

УДК 621.315.592

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ p-GaAs/n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y****Г.М.МАМЕДОВ, В.У.МАМЕДОВ****Бакинский Государственный Университет
mhuseyng@yahoo.co.uk**

В работе методом электрохимического осаждения из водного раствора изготовлены гетеропереходы p-GaAs/n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y. Изучены зависимости их электрических и фотоэлектрических свойств от режима термической обработки в аргонной атмосфере и состава пленок n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y. Установлено, что термическая обработка изучаемых структур в аргонной атмосфере при T = 390 - 430 °C в течение τ = 9-15 минут приводит к значительному изменению их основных параметров и характеристик. При оптимальных условиях значение фотоэдс и тока короткого замыкания при различных составах пленок n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y достигает ~0.46 – 0.53 В и ~6.7 – 11.8 мА/см², соответственно.

Ключевые слова: тонкие пленки, метод электрохимического осаждения, гетеропереходы, термическая обработка, солнечные элементы.

В мировой научной литературе имеется достаточное количество научных работ, посвященных получению и исследованию контактов полупроводниковых соединений A₂B₆ с p-GaAs [1]. Близость параметров решеток и одинаковая кристаллическая структура ZnSe и GaAs позволяют считать их идеальными для создания гетеропереходов. Однако и в таком идеальном гетеропереходе n-ZnSe/p-GaAs возникает значительная концентрация дефектов, вызванных решеточным рассогласованием (которое при T = 300 К составляет около 0.25 ÷ 0.27%) параметров решетки контактирующих материалов ZnSe и GaAs. Замена эпитаксиального слоя ZnSe на пленку четверных соединений A₂B₆ (Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Se_y, Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y или Cd_{1-x}Zn_xSe_{1-y}Te_y) может существенным образом расширить возможность их применения за счет варьирования параметра кристаллической решетки с составом.

С другой стороны, развитие фотоэлектроники направлено на повышение степени стабильности параметров и снижение себестоимости фотодиодов. С этой точки зрения некоторые «высокотемпературные» методы, используемые для изготовления фотодиодов, из-за трудностей уп-

равления и непроизводительности технологического процесса постепенно теряют свою актуальность. Использование высокотемпературной технологии при формировании гетероструктуры приводит к увеличению содержания неконтролируемых примесей по всей структуре, в том числе в слое твердого раствора. Поэтому актуальной задачей является получение гетероструктуры с малой концентрацией неконтролируемых примесей и малой толщиной слоя твердого раствора. Одним из возможных решений в этом направлении является, благодаря своей простоте и низкой стоимости [2-5], изготовление гетерофотопреобразователей методом электрохимического осаждения.

В настоящей работе исследованы и выявлены пути практического применения гетеропереходов $p\text{-GaAs}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$, осажденных электрохимическим методом из водного раствора.

Экспериментальная часть

Для получения пленок $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ с $x \leq 0.9$ и $y \leq 0.9$ на подложках $p\text{-GaAs}$ ($\rho = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) применялся водный раствор, содержащий химически чистые соли кадмия (CdCl_2), цинка (ZnCl_2), натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и теллура (TeO_2). Перед изготовлением гетеропереходов поверхность пленок $p\text{-GaAs}$ с толщиной 100 мкм химически протравливалась смесью $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1:10), а далее пленки тщательно промывались проточной бидистиллированной водой и после этого сразу погружались в химический раствор. Процесс электрохимического осаждения проводился при комнатной температуре. При этом катод-анодное расстояние составляло 2 – 3 см. Материалом для анода служили молибденовые пластинки или угольные палочки. Для удаления кислорода из раствора и объема реакционного сосуда применялись пары азота, поступающие в сосуд с малой скоростью. Потенциал осаждения контролировался в пределах $-0.2 \div -1.5$ В. При этом с увеличением отрицательного потенциала осаждения, плотность тока менялась в пределах $6.3 \div 32 \text{ мА/см}^2$. Толщина осажденных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ варьировалась от 0.2 до 1.3 мкм, в зависимости от длительности процесса осаждения.

