

УДК 621.383

Функциональные возможности пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$, осажденных из водного раствора, в ИК-области спектра

А. Ш. Абдинов, М. А. Джафаров, Э. Ф. Насиров, Г. М. Мамедов
Бакинский государственный университет, г. Баку, Республика Азербайджан

Рассмотрены особенности примесной и индуцированной примесной фотопроводимости в ИК-области, аномальной фотопроводимости и фотохимической реакции в пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ в зависимости от технологических режимов их осаждения и термической обработки (ТО). В пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ образование ассоциатов Cd_i-Cd_i , Zn_i-Zn_i , $V_{Se}-Zn_i$ и др. обеспечивает появление системы оптически активных электронных состояний, разнесенных в интервале энергий 0,3–0,6 эВ, и позволяет использовать пленки $Cd_{1-x}Zn_xSe$ для создания на их основе неохлаждаемых фотоприемников ИК-диапазона. При освещении светом длиной волны $\lambda = 0,95$ мкм наблюдались аномальная фотопроводимость и эффект фотопамати, связанные с существованием в них дефектов с метастабильными состояниями, концентрацию которых можно менять в зависимости от состава, режима осаждения и ТО и лимитировать туннельными переходами неосновных локализованных электронов и дырок между r - и s -центрами. После ТО на воздухе в течение 10–15 мин наблюдалась очувствляющая фотохимическая реакция с энергией активации 0,17–0,21 эВ, представляющая собой процесс распада донорно-акцепторных пар, состоящих из r -центров и доноров Cd_i , Zn_i , при освещении с излучением длиной волны $\lambda = 1,25$ мкм, и обусловленная условиями осаждения и ТО.

Получение пленок полупроводниковых соединений A^2B^6 путем управляемого осаждения до настоящего времени остается актуальным вопросом. Большая вероятность образования сложных центров в полупроводниковых пленках определяется, с одной стороны, наличием в них различных дефектов и их комплектованием, с другой стороны — подвижностью последних в кристаллической решетке. Несмотря на то, что выявлению локальных центров в запрещенной зоне $Cd_{1-x}Zn_xSe$ посвящены многолетние исследования, природа и энергетическая структура многих из них окончательно не установлены. Примером для хорошей иллюстрации природы этих центров являются изменения спектра фотопроводимости (ФП) в ИК-области, а также наблюдения аномальной фотопроводимости, фотохимической реакции в изучаемых материалах.

В данной работе приводятся результаты исследования фотоэлектрических свойств пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$, имеющих прикладное значение в ИК-технике. Интерес к этим пленкам вызван прежде всего возможностями их практического применения, обусловленными контролируемым изменением физических свойств за счет вариации состава и технологии получения. Предпринятые в этом направлении исследования показывают, что несмотря на поликристалличность структуры пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$, осажденных из водного раствора, можно достичь необходимой степени взаимокompенсации различных уровней и реализовать в них различные фотоэлектрические эффекты.

Большая вероятность образования сложных центров в полупроводниковых пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ рекомбинационного и ловушечного

типов обуславливают проявление в них ярко выраженной индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ) в ИК-области, аномальной фотопроводимости и фотохимической реакции. Это важно как для уточнения механизма проявления различных фотоэлектрических явлений, управляемых простым технологическим путем, так и для расширения функциональных возможностей в ИК-области спектра [1].

Пленки $Cd_{1-x}Zn_xSe$ получены на ситалловых подложках химическим осаждением из водного раствора, содержащего селеномочевину $((NH_2)_2CSe)$, соли кадмия $(CdCl_2)$ и цинка $(ZnCl_2)$. Часть пленок подвергалась термообработке при температурах 300—500 °C в течение 90 мин.

В пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0,15 \leq x \leq 0,2$), осажденных из водного раствора, после ТО при 500 °C в течение 15—20 мин, была обнаружена ИПФ с близким распределением по энергии и установлено, что величина высокотемпературной ИПФ линейно зависит от интенсивности индуцирующего света из области собственного поглощения.

