

ВЛИЯНИЕ Zn НА СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ Al-CdS-Cu_{2-x}S-In, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Э.Н.ЗАМАНОВА, С.М.БАГИРОВА, Г.Я.ГЕЙДАРЗАДЕ

Институт Физики

Национальной Академии Наук Азербайджана

АЗ-1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33

Məhluldan kimyəvi çökdürmə üsulu ilə CdS və Cu_{2-x}S təbəqələri və onların əsasında heteroqəçid alınmışdır, CdS təbəqələrinin Zn ilə aşkarlanması kimyəvi çökdürmə zamanı aparılmış, rentgenfaza analizi edilib, təbəqələrin parametrləri ölçülmüşdür, Voltamper, fotovoltaiq xarakteristikalar və termostimullaşma cərəyanı ölçüləri əsasında energetik səviyyələrin temperaturu, enerjilərinin qiyməti, en kəşkləri və tutma əmsalları təyin edilib, onların generasiya – rekombinasiya prosesləri və CdS(Zn)-Cu_{2-x}S heteroqəçidin deqradasiyası ilə əlaqəsi göstərilmişdir.

Химическим осаждением из раствора получены плёнки CdS и Cu_{2-x}S, а также гетеропереходы (ГП) на их основе, легирование плёнок CdS Zn-ом проводилось в процессе химического осаждения, проведен рентгенофазовый анализ, измерены параметры плёнок. На основе измерений вольтамперных, фотовольтаических характеристик и термостимулированных токов определены температура, энергия, сечения и коэффициенты захвата уровней, связанных с генерационно - рекомбинационными процессами и деградацией ГП CdS(Zn)-Cu_{2-x}S

CdS and Cu_{2-x}S was prepared chemically deposition from solution and was made doping films CdS with Zn in chemically deposition and X-ray phases analyses, were measured parameters films. On the base measuring current-voltage, photovoltage characteristics and termostimulation currents was obtained temperature, energy, coefficient and section of capture levels, related with generation heterojunction CdS(Zn)-Cu_{2-x}S.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение работ, посвященных исследованию различных барьеров на контакте с CdS, показывает, что мало изучена технология создания барьеров, р-п-переходов и гетеропереходов на CdS и Cu_{2-x}S с использованием химического и электрохимического методов осаждения, позволяющих управлять и регулировать составом осаждаемых плёнок и осадков, их площадями, а соответственно, свойствами и мощностями. [1 ÷ 3] Анализ литературных данных о свойствах гетероперехода CdS-Cu_{2-x}S показывает, что они значительно отличаются друг от друга в зависимости от способа получения.

В работах [4 ÷ 6] плёнки и порошок CdS получают методом химического осаждения из раствора с использованием следующих комплексообразователей: аммиак, цитрат натрия, этилендиамин и осадителей: тиомочевина, тиосульфата натрия, сульфида натрия и солей кадмия (нитрат, ацетат, сульфат, йодид и хлорид). Даже незначительные изменения в технологии при одном и том же способе получения, особенно дополнительное легирование (Zn, Cu и др.), сильно влияют на характеристики ГП. Поэтому разработка технологических методов получения, легирования ГП, изучение свойств, повторные корректировки технологии с целью улучшения параметров, как электрических, так и фотоэлектрических, при этом, добиваясь деградационной стойкости, является первоочередной задачей экспериментаторов.

В данной статье исследования проводились именно по этому пути: получить ГП CdS-Cu_{2-x}S способом, позволяющим увеличить площадь элементов, при этом, по возможности, регулировать миграцию ионов Cu через переход и связанную с этим деградацию ГП. Учитывая всё это, в процессе роста плёнок CdS мы легировали их Zn, подвергали образцы световой, темновой обработке и отжигу в различных температурных и временных режимах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения плёнок CdS химическим способом и легирования их Zn во время осаждения использовался следующий состав раствора (моль/л): 0.04CdCl₂+0.2(NH₂)₂CS+0.01 ZnSO₄+H₂O.

Осаждение проводилось при T=90°C в течении 1 часа на Al-вые подложки, предварительно подвергнутые механической и химической полировке, осаждение CdS производилось тот же час после травления подложки.

