L. Stelzer. Growth and properties of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial layers. *J. Appl. Phys.* **40**, 4559 (1969).

33. S. Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (John Wiley and Sons, 2005).
34. D. Thomas, K.A. Vijayalakshmi, K.K. Sadasivuni, A. Thomas, D. Ponnammam, J.-J. Cabibihan. A fast responsive ultraviolet sensor from mSILAR-processed Sn-ZnO. *J. Electron. Mater.* **46**, 6480 (2017).
35. Chin-Wei Lin, Kuang-Lu Huang, Kai-Wei Chang, Jan-Han Chen, Kuen-Lin Chen, Chiu-Hsien Wu. Ultraviolet photodetector and gas sensor based on amorphous In-Ga-Zn-O film. *Thin Solid Films* **618**, 73 (2016).
36. T.V. Blank, Yu.A. Gol'dberg. Semiconductor photoelectric converters for the ultraviolet region of the spectrum. *Semiconductors* **37**, 999 (2003).
37. K. Hiramatsu, A. Motogaito. GaN-based Schottky barrier photodetectors from near ultraviolet to vacuum ultraviolet (360-50 nm). *Phys. Status Solidi A* **195**, 496 (2003).
38. Li Yu-Ren, Wan Chung-Yun, Chang Chia-Tsung, Tsai Wan-Lin, Huang Yu-Chih, Wang Kuang-Yu, Yang Po-Yu, Cheng Huang-Chung. Thickness effect of NiO on the performance of ultraviolet sensors with p-NiO/n-ZnO nanowire heterojunction structure. *Vacuum* **118**, 48 (2015).
39. С.Ю. Павелец, Г.А. Федорус. Определение величины разрыва зон у гетероперехода $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$. *ФТП* **9** (6), 1164 (1975).
40. Р.В. Кантария, С.Ю. Павелец. Энергетическая зонная диаграмма гетеропереходов $p\text{-Cu}_{2-x}\text{S}-n\text{-CdS}$. *ФТП* **12** (6), 1214 (1978).
41. С.Ю. Павелец, Т.М. Сванидзе, В.П. Тарасенко. Особенности прохождения тока в гетеропереходах вырожденный полупроводник-полупроводник. *УФЖ* **18** (4), 581 (1983).
42. С.Ю. Павелец, Т.В. Сванидзе, В.П. Тарасенко. Обратный ток гетеропереходов вырожденный полупроводник-полупроводник. *ФТП* **17** (7), 1330 (1983).

Одержано 22.06.18

S. Yu. Pavelets, Yu. N. Bobrenko, T. V. Semikina, B. S. Atdaev, G. I. Sheremetova, M. V. Yaroshenko

ULTRAVIOLET SENSORS BASED ON $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ SOLID SOLUTIONS

S u m m a r y

Effective semiconductor ultraviolet sensors on the basis of $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ and $\text{Zn}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{S}$ solid solutions (SSs) are fabricated. The sensors include variband layers and a thin (~ 10 nm) stable polycrystalline $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}$ film as a transparent component of the surface-barrier structure. The $n\text{-CdS}$ layers are used as substrates for the epitaxial growing of SSs. The problems of obtaining low-resistive $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ polycrystalline layers, providing an ohmic contact with them, and matching the lattice parameters in the SS and the substrate material are resolved by applying intermediate variband layers. On the basis of a heterostructure with glass filters, a selective sensor in the UV-A spectral interval is developed, as well as sensors sensitive to the pigmentation interval of solar radiation (the violet-blue section). Energy band diagrams of the multilayer structure are plotted. The results of Auger-spectroscopic researches and the researches of the main electrical and photovoltaic properties of sensors are reported.