

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В n-CdS-p-CdTe СТРУКТУРАХ С ПРОТЯЖЕННЫМ СЛОЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Физико-технический институт Научно-производственного объединения «Физика Солнце»  
Академии Наук Республики Узбекистан, 700084, Ташкент, ул. Мавлянова 2Б

В последние годы интенсивно исследуются различные полупроводниковые структуры на основе поликристаллического CdTe. В первую очередь, это n-CdS-p-CdTe гетероструктуры, часто используемые как солнечные элементы, интерес к которым связан с дороговизной кремниевых и арсенид галлиевых аналогов. В работах [1-3] было показано, что на границе раздела n-CdS-p-CdTe гетероструктуры формируется твердый раствор (ТР)  $CdTe_{1-x}S_x$ , который неоднороден не только по проводимости, но и по составу. Геометрия и состав ТР  $CdTe_{1-x}S_x$  сильно зависят от технологических параметров, прежде всего от температуры подложки [4].

В данной работе приводятся результаты исследований n-CdS-p-CdTe гетероструктур, у которых толщина высокоомного твердого раствора  $CdTe_{1-x}S_x$  составляет  $\sim 3\div 4 \mu m$ . Толщина промежуточного твердого раствора была измерена по сколу с торца n-CdS-p-CdTe гетероструктуры на электронном микроскопе МИМ-8 как в [5].

Цель данной работы – объяснить ВАХ таких структур с единой точки зрения, принимающей во внимание возможность электронного обмена внутри сложных рекомбинационных комплексов, возникающих в промежуточном твердом растворе в процессе выращивания этих гетероструктур.

Вольтамперные характеристики снимались в прямом (когда «+» прикладывался к p-CdTe) и обратном (когда «-» прикладывался к p-CdTe) направлениях в широких пределах изменения тока и напряжения. Образцы были получены при одной и той же температуре источника и подложки, но при различных уровнях вакуума и длительностях технологического процесса. Общий анализ ВАХ показывает, что все они обладают выпрямляющими свойствами. Их коэффициенты выпрямления  $K = \frac{J_d}{J_r} (V=Const.)$

приблизительно равны 200-300. Кроме того, ВАХ всех этих образцов, построенные в двойном логарифмическом масштабе, как в прямом, так в обратном направлениях тока хорошо укладываются на прямые и они описываются степенными зависимостями типа  $J = AV^\alpha$ . Последовательность участков ВАХ всех этих образцов разная в прямом и обратном направлениях тока. Однако часто встречаются следующие участки ВАХ:

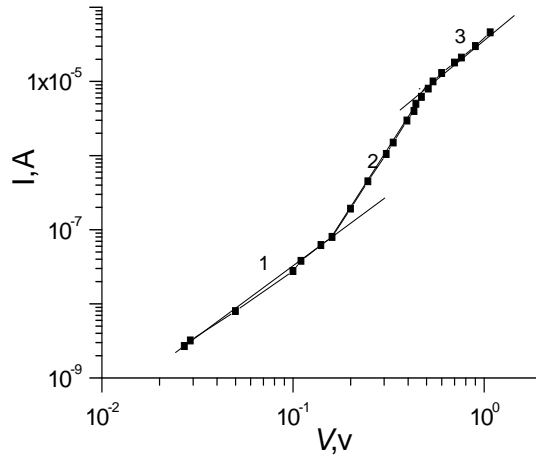
$1 J = A_1V^{\alpha_1} (\alpha_1 \approx 2)$ ;  $J = A_2V^{\alpha_2} (\alpha_2 = 3,8)$ ;  $J = A_3V^{\alpha_3} (\alpha_3 \approx 2)$  - для прямого направления тока.

$J = A_1V^{\alpha_1} (\alpha_1 \approx 0,45)$ ;  $J = A_2V^{\alpha_2} (\alpha_2 \approx 1,)$ ;  $J = A_3V^{\alpha_3} (\alpha_3 \approx 2,3)$ ;  $J = A_4V^{\alpha_4} (\alpha_4 \approx 4)$  для обратного направления тока.