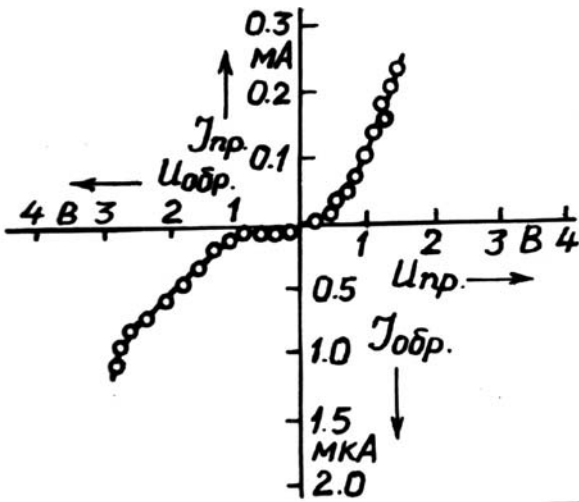
С CdS, полученного химическим методом, снята дифрактограмма. Рассчитанные характерные линии сопоставлялись с литературными и установлено, что полученное химическим способом вещество является стехиометрически чистым β-CdS-гексагональной Модификации. Измерены следующие электрические параметры для n-CdS при комнатной температуре: электропроводность $\sigma = 10(Ом.см)^{-1}$; постоянная Холла $R = 3,4см^3 / кул$; концентрация носителей $n = 2.10^{18} см^{-3}$; подвижность носителей тока $\mu_n = 30см^2 / в.сек$; коэффициент диффузии $D = 0,46см^2 / сек$.

Затем на поверхность плёнок CdS химическим способом наносятся слои Cu_{2-x}S из раствора (моль/л): CuCl₂-0,005, 0,05 ÷ 0,06; (NH₂)₂CS-0,2 ÷ 0,3; вода – остальное. T=98°C, время осаждения $\tau = 1 ÷ 30$ мин.

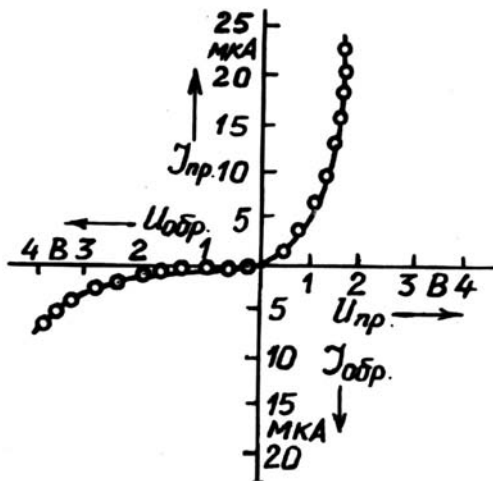
Полученные плёнки Cu_{2-x}S кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами решётки:

$$a = 15,24,6, \bar{b} = 11,88, c = 13,499 \text{ \AA}, \beta = 116,35^\circ.$$

Верхние In-вые контакты наносились вакуумным испарением. Как видно из вольтамперных характеристик (ВАХ), гетеропереходы (ГП) Al-CdS(Zn)-Cu_{2-x}S-In обладали выпрямляющими свойствами с коэффициентом выпрямления K=10 при напряжениях $U = 1 ÷ 2V$ (рис.1)



а)

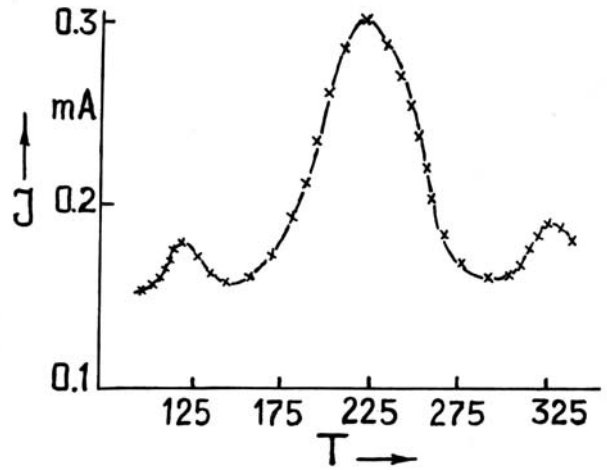


б)

