

УДК 621.383

К вопросу о возможности повышения степени стабильности параметров и характеристик ИК-фотоприемников на основе $\text{Mo/CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

А. Ш. Абдинов, Г. М. Мамедов

Бакинский государственный университет, Республика Азербайджан

Г. А. Гасанов

Нахичеванский государственный университет, Республика Азербайджан

Исследованы процессы фотохимической перестройки глубоких уровней фотоактивных центров в полученных методом электрохимического осаждения на молибденовых подложках пленках $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0,8$) толщиной 2—9 мкм. Установлено, что после 7—8-минутной термической обработки изучаемых пленок на открытом воздухе при температуре $T_a = 380—400$ °С на спектральном распределении их фоточувствительности в районе $0,95 \leq \lambda \leq 1,15$ мкм в зависимости от содержания селена появляется новый длинноволновый максимум, причиной которого является возникновение новых кислородосодержащих фотоактивных центров за счет распада пар $(V_{\text{Cd}}-\text{Cd})^+$. Предложены механизмы образования и распада донорно-акцепторных пар, а также методом фотоемкостной спектроскопии определены основные параметры образовавшихся при термической обработке сложных центров.

Одним из главных недостатков фотопреобразователей, изготовленных на основе соединений типа A^2B^6 , является существенная нестабильность их параметров, что обусловлено фотохимическими реакциями (ФХР), протекающими в указанных материалах [1, 2]. Поэтому исследование ФХР — механизма возникновения центров фоточувствительности, а также природа ассоциации и диссоциации дефектов в пленках $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, полученных на молибденовых подложках, не теряет свою актуальность и в настоящее время. Полученные при этом результаты могут помочь выявлению путей повышения степени стабильности работы солнечных преобразователей на основе $\text{Mo/CuInSe}_2/\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ -струк-

тур.

В настоящее время известно о возникновении глубоких фотоактивных центров за счет ФХР, осуществленной при термической и лазерной обработках [3–6], однако механизм взаимодействия таких центров с имеющимися в полупроводнике неконтролируемыми дефектами (например, атомами кислорода и углерода и др.) изучен крайне недостаточно.

Ниже показано исследование природы возникновения глубоких фоточувствительных центров, образовавшихся после термической обработки (ТО), методами фотопроводимости и фотоемкостной спектроскопии [7].

Экспериментальная часть

Изучаемые пленки $CdS_{1-x}Se_x$ получались путем электрохимического осаждения на молибденовых подложках толщиной 0,6—1,2 мм, которые одновременно играли и роль катода. Для удаления различных дефектов и окисной пленки с поверхности перед погружением в химический раствор молибденовые подложки протравливались сначала в HCl , а далее в смеси $KOH + KNO_3$ (3:4) при 450—500 °С. После этого подложки тщательно промывались чистым спиртом и проточной дистиллированной водой и сразу погружались в химический раствор, содержащий соли кадмия ($CdCl_2$), натрия ($Na_2S_2O_3$ и $Na_2Se_2O_3$) или оксида селена (SeO_2).

Процесс электрохимического осаждения пленок $CdS_{1-x}Se_x$ на пластинках Mo проводился в специальном кварцевом сосуде при комнатной температуре. Расстояние между электродами при этом было не больше 2—3 см. Потенциал осаждения контролировался в пределах $-0,2 \div +0,8$ В. При этом с увеличением отрицательного потенциала осаждения плотность тока менялась в пределах 12—28 mA/cm^2 . Состав полученных пленок варьировался в интервале $0 \leq x \leq 0,8$, а толщина их составляла 2—9 мкм для различных образцов.

Пленки $CdS_{1-x}Se_x$ имели n -тип проводимости, который определялся по знаку термоЭДС. Концентрация свободных носителей заряда, определенная по коэффициенту Холла, составляла $(2-8) \cdot 10^{16} cm^{-3}$ в зависимости от состава пленок. Токовые контакты получались путем припаивания металлического индия, а омичность их проверялась по вольт-амперным характеристикам (ВАХ) изучаемых структур.

Результаты и их обсуждение

Типичные кривые спектрального распределения фоточувствительности не подвергнутых ТО пленок $CdS_{1-x}Se_x$ при различных содержаниях селена после ФХР представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, после ФХР фоточувствительность пленок $CdS_{1-x}Se_x$ с максимумом $\lambda_1 = 0,75-0,86$ мкм (в зависимости от содержания селена) значительно увеличивается. Хотя с ростом значения x интенсивность этих максимумов уменьшается незначительно, наблюдается заметное смещение их в сторону более длинных волн.