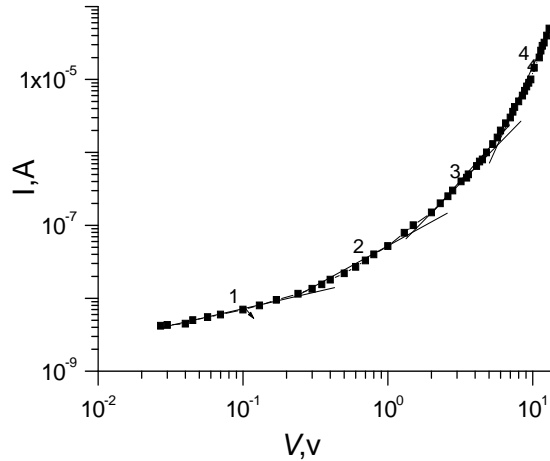
Следует отметить, что в данной работе исследуется n-CdS-p-CdTe гетероструктуры с более протяженным слоем промежуточного твердого раствора, когда  $w/L \approx 8-10$ . При этом мы будем опираться на представления о процессах рекомбинации, происходящих в полупроводниках с достаточно сложной системой глубоких примесей и дефектов. В этом случае выражение для скорости рекомбинации претерпевает принципиальное изменение по отношению статистики Шокли-Рида [6] и принимает вид [7]:

$$U = N_R \frac{c_n c_p (np - n_i^2)}{c_n (n + n_1) + c_p (p + p_1) + a \tau_i np}, \quad (1)$$

где  $N_R$  - концентрация рекомбинационных центров (комплексов);  $n, p$ -концентрации электронов и дырок;  $n_i$ -собственная концентрация в полупроводнике;  $c_n, c_p$ -коэффициенты захвата электронов и дырок;  $n_1, p_1$ - равновесные концентрации электронов и дырок в условиях, когда уровень Ферми совпадает с уровнем примеси (так называемые статические факторы Шокли-Рида);  $\tau_i$ -время, учитывающее те или иные процессы электронного обмена внутри рекомбинационного комплекса;  $\alpha$ - коэффициент, зависящий от конкретного типа примесных или дефектов-примесных комплексов (см.[7])



**Рис.1а.** Вольтамперные характеристики типа  $I \sim V^\alpha$  с различными наклонами в прямом направлении тока: 1-  $\alpha=1,9$ ; 2-  $\alpha=3,8$ ; 3- $\alpha=2$ .



**Рис.1б.** Вольтамперные характеристики типа  $I \sim V^\alpha$  с различными наклонами в обратном направлении тока: 1- $\alpha=0,45$ ; 2-  $\alpha=1$ ; 3-  $\alpha=2,3$ ; 4 - $\alpha=4$ .

При малом уровне возбуждения вклад последнего члена в знаменателе (1) пренебрежимо мал, выполняется условие,  $c_n (n + n_1) + c_p (p + p_1) \gg a \tau_i np$  и скорость рекомбинации описывается статистикой Шокли - Рида. При этом ВАХ в дрейфовом режиме токопереноса имеет обычный вид, соответствующий омической релаксации объемного заряда [8]:

$$V = \sqrt{\frac{8w^3 J}{9q\mu_p \mu_n \tau_p N_D}} = B_0 \sqrt{J}, \quad (2)$$

здесь  $\mu_p$ ,  $\tau_p$  – подвижность и время жизни дырок,  $\mu_n$  – подвижность электронов,  $J$  – плотность тока.  $w$  – толщина базы, соответствующая в нашем случае толщине промежуточного твердого раствора  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ . Когда последнее слагаемое в знаменателе скорости рекомбинации (1) только начинает проявляться, ток от напряжения подчиняется закономерности [7]:

$$V = M(J) V_0 \frac{\sqrt{J}}{2}, \quad (3)$$

где  $V_0$  имеет то же значение, что в выражении (2), а

$$M \approx 1 + 3m[2 + C(a\tau_i/c_n)\sqrt{J}]^2, \quad (4)$$

причем  $m = 2\tau_i N_d V_n^* / 8b(b+1)p_n w$ . Здесь  $b$  – отношение подвижностей электронов и дырок;  $C = \left[ \frac{bp_n}{qV_n^*(b+1)} \right]$ , где  $V_n^*$  – параметр, обусловленный неидеальным характером инжектирующего контакта (см. подробнее [9]),  $N_D$  – концентрация мелких донорных примесных центров. Эта зависимость позволяет объяснить небольшие отклонения от закона (2). Согласно теории [7] участки ВАХ  $J \sim V^\alpha$ , где  $\alpha > 2$ , реализуются тогда, когда рекомбинация неравновесных носителей тока преимущественно происходит с задержкой, т.е. с участием комплексов, внутри которых происходит электронный обмен. В этом случае в знаменателе выражения (1) реализуется неравенство  $c_n(n+n_1) + c_p(p+p_1) < a\tau_i n p$  (5)

и ВАХ имеет следующее аналитическое выражение

$$V = \frac{(b+1)w^2 N_R}{N_D \mu_p \tau_i} + \frac{w\sqrt{J}}{q\mu_p(b+1)C} - \frac{2(b+1)w^2 N_R c_n}{N_D \mu_p a \tau_i C \sqrt{J}} = A + B\sqrt{J} - \frac{D}{\sqrt{J}}, \quad (6)$$

где  $N_D$  – концентрация мелких донорных примесных центров. В нашем случае  $N_D = N_d - N_a$ , так как база структуры  $i(\text{TP CdTe}_{1-x}\text{S}_x)$  – слой является сильно компенсированным полупроводниковым материалом. Остальные обозначения обычные. Параметр «С», в свою очередь, связан с концентрацией дырок на границе  $p$ - $\text{CdTe}$  с твердым раствором следующей формулой [7,9]:  $p(0) = C\sqrt{J}$ , (7)

которая даёт возможность оценить концентрацию дырок при данной плотности тока. Выражение (6) позволяет описать любое значение наклона вольтамперных характеристик типа  $J \sim V^\alpha$ , в том числе участка резкого роста.

После участка резкого роста тока, когда последний член в знаменателе выражения (1) начинает играть определяющую роль и скорость рекомбинации  $U$  выходит на полное насыщение  $U \approx N_R / \tau_i$ , появляется второй квадратичный участок и при этом ВАХ

$$\text{описывается выражением [7]: } V = \frac{(b+1)w^2 N_R}{2N_d \mu_p \tau_i} + \frac{w\sqrt{J}}{q\mu_p(b+1)}. \quad (8)$$

Проведенный анализ показывает, что на первом участке прямой ВАХ ток от напряжения подчиняется закономерности (3). Эта закономерность ВАХ проявляется тогда, когда в знаменателе выражения для скорости рекомбинации (1) только начинает выполняться неравенство  $c_n(n+n_1) + c_p(p+p_1) > a\tau_i n p$ . Степень отклонения от закона Ламперта (2) была установлена следующим образом. Сначала из наклона экспериментальной прямой  $J \sim V^2$  определяем величину  $M(I)V_0$ , затем при помощи

$$B_o = \sqrt{\frac{8w^3}{9q\mu_p\mu_n\tau_p N_D}}, \text{ находим величину } \mu_p\tau_p \approx 8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}. \text{ Из}$$

соотношения  $\frac{w}{L} \geq 10$ , которое обычно реализуется в режиме Ламперта, определяем  $\mu_p\tau_p \approx$

$3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$ . Далее, взяв отношения,  $\frac{(\mu_p\tau_p)_{\text{экс.}}}{(\mu_p\tau_p)_{\text{расч.}}}$  находим, что  $M(J)^2 = 22,85$ . Откуда

следует, что параметр отклонения от закона Ламперта  $M(J) = 4,78$  (Следует отметить, что эта величина является усреднённым значением, поскольку  $M$  меняется с ростом тока на протяжении всего участка).