Состав пленок контролировался с помощью атомно-абсорбционного спектрометра типа MQA-915. Структурные свойства и фазовый состав полученных пленок изучались с помощью рентгеновского анализа. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально определенных межплоскостных расстояний с таблицами JCPDS. Пленки имели n -тип проводимости, который определялся по знаку термо-э.д.с.

Термическая обработка гетеропереходов $p\text{-GaAs}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ в аргонной атмосфере проводилась на термогравиметре типа TQA-50. Площади полученных гетеропереходов находились в пределах $0.04 \div 2 \text{ см}^2$. Верхний контакт, со стороны которого осуществляется освещение

(со стороны $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$), был изготовлен напылением индия в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Торр) в П-образной конфигурации. Тыльный контакт изготавливался из алюминия. Омичность контактов проверялась по вольтамперным характеристикам (ВАХ).

Результаты и их обсуждение

Измерения стационарных вольтамперных характеристик (ВАХ) позволили установить, что изучаемые гетеропереходы обладают свойством, характерным для диодных структур- выпрямлением. На рис. 1 приведены характерные кривые стационарных ВАХ изучаемых гетеропереходов р-GaAs/n- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ с различными составами пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$.

Оказалось, что пропускное направление при этом реализуется в случае положительной полярности внешнего смещения на пленке р-GaAs. Коэффициент выпрямления в зависимости от состава пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ варьируется в интервале $k = 300\text{--}1000$ при $U = 1$ В. Как видно из рисунка коэффициент выпрямления постепенно меняется немонотонно с изменением x и y , что, по-видимому, связано с изменением сопротивления пленок и рассогласованием параметров решетки р-GaAs и n- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$. Наилучшее выпрямление обнаруживается при $x = 0.3\text{--}0.35$ и $y = 0.2$. Как показывает рентгенофазовый анализ, параметры решетки этих пленок составляют $a = 5.653\text{--}5.661\text{\AA}$, что хорошо подчиняется закону Вегарда и находится в хорошем согласии с GaAs ($a = 5.654\text{\AA}$).

Характер и величина прямого тока сильно зависели от режима термической обработки в аргонной атмосфере (ТО). Максимальное значение выпрямления ($k = 1800$) наблюдается после ТО при температуре 400°C в течение $\tau = 12$ минут. При этом последовательное сопротивление гетеропереходов резко уменьшается, что указывает на интенсивную кристаллизацию пленок n- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ и формирование перехода. Чтобы получить более детальную информацию о поверхности пленок термически обработанных при различных температурах в аргонной атмосфере, нами использован атомный силовой микроскоп (AFM). Проведенные исследования показали, что степень поликристалличности и качество полученных пленок зависят от режима ТО. На рис. 2 приведен характерный снимок для одного из образцов $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ после ТО при различных режимах. Как видно из снимков, пленки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ непосредственно после осаждения обладают поликристаллической структурой с микрокристаллитами ($d \approx 0.2\text{--}0.3$ мкм) (рис.2, а). Термическая обработка пленок приводит к изменению размеров кристаллитов в них. С повышением температуры ТО (рис.2, b и c) полученных пленок размеры кристаллитов в них постепенно увеличиваются (до ~ 7 мкм) и при оптимальных условиях достигают такой величины, что пленки на снимках проявляются как единая матрица.



Рис.1. Темновая ВАХ не подвергнутых ТО гетеропереходов p-GaAs/n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y при T = 300 К.

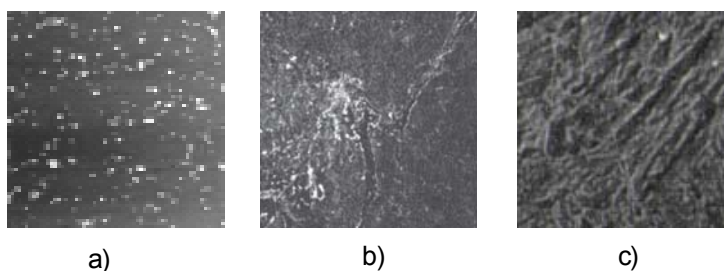


Рис. 2. Морфология поверхности пленок Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y до (а) и после ТО при 200°C (b) и 400°C (c) в течение τ = 12 мин.