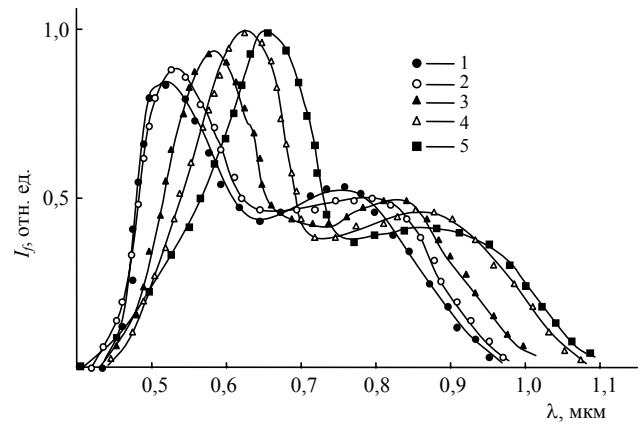


Рис. 1. Спектральная характеристика фототока в не отожженных пленках $CdS_{1-x}Se_x$ при $T = 300 K$: x : 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,4; 5 — 0,6; 6 — 0,8

Такое изменение фоточувствительности не термообработанных пленок $CdS_{1-x}Se_x$ ранее описывалось в работе [8], при этом оно объяснялось захватом электронов, обусловленных с вакансией кадмия r -центрами. Значение энергетической глубины залегания этих центров для пленок с $x = 0,2$ и $0,8$ относительно дна зоны проводимости, найденные по длинноволновым границам соответствующих пиков фоточувствительности, составляют 1,65 и 1,44 эВ, соответственно.

Установлено, что после 3—7-минутной ТО при температуре $T_a = 380-400$ °С фоточувствительность изучаемых пленок значительно увеличивается. При оптимальном режиме ТО при комнатной температуре отношение $I_c/I_m \approx 10^3$, и такое значение фоточувствительности сохраняется в течение 7—8 мес. После ТО кривые спектральной зависимости фоточувствительности заметно отличаются от исходных (рис. 2). При этом, во-первых, спектр фоточувствительности исследуемых пленок расширяется в более длинноволновую сторону, во-вторых, на кривых спектрального распределения фоточувствительности появляется ярко выраженный дополнительный максимум при $\lambda_2 = 0,95-1,15$ мкм. При длительности отжига $3 \leq \tau_a \leq 4$ мин интенсивность первого максимума уменьшается, а второго — увеличивается. После 7-минутной термической обработки первый максимум на спектре почти исчезает, а интенсивность второго достигает своего максимального значения.

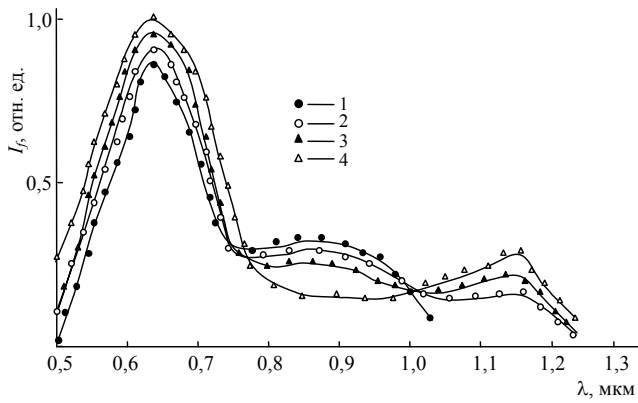


Рис. 2. Спектральная характеристика фототока в пленках $CdS_{0,2}Se_{0,8}$, снятые до ТО (1) и после (2—4) при температуре $T_a = 400$ °C: τ_a , мин: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 4; 5 — 7

Наблюдаемый после ТО дополнительный максимум на спектре фоточувствительности пленок $CdS_{1-x}Se_x$ при $\lambda_2 = 0,95—1,15$ мкм свидетельствует о включении в процесс новых фотоактивных центров вследствие распада донорно-акцепторных пар (ДАП) $(V_{Cd}-Cd_i)^+$ в изучаемых пленках.

Для определения природы этих центров нами исследованы спектры фотоэмиссии (ФЭ) и кинетика фототока в области первого и второго примесных максимумов.

Кинетика фототока для пленок $CdS_{0,2}Se_{0,8}$ при $\lambda_1 = 0,86$ мкм и $\lambda_2 = 1,15$ мкм приведена на рис. 3. При этом увеличение фототока при включении света для обеих длин волны хорошо описывается экспонентой, а его уменьшение после выключения — гиперболическим законом, который характерен для квадратичной рекомбинации [9]. Это позволяет предположить, что оба центра являются акцепторными. С ростом интенсивности света $\lambda_2 = 1,15$ мкм скорость нарастания фототока увеличивается, а скорость спада — почти не изменяется.

