

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

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

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

² Рязанский государственный радиотехнический университет, 390005 Рязань, Россия

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 fotocувствительности.

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 Ом·см. Пленка *por*-Si выращивалась на поверхности подложки методом анодного электрохимического травления в электролите, состоящем из смеси HF и C₂H₅OH в соотношении 1 : 1. Электрохимическое травление производилось в гальваностатическом режиме при плотности тока 18 мА/см² 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.

Пленка CdS формировалась на поверхности слоя *por*-Si осаждением из водных растворов хлорида кадмия CdCl₂ (концентрация 0.44 М) и тиомочевины N₂H₄CS (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*-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 обтюлятора 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 (ВАХ) в прямом и обратном смещении в диапазоне температур 80–300 К с шагом 10 К, без освещения поверхности исследуемого образца. Для измерений использовалась экспериментальная установка на базе гелиевого криостата замкнутого типа Janis CCS 400/204N и электрометра Keithley-6517B со встроенным источником постоянного напряжения. При измерении ВАХ 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).

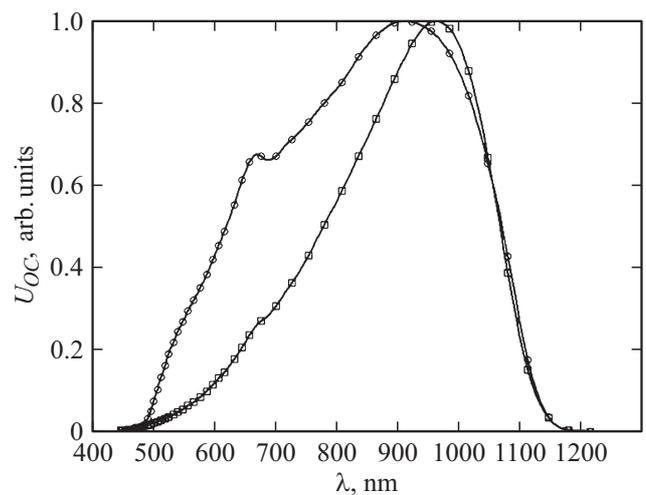


Рис. 1. Спектры фотоэдс гетероструктуры CdS/*por*-Si/*p*-Si (○) и кремниевого фотоэлектрического преобразователя на основе n^+ -*p*-перехода (□).

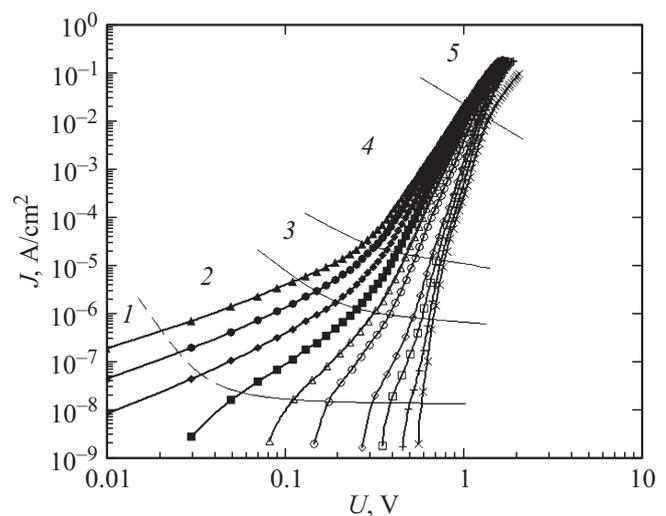


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ при температуре T , К: × — 80, + — 110, □ — 140, ◇ — 160, ○ — 200, △ — 220, ■ — 240, ◆ — 260, ● — 280, ▲ — 300.