Зависимости амплитуды примесной ФП и ИПФ пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ в ИК-области от длительности ($\tau_{нт}$) и температуры отжига носят немонокотакный характер, имеющие максимумы при $\tau_{нт} = 15-20$ мин и $T = 450-500$ °C, соответственно. Спектры ИПФ имеют квази-линейчатый характер и примыкают к зоне соответствующей примесной полосы со стороны высоких энергий. На спектре ИПФ наблюдаются узкие полосы, полуширина которых равна $\Delta E = 0,03-0,04$ эВ. В условиях одновременного фотовозбуждения наблюдается рост ИПФ, наиболее существенный в длинноволновой области спектра ($h\nu = 0,30-0,35$ эВ). С ростом уровня собственного фотовозбуждения и времени экспозиции пленок наблюдается сдвиг максимума полос спектра ИПФ в область относительно высоких энергий ($\Delta E = 0,03$ эВ) и низкоэнергетического края ИПФ ($\Delta E = 0,05$ эВ). Величина этих эффектов определяется природой многоуровневых ассоциатов, с которыми связаны оптически активные центры прилипания электронов.

Обнаружительная способность на максимуме спектра ИПФ ($\lambda_{max} = 2,6$ мкм) вычислена по следующей формуле

$$D^* = \frac{U_c}{U_n} \frac{\sqrt{\Delta f S}}{P_{ef}}$$

и составляет $\approx 10^{10}$ см·Гц^{1/2}/Вт.

Здесь U_c — напряжение сигнала, измеряемое на модулированном потоке падающего излучения;

U_n — напряжение шума усилителя;

$\Delta f = 0,2 f_{max}$ — полоса частот,

$f_{max} = 400$ Гц;

S — площадь приемника;

P_{ef} — эффективная мощность падающего излучения.

В спектре стационарной ФП образцов, подвергнутых ТО при $T = 450$ °C в течение 10—15 мин, обнаружены примесные полосы с максимумами $\lambda_1 = 0,60$, $\lambda_2 = 0,72$ и $\lambda_3 = 0,95$ мкм — при комнатной температуре (рис. 1).

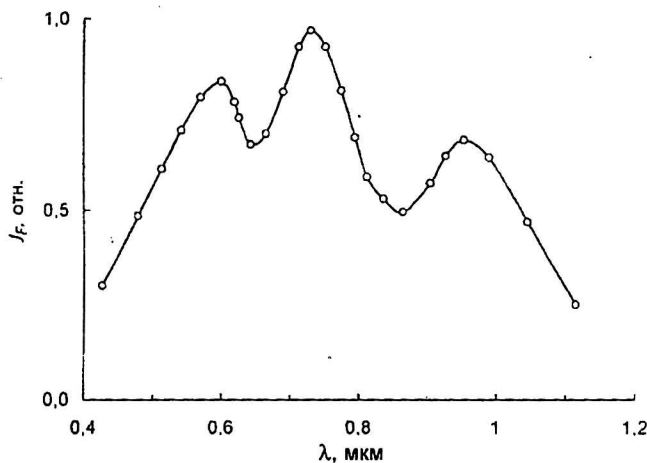


Рис. 1. Спектр ФП-пленок $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Se$ после ТО на воздухе при 500 °C в течение 15 мин

В зависимости от длины волны предварительного освещения наблюдался эффект фотопамяти в пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$. При комнатной температуре освещение пленок светом длиной волны $\lambda_3 = 0,95$ мкм при всех рассмотренных случаях вызывает резкую фотоактивацию (“вспышка” фототока) после предварительной засветки светом длиной волны $\lambda_2 = 0,72$ мкм (рис. 2).

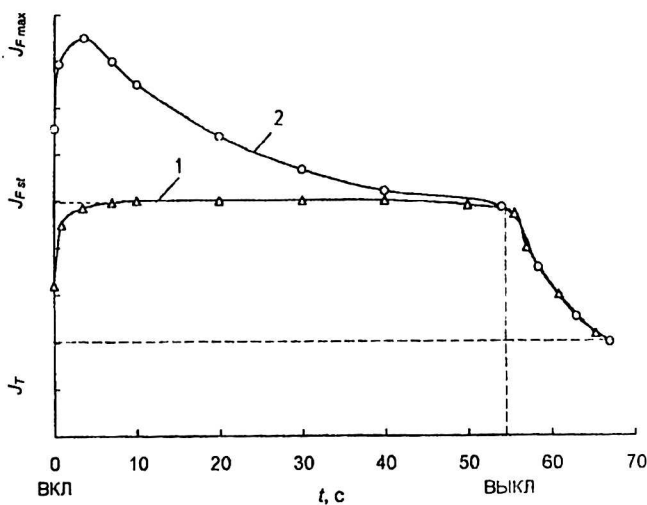


Рис. 2. Кинетика ФП-пленок $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Se$: 1 — без предварительной засветки; 2 — после предварительной засветки со светом длиной волны 0,95 мкм