С увеличением длительности ТО до 4 мин скорость нарастания фототока при λ_1 увеличивается (происходит распад ДАП $(V_{Cd}-Cd_i)^+$), а для λ_2 — наоборот, скорость нарастания и спада уменьшается (образуется новый центр).

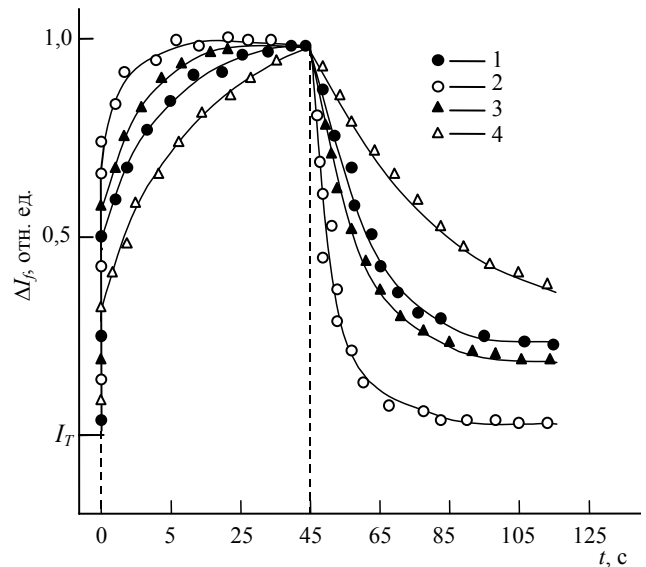


Рис. 3. Кинетика фототока в пленках $CdS_{0,2}Se_{0,8}$ до ТО (1, 3) и после (2, 4) при температуре $T_a = 400$ °C в течение $\tau_a = 7$ мин: λ , мкм: 1, 4 — 0,78; 2, 3 — 1,15

Спектр ФЭ структур $Mo/CdS_{0,2}Se_{0,8}$ до и после ТО на воздухе при температуре $T_a = 380—400$ °C в течение $\tau_a = 0—7$ мин изображен на рис. 4. Первая ступенька, наблюдаемая на спектре ФЭ при $\lambda = 0,86$ мкм, хорошо согласуется

с результатами работ [8]. При $\lambda = 1,15$ мкм на спектре ФЭ появляется новая ступенька, свидетельствующая о возникновении второго, более сложного, центра (комплекса). Найденные по спектрам ФЭ значения энергетической глубины залегания этих центров для пленок с $x = 0,8$ составляют 1,08 эВ.

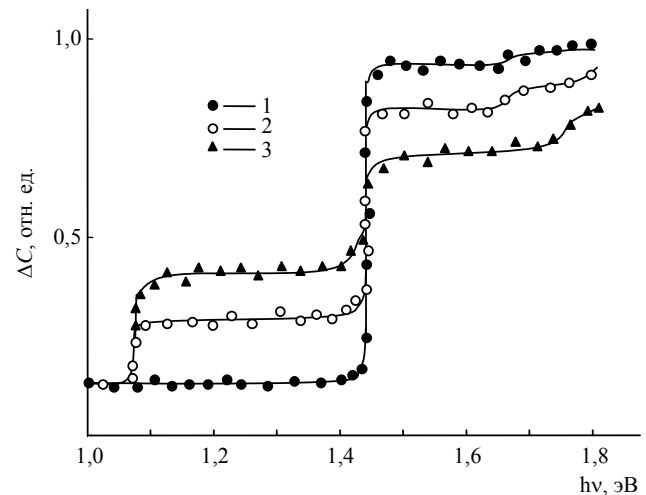
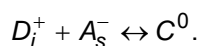


Рис. 4. Спектр фотоэмиссии структур $Mo/CdS_{0,2}Se_{0,8}$ до ТО (1) и после (2, 3) при $T_a = 400$ °C: τ_a , мин: 1 — 0; 2 — 4; 3 — 7

Известно, что процесс образования ДАП заключается в следующем. Благодаря кулоновским взаимодействиям между донорами (D_i^+ или D_i^{++}) или акцепторами (A_s^-) образуются ДАП типа $(D_i^+A_s^-)^0$ или $(D_i^{++}A_s^-)^+$. Этот процесс комплексообразования по закону действующих масс описывается обратимой реакцией типа



В условиях равновесия концентрация пар $C^0(N_c)$ и их донорно-акцепторные компоненты связаны между собой уравнением

$$N_c / N_D N_A = K_c(T),$$

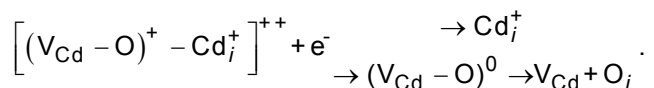
где $K_c(T) = \beta \exp(-\Delta \epsilon_c / kT)$ — постоянная комплексообразования;

β — множитель, определяющий вероятность того, что несвязанные в пары атомы D_i^+ и A_s^- окажутся ближайшими соседями;

$\Delta \epsilon_c$ — энергия связи ДАП $(D_i^+ A_s^-)^0$ [10].