ВАХ изучаемых структур при прямом смещении сначала подчиняется экспоненциальному закону, что свидетельствует о преобладании рекомбинационного тока через гетероструктуры [6] (рис. 3).

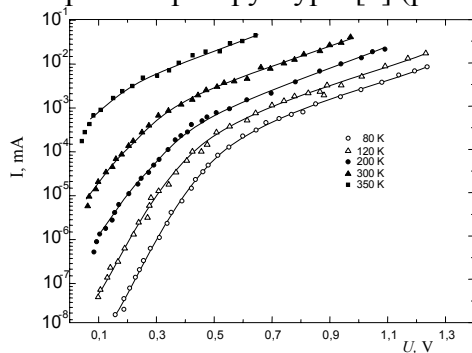


Рис.3. Прямые ветви ВАХ гетеропереходов p-GaAs/n-Cd_{0.65}Zn_{0.35}S_{0.8}Te_{0.2} при различных температурах.

В области высоких напряжений ($U > 0.5-0.7$ В при комнатной температуре) ток обусловлен туннелированием через переход и описывается формулой:

$$I = I_0 \exp(\beta U), \quad (1)$$

где $\beta=10-12 \text{ В}^{-1}$ почти не зависит от температуры.

Наблюдение линейного участка прямой ветви ВАХ позволяет определить токовые напряжения отсечки $U_{от} = 0.46 - 0.62 \text{ В}$ для структур с различными значениями x и y .

При освещении гетеропереходов фотоактивным светом обнаруживается фотовольтаический эффект. На рис. 4 представлены характерные кривые спектральной зависимости тока короткого замыкания в подвергнутых ТО гетеропереходах $p\text{-GaAs}/n\text{-Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ при температуре 300 К. Освещение изучаемых гетеропереходов со стороны пленок приводит к росту полной ширины спектрального распределения тока короткого замыкания (рис.4, кривые 1, 2, 3).

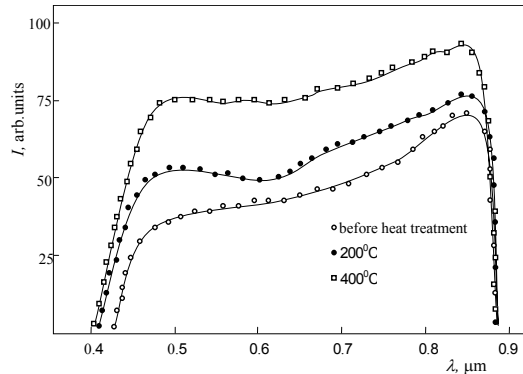


Рис. 4. Спектральные характеристики тока короткого замыкания в гетеропереходах $p\text{-GaAs}/n\text{-Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ после ТО в течение 12 мин в аргонной атмосфере при различных температурах.

Следует отметить, что наиболее широкополосная фоточувствительность достигается в гетеропереходах, полученных при толщине пленок $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$, $d = 0.8 \text{ мкм}$. Как видно из рисунка, после ТО спектральное распределение тока короткого замыкания изучаемых структур значительно меняется- спектр расширяется и наблюдается увеличение фототока почти в 3 – 5 раз. Увеличение температуры отжига до 400°C приводит к резкому увеличению фоточувствительности гетеропереходов в широком спектральном диапазоне $0.44 - 0.89 \text{ мкм}$ (рис. 4, кривая 3). Следует отметить, что при рассмотренных выше условиях значение тока короткого замыкания изучаемых структур немонотонно зависит не только от температуры, но и от длительности ТО. Для термически обработанных в аргонной атмосфере при 400°C в течение $\tau = 12 \text{ мин}$ гетеропереходов значение фотоэдс и тока короткого замыкания достигает $\sim 0.46 - 0.53 \text{ В}$ и $\sim 6.7 - 11.8 \text{ мА/см}^2$, соответственно.

Следует отметить, что параметры подвергнутых ТО гетеропереходов $p\text{-GaAs}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$, полученных нами методом электрохимического

osađdeniya, ne podvergalis' deqradatsii pri ix dlitel'nom xranenii (bolee 10 ÷ 11 mesyats) pri komnatnoy temperaturre.