Значения  $\frac{N_R}{\tau_i}$ ,  $p(0)$ , определены из участка  $J \sim V^{3,8}$  прямой ВАХ, при помощи

формулы (6). Для определения  $\frac{N_R}{\tau_i}$  и  $p(0)$  поступали следующим образом. Сначала на

прямой линии зависимости  $J \sim V^{3,8}$  выбрали две экспериментальные точки  $V_1, J_1$  и  $V_2, J_2$  и для них составлялось уравнение прямой линии, проходящей через две заданные точки:

$$\frac{V - V_1}{V_1 - V_2} = \frac{J - J_1}{J_2 - J_1}, \quad (9)$$

откуда была определена величина  $V$  в виде

$$V = V_1 + \frac{V_1 - V_2}{J_2 - J_1} (J - J_1). \quad (10)$$

Найденная таким путем величина

$$V = V_1 - \frac{V_1 - V_2}{J_2 - J_1} J_1 \quad (11)$$

приравнялось значению  $A = \frac{(b+1)w^2 N_R}{N_D \mu_p \tau_i}$  из формулы (6). Далее, подставляя

значения  $w = 3 \mu\text{m}$ ;  $b = 10[10]$ ;  $\mu_p \approx 0,6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  и  $N_D \approx 2,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  в выражение (6), было определено  $\frac{N_R}{\tau_i} \approx 3,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Следует отметить, что значение  $N_d$  определялось при

помощи значения тока и напряжения в начале данного участка. Найденная таким путём величина  $N_d$  является его верхним пределом.

Из наклона участка резкого роста тока при помощи формулы (6) определяли  $\mu_p C$ , а по формуле (7) была оценена концентрация инжектированных дырок  $p(0)$  в начале и в конце этих участков.

Участок ВАХ  $J \sim V^2$  после участка резкого роста тока появляется тогда, когда скорость рекомбинации  $U$  выходит на полное насыщение при значении  $U \approx N_R / \tau_i$ , и при этом ВАХ описывается выражением (8).

Оценка значения  $\frac{N_R}{\tau_i}$  для данного участка проводится как для участка резкого роста тока. Из двух заданных экспериментальных точек составляется уравнение прямой

линии, откуда определяется значение постоянной, соответствующей значению первого члена выражения (8):  $k = \frac{(b+1)w^2 N_R}{2N_d \mu_p \tau_i}$ . (15)

Далее, подставляя известные значения  $w$ ,  $b$ ,  $N_R$  в (15), находим величину  $\frac{N_R}{\tau_i} \approx 3,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . А по наклону зависимости  $J \sim V^2$  определяется значение  $\mu_p \cdot C$ , откуда  $p(0) = 5,8 \cdot 10^{10} \div 4,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

На обратной ВАХ наблюдаются следующие участки:  $J \sim V^{0,45}$ ;  $J \sim V$ ;  $J \sim V^{2,3}$  и  $J \sim V^4$ . Такая последовательность ВАХ, особенно два её первые участка, объясняются, если учесть, что  $i(\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x)$  - слой неоднороден по составу. Вероятно, в начале ВАХ главную роль играет самый высокоомный слой твердого раствора, подтверждением чему является появление зависимости  $J \sim V^{0,45}$  (т.е. почти  $J \sim V^{0,5}$ ), которая присуща ВАХ  $p$ - $i$ - $n$  структуры в режиме эксклюзии. С ростом плотности тока, точнее, начиная с плотности  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , этот слой модулируется, и ток в структуре ограничивается сопротивлением ТР  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  другого состава, в котором ток описывается почти линейной зависимостью от напряжения. Этот слой твердого раствора достаточно толстый и высокоомный, и в нем режим низкого уровня инжекции сохраняется почти на протяжении полутора порядков тока. Значения  $\frac{N_R}{\tau_i}$ ,  $p(0)$ , вычисленные из участков  $J \sim V^{2,3}$  и  $J \sim V^4$  при помощи

формулы (6), оказались, соответственно, равны  $3,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $2 \cdot 10^8 \div 8,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  и  $\sim 2,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $5,3 \cdot 10^9 \div 3,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . А значение времени жизни на этих участках ВАХ лежат в пределах  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}$ . Отсюда следует, что концентрация рекомбинационных центров  $N_R$  порядка  $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  и базовый  $i(\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x)$ -слой является сильно компенсированным материалом. Время жизни неосновных носителей тока ( $\tau_p$ ) было измерено фотоэлектрическим методом и по релаксации электрического сигнала в режиме  $V_{cc}$  [11,12].