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

Прямые ветви ВАХ, измеренные в диапазоне абсолютных температур (T) 80–300 К, 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

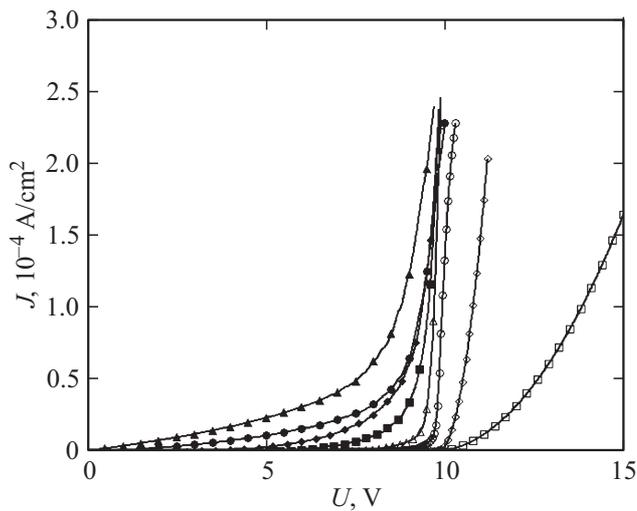


Рис. 3. Обратные ветви ВАХ при температуре T, K : \square — 80, \diamond — 110, \circ — 140, \triangle — 160, \blacksquare — 200, \blacklozenge — 240, \bullet — 280, \blacktriangle — 300.

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

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

$$J \propto U^m, \tag{1}$$

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

Для участка 1 прямых ветвей ВАХ (рис. 2) при $T = 80-240 K$ 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 $T = 250-300 K$ 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 $T = 80-300 K$ может быть представлен экспоненциальной зависимостью вида

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

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 ВАХ [6], что соответствует исследуемой структуре. В нашем случае выражение (2) описывает гетеропереход *por*-Si/*p*-Si. В диапазоне температур 8–300 K 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 $T = 250-300 K$ 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 $U = 0 V$ может быть представлена выражением

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

где ΔE — высота барьера [6]. График, отражающий зависимость (3), приведен на рис. 4 в виде отрезка прямой в диапазоне температур 240–300 K. 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 $T < 240 K$ 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 $T = 80-300 K$, а также на участке 1 при $T = 250-300 K$ могут быть описаны зависимостью

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

характерной для изотипного гетероперехода [6].

Участки 3 и 4 прямых ветвей ВАХ (рис. 2) при $T = 80-300 K$ 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].

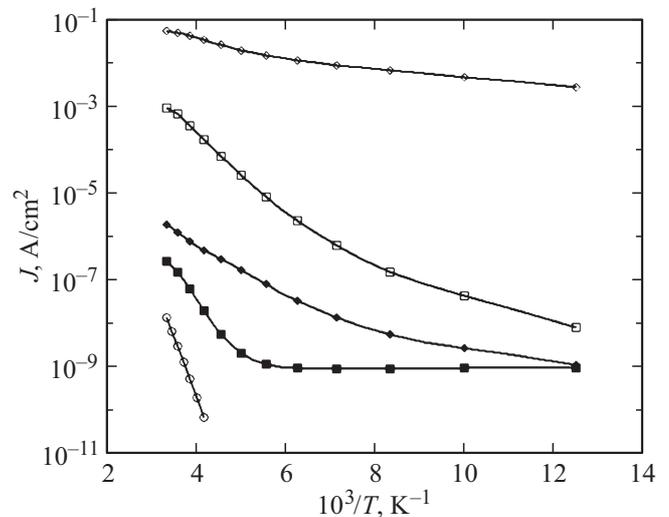


Рис. 4. Зависимость плотности тока от температуры при прямом смещении для значений U, V : \circ — 0, \square — 0.6, \diamond — 1.2 и обратном смещении для значений U, V : \blacksquare — 1.0, \blacklozenge — 6.0.