Аномальная фотопроводимость наблюдается, как правило, после вспышечной кинетики ФП, когда первоначальный рост сменяется ее спадом при постоянной интенсивности возбуждающего света. При этом стационарное значение фототока не зависит от интенсивности возбуждающего света, а определяется лишь длиной его волны.

Вспышечный характер фототока наблюдался в области температур 80—400 К. В предварительно освещенных образцах спад фототока от своего максимального значения J_{fmax} до соответствующего стационарного значения J_{Fsm} при одинаковых условиях происходит более медленно (за время 10—10² с при $T = 80$ К и за 10²—10³ с — при $T = 300$ К). Осциллограмма фототока коротковолновой полосы более инерционная, чем длинноволновой полосы.

В нашем случае эффект памяти фототока проявляется в изменении формы релаксационной кривой при условии предварительного возбуждения светом из определенной области спектра, и отличие наблюдаемых нами вспышек фототока от известного явления ИПФ проявляется в том, что туннельная делокализация заряда происходит в темноте и носит термостимулированный характер. Это означает, что делокализация неравновесных электронов с центра не происходит через зону проводимости и не обусловлена последующим освещением.

Нами изучена также обратимая фотохимическая реакция (ФХР) в пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0,2 \leq x \leq 0,3$), протекающая при освещении белым светом в области температур 150—300 К и приводящая к увеличению фоточувствительности.

Исследуемые пленки $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0,2 \leq x \leq 0,3$) получены методом химического осаждения из водного раствора. В них после ТО на воздухе в течение 10—15 мин наблюдалась очувствляющая ФХР, энергия активации которой оказалась равной 0,17—0,21 эВ. Исходное состояние восстанавливалось после освещения ИК-излучением пленки в темноте в области температур 200—300 К. Для определения энергии активации восстановления исходного состояния в темноте при различных температурах измерялась кинетика уменьшения концентрации образовавшихся при ФХР r -центров N_r . Изменения n_r регистрировались по изменению стационарного фототока, возбужденного светом из примесного максимума фотопроводимости J_{Fadm} , соответствующего переводу электронов из r -центров в зону проводимости. В этом случае $J_F \sim N_r \tau_r$ (τ_r — время рекомбинации свободных электронов на r -центры). Поскольку τ_r практически не изменяется в процессе ФХР [2], можно записать $J_F \sim N_r$.

Опыт выполнялся следующим образом. В пленке происходила ФХР за счет охлаждения ее от 300 К при непрерывном освещении до азотной температуры, и при 80 К измерялся спектр фототока. Затем образец быстро нагревали в темноте до определенной температуры T_p , выдерживали при ней в течение времени Δt и быстро охлаждался до 80 К, после чего снова измерялся спектр фототока. Далее исследовались зависимость $J_{F adm}(\Delta t)$ при фиксированной T_p или $J_{F adm}(T_p)$ при фиксированном Δt ($\Delta J_{F adm}$ — разность между значениями $J_{F adm}$ в состоянии с полностью проведенной ФХР и частично разрушенной после выдерживания в темноте ФХР).

Между измерениями каждой точки зависимости $\Delta J_{F adm}(\Delta t)$ или $\Delta J_{F adm}(T_p)$ снова проводилась ФХР. Между измерениями каждой точки зависимости $\Delta J_{F adm}(\Delta t)$ или $\Delta J_{F adm}(T_p)$ снова проводилась ФХР. Зависимость $\Delta J_{F adm}(\Delta t)$ представляет собой кинетику процесса разрушения r -центров при температуре T_p (рис. 3).