С этой точки зрения можно предположить, что распадавшиеся после ТО пары $(V_{Cd}-Cd_i)^+$ образуют более глубокий комплексный уровень. По-видимому, этот центр принадлежит комплексу $(V_{Cd}-O_i)^+$, так как если бы он соответствовал другому центру (например одному из состояний дивакансии кадмия (V^2_0)), тогда после высокотемпературной ТО он должен был бы отжечься. Поскольку в наших измерениях этого не обнаруживалось, то можно предположить, что на начальном этапе отжига ($T_a \leq 200$ °C) атомы O_i эффективно захватывают вакансии кадмия, а на втором этапе ($T_a \geq 200$ °C) отжига они образуют с Cd более сложные комплексы $[(V_{Cd} - O)^+ - Cd_i^+]^{++}$.

При протекании ФХР эти сложные центры ДАП распадаются следующим образом:



Из результатов исследований определена энергия образования ($\Delta \epsilon_c = 0,09-0,12$ эВ) и

концентрация $N \approx 2 \cdot 10^{13} - 10^{14}$ см⁻³ сложных пар при различных содержаниях селена в пленках.

В заключение можно сказать, что путем выбора режима ТО можно целенаправленно управлять параметрами и характеристиками фотоприемников для ближнего ИК-диапазона на основе Mo/CdS_{1-x}Se_x.

Л и т е р а т у р а

1. Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Павелец А. М., Сытко С. А., Торчинская Т. В. Механизм фотоотмляемости фоторезисторов на основе спеченных слоев CdS:Cu:Cl/УФЖ, 1981. Т. 26. Вып. 8. С. 1335—1340.
2. Ризаханов М. А., Эмиров Ю. Н., Абилова Н. А. Спектральные сдвиги полос индуцированной примесной фотопроводимости в кристаллах CdS:Cu, обусловленной фотохимическими реакциями//ФТП. 1980. Т. 14. Вып. 9. С. 1665—1671.
3. Корсунская Н. Е., Кривко Т. Г., Маркевич И. В., Торчинская Т. В., Шейнкман М. К. Фотостимулированные процессы и взаимодействие локальных центров в монокристаллах ZnSe//УФЖ. 1981. Т. 26. С. 662—663.
4. Reddy D. R., Reddy B. K. and Reddy P. J. Photochemical reaction in CdS_{1-x}Se_x single crystals//J. Phys. D: Appl. Phys., 1983. V. 16. P. 645—652.
5. Nesheva D., Vateva E., Korsunskaya N. and Markevich I. Influence of annealing on photoinduced phenomena in CdS// Ibid. 1985. V. 18. P. 677—683.
6. Cowell T. A., Woods J. Photochemical effects in CdS crystals//Ibid. 1969. V. 2. P. 1053—1058.
7. Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. — Л.: Наука, 1981. — 176 с.
8. Гарядыев А., Городецкий И. Я., Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Нурагдыев О., Шейнкман М. К. Механизм фотостимулированной диссоциации ДА пар в кристаллах CdS и твердых растворах CdS_{1-x}Se_x//ФТП. 1987. Т. 21. Вып. 3. С. 400—403.
9. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явление в полупроводниках. — М.: ФМ, 1963.
10. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках — Л.: Наука, 1972.

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2004 г.

On the opportunity of increase of stability degree of parameters and characteristics of IR photoreceivers on the basis of Mo/CdS_{1-x}Se_x

A. Sh. Abdinov, H. M. Mamedov

Baku State University, Baku, Republic of Azerbaijan

H. A. Hasanov

Department of Informatics, Nakchivan State University, Nakchivan, Republic of Azerbaijan

The processes of photochemical reorganization of deep levels of the photoactive centers in films CdS_{1-x}Se_x (0 ≤ x ≤ 0.8) prepared onto molybdenum substrates by the method of electrochemical deposition were investigated. It is established that thermal annealing of investigated films in air at T_a = 380—400 °C for τ_a = 7—8 min leads to occurrence of new long-wavelength maximum in the photosensitivity spectrum at λ = 0.95—1.19 μm (depending on the selenium content), which is due to oxygen-containing photoactive centers forming at disintegration of (V_{Cd}-Cd_i)⁺ pairs. The mechanism of formation and disintegration of donor-acceptor pairs have been proposed and basic parameters of complex centers formed at thermal annealing were determined by the method of photocapacitance and photoconductivity spectroscopy.