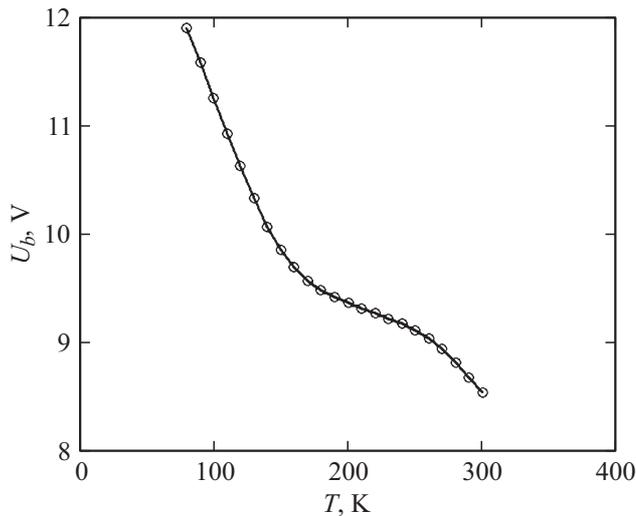


Рис. 5. Зависимость напряжения пробоя гетероструктуры CdS/*por*-Si/*p*-Si от температуры.

Для прямых ветвей ВАХ при $T = 80\text{--}140\text{ К}$ в области $U = 1.0\text{--}1.8\text{ В}$, а также при $T = 250\text{--}300\text{ К}$ и значениях $U = 1.0\text{--}1.5\text{ В}$ 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 $U > 0\text{ В}$ 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 $U = 0.6\text{ В}$ энергия активации ловушек изменяется в пределах $0.059\text{--}0.190\text{ эВ}$ (рис. 4). При $U = 1.2\text{ В}$ диапазон энергии активации составляет $0.018\text{--}0.058\text{ эВ}$. Наблюдаемое снижение энергии активации с ростом U может быть объяснено особенностью пространственного распределения ловушек.

Ветви ВАХ при обратном смещении, измеренные в диапазоне температур $80\text{--}300\text{ К}$, имеют достаточно четко выраженный участок пробоя (рис. 3). При $T = 140\text{--}240\text{ К}$ и $U = 5\text{--}7\text{ В}$ 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 ВАХ (рис. 3) в предпробойной области ($0\text{--}6\text{ В}$), особенно заметный в диапазоне температур $240\text{--}300\text{ К}$, 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 $U = 1\text{ В}$ в области температур $190\text{--}300\text{ К}$ 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 $T < 190\text{ К}$ и $U = 1\text{ В}$ плотность тока практически не зависит от температуры, что может объясняться отсутствием влияния перезарядки энергетических уровней ловушек на процессы токопрохождения (рис. 4). При $U > 3\text{ В}$ в обратном смещении графики температурной зависимости плотности тока имеют вид гладких кривых, как и при прямом смещении. При $U = 6\text{ В}$ энергия активации ловушек изменяется в пределах $0.031\text{--}0.148\text{ эВ}$ (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 $T = 250\text{--}300\text{ К}$ и участке 2 при $T = 80\text{--}300\text{ К}$ 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

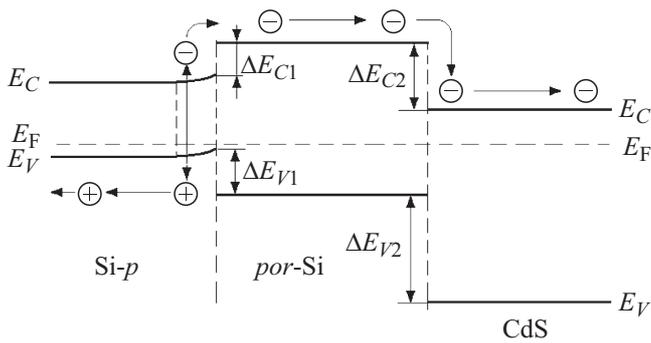


Рис. 6. Схема зонной диаграммы гетероструктуры CdS/*por*-Si/*p*-Si.

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 *n*-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 пренебречь (рис. 6).

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

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 $T = 300\text{ К}$ 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. Семенов. *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 Current 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 heterojunction *por*-Si/*p*-Si, tunneling of charge carriers in *por*-Si film and a model of the currents limited by the space charge. A simplified version of the band diagram of the investigated heterostructure has been proposed.