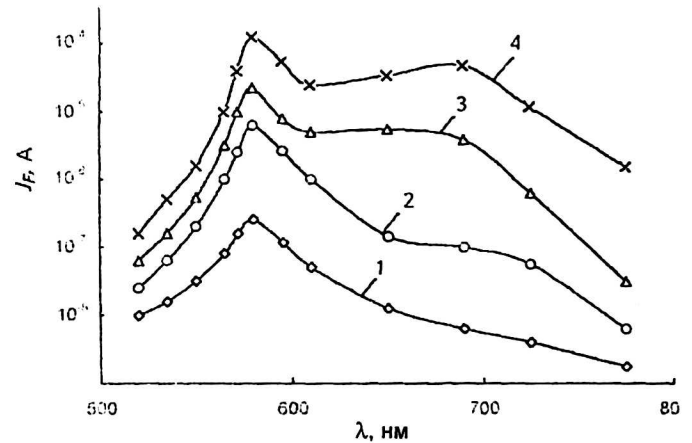


Рис. 3. Спектральное распределение фототока при 80 К в пленках $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Se$:
1 — после охлаждения от 300 К в темноте;
2 — при освещении видимым светом; 3, 4 — после прогрева в темноте до T , К:
3 — 250; 4 — 300

Зависимость $J_{F adm}(\Delta t)$ для этих пленок приведена на рис. 4. Она представляет собой экспоненту и, следовательно, $\Delta J_{F adm}(T_p)$ при Δt , соответствующем начальному участку экспоненты, характеризует температурную зависимость постоянной времени процесса. Кривые $\Delta J_{F adm}(T_p)$ при различных Δt также представляют собой экспоненты.

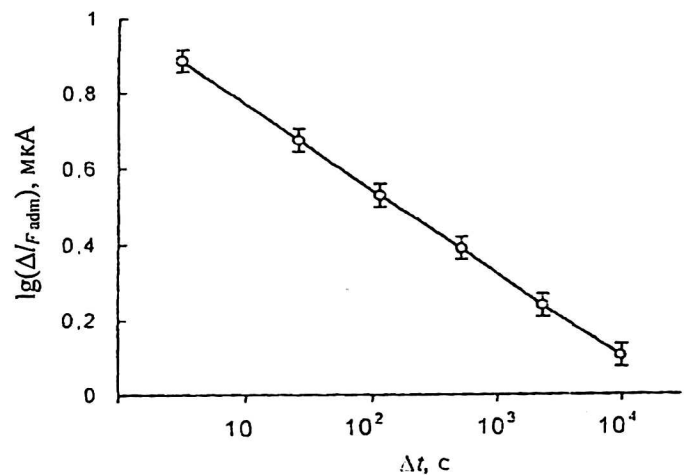


Рис. 4. Кинетика процесса ассоциации доноров с акцепторами в темноте при 240 К в пленке $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Se$ (зависимость величины фототока в примесном максимуме $J_{F adm}$ от времени выдерживания пленки в темноте)

Определенная из наклона прямых $\Delta J_{F adm} \sim 1/T$ энергия активации процесса разрушения r -центров составляет 0,17—0,23 эВ (рис. 5).

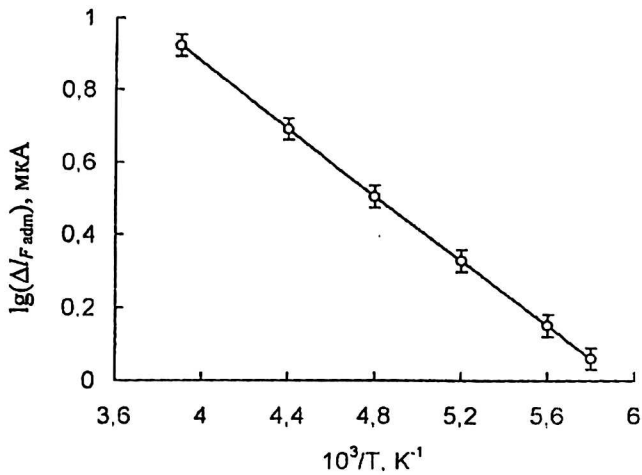


Рис. 5. Зависимость скорости процесса (величины изменения при постоянном времени J_{adm} при постоянном времени выдерживания в темноте) от температуры в пленке $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Se$

Как показывают приведенные далее результаты, исследование процесса восстановления может дать существенную информацию как о механизме, так и о модели процесса, стимулированного неравновесными носителями.