Анализ ВАХ  $n$ - $\text{CdS}$ - $p$ - $\text{CdTe}$  гетероструктур с достаточно протяжённым промежуточным слоем твёрдого раствора показывает, что как в прямом, так и в обратном направлениях тока преобладает дрейфовый механизм переноса. Известно, что такой режим токопереноса реализуется в диодных структурах с длинной базой, т.е. базой с размерами  $w/L \geq 10$ . В нашем случае базой является твердый раствор  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ , возникающий на гетерогранице  $n$ - $\text{CdS}$ - $p$ - $\text{CdTe}$ . Проявление на экспериментальных кривых участков типа  $J \sim V^\alpha$  с различными наклонами позволяет предполагать, что в базе исследуемой  $n$ - $\text{CdS}$ - $p$ - $\text{CdTe}$  гетероструктуры скорость рекомбинационных процессов описывается выражением (1). Участки ВАХ, наблюдаемые в прямом направлении тока  $J \sim V^{\alpha_1}$  ( $\alpha_1 \approx 2$ ),  $J \sim V^{\alpha_2}$  ( $\alpha_2 \approx 3,8$ ) и  $J \sim V^{\alpha_3}$  ( $\alpha_3 \approx 2$ ) подтверждают то, что скорость рекомбинации действительно описывается выражением (1) и практически реализуется все случаи, рассмотренные в [7]. Модель, предложенная в работе [7], предсказывает последовательную смену зависимости  $V \sim \sqrt{J}$  на более сильную, описываемую формулой (6), а затем на новый, квадратичный по напряжению участок ВАХ (8).

На обратной зависимости ВАХ имеются два участка резкого роста тока, которые сменяют друг друга. Вид обратных участков ВАХ и смена их последовательности находит свое полное объяснение в рамках модели, предложенной в [7], если допустить, что  $i$  ( $\text{TR CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ )- слой состоит не менее чем из трех слоев разного состава. Состав, степень легирования и толщина слоев твердого раствора сильно зависят от технологических параметров, прежде всего от температуры подложки [3,4]. Например, при  $T_s = 220^\circ \text{C}$  на гетерогранице  $n$ - $\text{CdS}/p$ - $\text{CdTe}$  формируются не менее четырех слоев твердого раствора

различного состава. Однако твёрдые растворы с составами  $\text{CdTe}_{0,68}\text{S}_{0,32}$  и  $\text{CdTe}_{0,79}\text{S}_{0,21}$  образуются всегда, независимо от режима технологии. Причем ТР  $\text{CdTe}_{0,68}\text{S}_{0,32}$  имеет n - тип проводимости, а ТР  $\text{CdTe}_{0,79}\text{S}_{0,21}$  p - тип проводимости.

Многослойность твердого раствора  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  также можно доказать путем измерения рекомбинационных постоянных. Например, релаксации электрического сигнала на типичном образце, в отсутствие постоянного смещения, показывает наличие двух постоянных времен  $\tau_1 \approx 1 \cdot 10^{-7}\text{s}$  и  $\tau_2 \approx 3,9 \cdot 10^{-7}\text{s}$ . В p-i-n-структурах наиболее высокоомной частью является i-слой, в нашем случае - i(ТР $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ )-слой, поэтому приложенное тестовое напряжение падает в основном на этот слой и релаксационные кривые, наблюдаемые на эксперименте, соответствуют этому слою. Причем для явного проявления релаксационных процессов в слоях ТР концентрация инжектированных неравновесных носителей тока (n) должна быть больше или равна концентрации равновесных носителей тока  $n_0$ , т.е.  $n \geq n_0$ . Вероятно,  $\tau_1 \approx 1 \cdot 10^{-7}\text{s}$  соответствует времени жизни неосновных носителей тока - дырок - на участке прямой ВАХ, на котором наблюдается закон (3). А  $\tau_2 \approx 3,9 \cdot 10^{-7}\text{s}$ , вероятно, характеризует кинетический процесс другого слоя ТР  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  с другим составом, в котором рекомбинационные процессы идут по двум каналам, как с участием простых локальных центров, так и через сложные комплексы. При этом скорость рекомбинации описывается выражением (1). С ростом напряжения на структуре наблюдается увеличение значения временных постоянных, которые достигают порядка  $\sim 10^{-4} \div 10^{-3}\text{s}$ . Кроме того, на релаксационных кривых обычно наблюдаются два или три значения временных постоянных при различных плотностях тока.. Это означает, что с ростом плотности тока на структуре возрастает участие в рекомбинационных процессах сложных комплексов, внутри которых происходит задержка электронов. Проявление при одной и той же плотности тока несколько временных постоянных на кривой релаксации показывает, что в рекомбинационных процессах одновременно участвуют несколько типов комплексов.