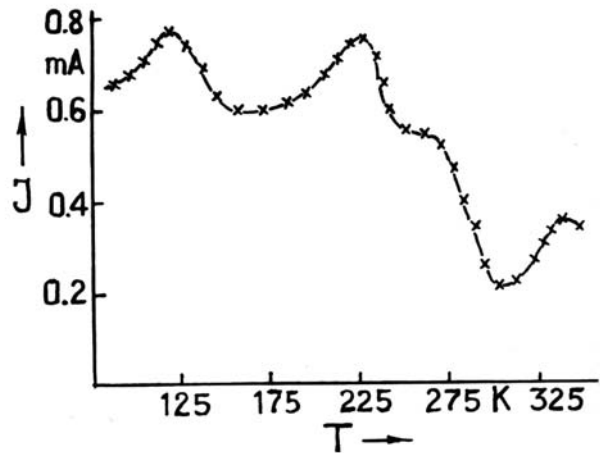
Рис.1. ВАХ гетеропереходов Al-CdS(Zn)-Cu₂S-In, полученных химическим способом: а) без термообработки (ТО); б) после ТО при T=160°C на воздухе в течение 5 мин.

Также измерены фотовольтаические характеристики ГП-ов Al-CdS(Zn)-Cu_{2-x}S-In в режиме фотозлемента (ФЭ) при мощности освещения 100 мВт/см². Определены значения напряжения холостого хода $U_{x.x.}=0,3$ В и тока короткого замыкания $I_{к.з.}=0,4$ мкА/см².

Изучено влияние ТО на воздухе в температурном интервале (60 ÷ 300)°C в течении 5 мин. Установлено, что после термообработки при T=(60 ÷ 160)°C коэффициент выпрямления достигает 10⁴ при U=1 ÷ 2 В, а после ТО при T=220°C на воздухе в течении 5 мин. ВАХ гетероперехода Al-CdS(Zn)-Cu_{2-x}S-In ухудшается, коэффициент выпрямления уменьшается.



а)



б)

Рис.2. ТСП в гетероструктурах, полученных химическим способом при U=10 В, b=0,14 град/с. а) структура Al-CdS(Zn)-Cu₂S-In б) структура Al-CdS-Cu₂S-In

Гетеропереходы, легированные Zn во время химического осаждения, имеют фотовольтаические параметры ($U_{x.x.}$ и $I_{к.з.}$) более заниженные, чем обработанные Cu. Однако, они более стойкие во времени, т.е. слабее деградируют. Поэтому изучение и улучшение их свойств представляет интерес.

Исследование термостимулированной проводимости (ТСП) или термостимулированных токов (ТСТ) является одним из признанных методов, как для получения информации о присутствии локальных уровней в запрещенной зоне, так и для определения их характеристических параметров. Методом ТСП исследовались локальные уровни в пленочных гетероструктурах Cu₂S-CdS, полученных методом последовательного химического осаждения из водного раствора на Al-вые подложки. Исследование проведено на двух партиях образцов. В 1-ой из них светочувствительные пленки CdS легированы Zn, а во II-

нелегированные образцы. Индиевые омические контакты наносились вакуумным напылением.

Для измерения ТСП использована методика, описанная в работе [7]. Образцы охлаждались в темноте до температуры жидкого азота, затем возбуждались белым светом через окна криостата в течение 10 ÷ 15 мин. После установления некоторого равновесного состояния образец нагревали с постоянной скоростью. Оптимальные скорости нагревания лежали в интервале (0,05 ÷ 0,1) град/с. Как известно [8], при очень малых скоростях нагревания опустошение ловушек происходит настолько медленно, что рекомбинация неравновесных носителей превалирует над эмиссией их из ловушек, из-за чего пики ТСТ проявляются нечетко. При больших скоростях нагревания нарушается условие квазиравновесия, что может привести к искажению пика ТСТ. На рис.2, а,б приведены кривые ТСТ для пленочных гетероструктур Cu₂S-CdS. Наблюдаются 3 пика проводимости у образцов обеих партий: при температурах 120 К, 225 К и 320 К. Пик при 120 К для барьерной структуры Al-CdS-In не обнаружен, а в образцах Al-CdS-Cu₂S-In с более толстыми слоями Cu₂S этот пик ярко выражен.

Для точного определения глубины залегания уровней необходимо, чтобы кривая ТСТ имела ярко выраженные максимумы, энергия соответствующих им локальных состояний E_i оценивается с помощью известных методов [9 ÷ 14]: 1) для первого пика при 120К E_{t1} ≈ 0,095 эВ 2) для II-го пика E_{t2} ≈ 0,34 эВ 3) для III-го пика E_{t3} ≈ 0,65эВ.