Переходя к обсуждению полученных экспериментальных результатов, следует отметить, что исчерпывающая интерпретация их невозможна. Это связано с тем, что в изучаемых материалах при ТО одновременно протекает несколько конкурирующих процессов (испарение, генерация и преобразование собственных дефектов и т. п.), кинетика каждого из которых имеет сложный характер. В результате отжига пленок наблюдаемые зависимости в фотоэлектрических свойствах свидетельствуют об изменении концентрации дефектов донорной (Cd_i, Zn_i, V_{Se}) и (или) акцепторной (V_{Cd}, V_{Zn}, Se) природы.

Квазилинейные спектры ИПФ связаны с междоузельными донорами Cd_i и Zn_i , которые способны участвовать в образовании простейших ассоциатов донорно-донорных пар (ДДП), распределенных по межатомному промежутку. Согласие формы полосы ИПФ с теорией зонно-примесного поглощения — свидетельство фотоионизации доноров путем прямых оптических переходов электронов в зону проводимости. Селективность ИПФ — результат термооптического характера процесса ионизации донорных атомов. В соответствии с этим объясняется и активационный характер температурной зависимости величины ИПФ в области узких полос. Глубина возбужденных состояний ДДП возрастает по мере роста глубины уровня возбуждения. В то же время интенсивность широкой полосы ИПФ $h\nu_0 = 0,30-0,35$ эВ в низкотемпературной области слабо зависит от температуры [3]. Изолированные доноры характеризуются уровнем $E_c = 0,25-0,28$ эВ и сечением захвата $S_r = (2-4) \cdot 10^{-21}$ см². Участие их в названных ассоциатах ($Cd_i-Cd_i, Zn_i-Zn_i, V_{Se}-Zn_i$ и др.) обес-

печивает появление системы оптически активных электронных состояний, разнесенных в интервале энергий 0,3—0,6 эВ, обуславливает высокотемпературную ($T = 250-350$ К) устойчивую ИПФ и позволяет использовать пленки $Cd_{1-x}Zn_xSe$ для создания на их основе неохлаждаемых фотоприемников ИК-диапазона.

Основные закономерности аномальной ФП и эффект памяти можно объяснить в рамках известной модели, если предположить, что темп рекомбинации лимитируется туннельными переходами неосновных локализованных носителей между рекомбинационными центрами r и s .

Для построения модели, объясняющей основные закономерности релаксационных кривых фототока, предполагается, что в образце акцептороподобные центры (r - и s -центры), которые расположены ниже уровня Ферми, заполнены электронами. В неравновесных условиях последние переходят на зону проводимости и эти центры заполняются дырками. Уровни s -центров расположены выше уровней r -центров, поэтому коэффициент захвата свободного электрона на дырку, локализованную на s -центре (C_s), намного больше, чем на r (C_r).

Фотогенерация носителей осуществляется за счет перевода электронов с r -центра в s -зону. Дырки же на s -центрах, если термический выброс их с r -центров подавлен, могут возникать только за счет туннельной перелокализации их с r -центров. Вероятность туннельного перехода определяется выражением [4]

$$v(l) = v_0 \exp(-\alpha l),$$

- где v_0 — характерная частота;
- $2\alpha^{-1}$ — радиус локализации дырки на r -центре;
- l — размер пары из r - и s -центров.

Максимальное расстояние L , на котором эффективно происходят туннельные переходы, определяется формулой

$$L = \alpha^{-1} \ln[v_0(f + nC_r)],$$

- где f — темп ионизации;
- n — концентрация свободных электронов.

Интервал изменений величины f , в котором может наблюдаться аномальная ФП, определяется соотношением C_s / C_r , которое составляет несколько порядков.

После предварительного освещения в образцах создается неравновесная ситуация, в которой r -центры частично опустошены, а s -центры почти заполнены электронами. Последующим освещением светом с $E_c - E_s$ электроны с уровня s генерируются в зону проводимости, обуславливая резкое нарастание фототока выше стационарной величины, которая далее уменьшается

вместе с концентрацией неравновесных электронов на s -центре [5].

$$\frac{dn_s}{dt} = -C_{sp}n_s p,$$

где n_s — концентрация электронов на s -центрах;
 p — концентрация дырок в валентной зоне;
 C_{sp} — коэффициент захвата дырки s -центром.
 Дырки в валентной зоне появляются за счет термического заброса с уровня r , поэтому изменение концентрации дырок на r -центрах будет

$$\frac{dP_r}{dt} = -C_{rp}P_r N_{vr} + C_{rp}p(N_r - P_r),$$

где C_{rp} — коэффициент захвата дырок r -центром;
 P_r — концентрация дырок на уровне r ;
 N_{vr} — плотность состояний в v -зоне, приведенная к уровню r ;
 $(N_r - P_r)$ — концентрация заполненных электронами r -центров.