В составе ТР легколетучей компонентой являются атомы кадмия. Поэтому в подрешетке атомов кадмия легко образуются однозарядные и двухзарядные вакансии атомов кадмия  $V_{\text{Cd}}^-$ ,  $V_{\text{Cd}}^{-2}$  и междоузельный атом  $\text{Cd}_i$ . Двухзарядные вакансии атомов кадмия  $V_{\text{Cd}}^{-2}$  в большинстве случаев образуют комплексы с положительно заряженными примесями типа  $(V_{\text{Cd}}^{-2}D^+)^{-1}$  и с нейтральными междоузельными атомами теллура типов  $(V_{\text{Cd}}^{-2}\text{Te}_i^*)^{-2}$  [13]. Эти комплексы являются глубокими акцепторными центрами. В составе ТР имеются как донорные Cl, In, Al, так и акцепторные примеси P, Li, Ag, Au, Cu. Атомы серебра (Ag), меди (Cu), золота (Au) дают глубокие акцепторные центры. Очевидно, что в составе ТР также имеются вакансии атомов серы ( $V_s$ ) и теллура ( $V_{\text{Te}}$ ), которые имеют донорную природу, в то время как междоузельные  $\text{Te}_i$  и  $\text{S}_i$  имеют акцепторную природу. Вероятно, эти дефекты и примеси могут образовать дефект - примесные комплексы типа отрицательно заряженный акцептор, + положительно заряженный ион внедрения или положительно заряженный донор + отрицательно заряженная вакансия, через которые происходит рекомбинация неравновесных носителей тока с задержкой., которые играют определяющую роль в рекомбинационных процессах в слоях твердого раствора  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  n-CdTe-p-CdTe гетероструктуры.

## Литература

- [1]. K.Herndon, A.Gupta, V.I.Kaydanov and R.T.Coblins Appl. Phys. **75(22)**, 3503 (1999).
- [2]. Ж.Жанабергенов, Ш.А.Мирсагатов, С.Ж.Каражанов. Неорганические материалы **41(8)**, 915(2005).
- [3]. С.А.Музафарова, Ж.Жанабергенов. Неорганические материалы. **43**, №7, 781(2007)
- [4]. S.A.Muzafarova, Sh.A.Mirsagatov. УФЖ **51**, №11-12, 1125(2006).
- [5]. Ш.А.Мирсагатов, Ж.Жанабергенов, С.А.Музафарова. ФТТ **49**, №7, 1111(2007).

- [6]. Х.Х.Исмоилов, А.М.Абдугафуров, Ш.А.Мирсагатов, А.Ю. Лейдерман. Механизм переноса тока в гетероструктурах nCdS/pCdTe с толстым слоем твердого раствора  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ , ФТТ (Принят в печать)
- [6] W.Shocklev, W.Read. Phys. Rev, **87**, 835 (1952)
- [7] А.Ю.Лейдерман, М.К.Минбаева. ФТП. **30**, 1729 (1996)
- [8] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М.: (1973).210с.
- [9] Э.И. Адирович, П.М.Карагеоргий-Алкалаев, А.Ю. Лейдерман. Токи двойной инжекции в полупроводниках,. Советское радио, М.: (1978), 240с.
- [10] Физика и химия полупроводников. А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup>/ Под ред. Проф. С.А. Медведева, «Мир», М. (1970), 624с.
- [11] L.W. Davies. Proc., IEEE, **51**,1637(1963).
- [12] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. Энергоатомиздат, М (1987). 278с.
- [13]. K. Zanio. In: Semiconductors and Semimials. Acad. Press, N.Y. **13**, (1978), 210p.