Установлено, что для первых двух максимумов реализуется случай мономолекулярной рекомбинации с медленным прилипанием, а для высокотемпературного максимума – случай бимолекулярной рекомбинации с быстрым прилипанием. Зная тип уровней и глубину

залегания, рассчитали коэффициент γ и сечения захвата

S_R и рекомбинации σ_t :

1) для первого пика

$$\sigma_t = 0,15 \cdot 10^{22} (\text{см}^2), \gamma_{\text{мед}} = 3,13 \cdot 10^{16} (\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}),$$

2) для второго пика

$$\sigma_t = 0,22 \cdot 10^{20} (\text{см}^2), \gamma_{\text{мек}} = 6,55 \cdot 10^{14} (\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}),$$

3) для третьего пика

$$S_R = 0,93 \cdot 10^{19} (\text{см}^2), \gamma_r = 1,58 \cdot 10^{12} (\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}).$$

Можно предположить, что первый пик ТСТ связан с Cu, так как при исследовании ТСТ барьерной структуры Al-CdS без плёнки Cu₂S он вообще отсутствует, а второй – с Zn так как он проявляется чётко в образцах, легированных Zn. Энергия активации третьего уровня ≈ 0,65 эВ находится в хорошем согласии с энергией полевой активации этих центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований на кривых ТСТ для пленочных гетероструктур Al-CdS(Zn)-Cu_{2-x}S-In и Al-CdS-Cu₂S-In, полученных химическим осаждением из раствора, обнаружены три пика при 120, 225 и 320 К. Установлено, что для первых двух максимумов реализуется случай мономолекулярной рекомбинации с медленным прилипанием, а для высокотемпературного максимума – случай бимолекулярной рекомбинации с быстрым прилипанием. Зная тип и глубину залегания, рассчитали коэффициент и сечения захвата уровней.

По-видимому, именно эти уровни ответственны за рекомбинационно-генерационные процессы в ГП CdS-Cu_{2-x}S, регулируя их концентрацию можно добиться улучшения фотоэлектрических и деградационных свойств.

- [1]. В.Н.Комащенко, К.В.Колежук, Н.В.Ярошенко, Г.И.Шереметова, Ю.Н.Бобренко. ФТП, 2006, том 40, вып.3. с.-332-335.
- [2]. В.Н.Витер, П.Г.Нагорный. Неорганические материалы, 2006, том 42, №4, с.460-463.
- [3]. А.И.Белогорохов, И.А.Белогорохов, М.И.Василевский, С.А.Гаврилов, Р.П.Миранда, Х.Диттрих, Д.Р.Хохлов. Письма в ЖЭТФ, 2006, том 84, вып 3, с.152-155.
- [4]. Г.А.Китаев., А.А.Урицкая., С.Г.Мокрушин. ЖФХ, 1966, том XXIX, №12, с.2065-2066.
- [5]. В.Б.Богданович., А.А.Великанов., Э.Б.Каганович., М.К.Островская., С.В.Свечников. Изв.Ан СССР, Неорганические материалы, 1971, том УП, №II, с.2075-2076.
- [6]. В.П.Паков., В.С.Кортов., И.И.Полежаев., Л.Ф.Гаврилов., Н.А.Китаев. ФТП, 1975, том 9, вып.9, с.1600-1602.
- [7]. А.Милнс. Под ред.д.ф.м.н., проф. Шейнкмана М.К./, М.: Мир, 1977, 254 с.
- [8]. Р.Н.Бьюб. М.: Изд. Ил, 1962, 558 с.
- [9]. В.П.Заячковский., П.П.Бейсюк., Е.С.Никонюк., А.В.Савицкий. Изв. Вузов Физика, 1976, вып.7, с. 111-116
- [10]. В.П.Сорока. Изв.Ан СССР, Неорг. материалы, 1982, т.18, №I, с. 38-43.
- [11]. J.J.Soumder., R.H.Semitt. Proc.Roy. A184, 1965, RJ-27.
- [12]. Э.Н.Заманова., М.А.Джафаров., С.М.Багирова. IX всесоюзное совещание по химии и технологии халькогенидов, Караканда, 18-21 сентября, 1990, с.109.
- [13]. Э.Н.Заманова., М.А.Джафаров. II Всесоюзная конференция по оптоэлектрическим явлениям в полупроводниках, с.180, Ашхабад, 1991 г.
- [14]. E.N.Zamanova., M.A.Jafarov., H.M.Mamedov. Semiconductor Science and Technology, Ins. of Phys. Publishing Bristol, London, Philodelp., Paris. St. Peterburg, 12 SST/ABC 1999, 1234-1239.