Takim obrazom, iz provedennykh issledovaniy sleduet, cho putem vybora rezhima dlya TO možno izgotovit' fotochuvstvitel'nyye heterostruktury $p\text{-GaAs}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ v vidimoy i blizhney IK oblasti spektra, s tselenapravlenno upravlyаемymi parametrami, kotorye moguť byť uspeshno ispol'zovany v fotoelektronike.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fujita S., Hayash Sh., Funato M., Yoshie T., Fujita Sh. Porperties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ternary and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ quaternary thin films on GaAs grown by MOVPE // J. Cryst. Grown, 1991, v.107, №1-4, p.674-678.
2. Abdinov A., Mamedov H., Amirova S. Investigation of electrodeposited Glass/ SnO_2 / CuInSe_2 / $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ / ZnO thin solar cells // Japanese Journal of applied physics, 2007, v.46, №11, p.7359-7361.
3. Abdinov A., Mamedov H., Amirova S. Investigation of elektrodeposited $p\text{-Si}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ heterojunction solar cells // Thin Solid Films, 2006, v.511-512, p.140-142.
4. Abdinov A., Mamedov H., Garibov G., Amirova S., Ragimova N.. Heat treatment effects in $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}/\text{CdTe}$ heterojunction solar cells // Optoelectronics and advanced materials- rapid communications, 2007, v.1, № 9, p.480-483.
5. Abdinov A., Mamedov H., Hasanov H., Amirova S. Photosensitivity of $p,n\text{-Si}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ heterojunctions manufactured by a method of electrochemical deposition // Thin Solid Films, 2005, v.480-481, p.388-391.
6. Шарма Б.Л., Пурохит Р.Л. Полупроводниковые гетеропереходы / М.: Радио и связь, 1979, 227 с.

$p\text{-GaAs}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ HETEROKEÇİDLƏRİNİN ELEKTRİK VƏ FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

H.M.MƏMMƏDOV, V.U.MƏMMƏDOV

XÜLASƏ

$p\text{-GaAs}/n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ heterokeçidləri sulu məhluldan elektrokimyəvi çökdürmə üsulu ilə hazırlanmışdır. Heterokeçidlərin elektrik və fotoelektrik xassələri termik işlənmə rejimindən və kontakta gətirilmiş nazik təbəqələrin tərkibindən asılı olaraq öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, strukturların arqon mühitində $T = 390 - 430^{\circ}\text{C}$ temperaturda $\tau = 9\text{-}15$ dəq ərzində termik emalı, onların əsas parametr və xarakteristikalarını əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Optimal şərtlər daxilində, $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{1-y}\text{Te}_y$ nazik təbəqələrinin tərkibindən asılı olaraq, boşuna gediş gərginliyi və qısa qapanma cərəyanı uyğun olaraq $\sim 0.46 - 0.53$ V və $\sim 6.7 - 11.8$ mA/sm^2 olmuşdur.

Açar sözlər: nazik təbəqələr, elektrokimyəvi çökdürülmə üsulu, heterokeçidlər, termik işlənmə, Günəş elementləri.

ELECTRICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF HETEROJUNCTIONS p-GaAs/n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y

H.M.MAMEDOV, V.U.MAMEDOV

SUMMARY

In this paper the heterojunctions of p-GaAs/n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y were manufactured by the method of electrochemical deposition from aqueous solution. The dependences of electrical and photoelectrical properties on the thermal annealing regime and the composition of contacting films are studied. It is shown, that thermal annealing of the studied structures in argon atmosphere at T = 390 – 430⁰C during τ = 9-15 min lead to a considerable change in their basic parameters and characteristics. Under optimum conditions, the values of open circuit photovoltage and short circuit photocurrent density for various compositions of films n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y reach to ~0.46 – 0.53 V and ~6.7 – 11.8 mA/cm², respectively.

Key words: thin films, method of electrochemical deposition, heterojunctions, thermal annealing, solar cells.

Поступила в редакцию: 20.03.2011 г.

Подписано к печати: 19.12.2011 г.