Оказывается, что “вспышка” может происходить, если $fN_r / C_s N_s > n_{s, st}$. При этом уравнение кинетики вспышечной фотопроводимости имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = f(N_r - P_r) - n(C_s P_s + C_r P_r).$$

Концентрация избыточных электронов на s -уровне равна сумме концентраций дырок на r -центре (P_r) и в валентной зоне (p):

$$n - n_r = p + P_r.$$

Решая систему вышеприведенных уравнений, находим стационарную ($n_{s, st} = 10^7 \text{ см}^{-3}$) и максимальную ($n_{s, max} = 10^9 \text{ см}^{-3}$) концентрации электронов на s -центре. Рост фототока продолжается в течение времени $\tau_1 = (C_s N_s)^{-1} (10^{-3} - 10^{-1} \text{ с})$, а спад происходит за характерное время $\tau_2 = f^{-1} (10 - 10^2 \text{ с})$, которое дает удовлетворительное согласие [6] с расчетной и экспериментальной зависимостями релаксационных кривых фототока.

Приведенные результаты показывают, что низкотемпературная очувствляющая ФХР в пленках $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ представляет собой процесс распада ДАП, состоящих из r -центров и доноров Cd_i , Zn_i , и обусловлена условиями осаждения и ТО.

Кинетика процесса ассоциации доноров с акцепторами описывается уравнением [7]

$$\frac{dN_{da}}{dt} = 4\pi D r_0 N_d N_a,$$

где D — коэффициент диффузии подвижного дефекта;

r_0 — радиус захвата (расстояние, начиная с которого становится возможным протекание реакции ассоциации);

N_d и N_a — концентрации доноров и акцепторов (r -центров), соответственно.

Следовательно, процесс ассоциации может быть реакцией первого или второго порядка. Экспоненциальная зависимость $J_{Fadm}(\Delta t)$ означает, что в нашем случае имеет место реакция первого порядка. Одна из возможных причин этого может заключаться в том, что компоненты пары при освещении не расходятся на значительные расстояния, так что расстояние между ними оказывается меньше r_0 . В этом случае каждый подвижный дефект перемещается к закрепленному атому противоположного знака в своей собственной сфере.

ИПФ, ФХР, аномальная ФП и эффект памяти, обусловленные донор-донорными, донор-акцепторными парами и лимитируемыми туннельными переходами электронов между r - и s -центрами в пленках $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$, управляемым технологическими условиями осаждения и ТО, имеют прикладное значение и расширяют функциональные возможности использования пленок в различных ИК-областях.

Литература

1. Искендер-заде З. А., Садыхов О. М., Абдинов А. Ш. Температурное и ИК-гашение собственной фотопроводимости в монокристаллах InSe:Dy .// Изв. АН Азерб. ССР. Сер. физ.-мат. наук, 1983. Т. 8. № 4. С. 78—81.
2. Шейнкман М. К., Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Торчинская Т. В. Рекомбинационно-стимулированное преобразование локальных центров в монокристаллах CdS и ZnSe . В кн.: Тр. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов. — Киев, 1982. С. 676—679.
3. Зобов Е. М., Гарягдыев Г. Г., Ризаханов М. А. Новые квазилинейчатые спектры индуцированной примесной фотопроводимости в $\text{CdSe}\langle\text{Ag}\rangle$, обусловленные распределенными донор-донорными парами// ФТП. 1987. Т. 21. № 9. С. 1637—1641.
4. Доброгo В. Г. Расчет кинетики спада фотопроводимости при наличии коллективных барьеров// Там же. 1975. Т. 9. № 11. С. 2070—2083.
5. Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. — Киев: Наук. Думка, 1991. — 264 с.
6. Заманова Э. Н., Джафаров М. А. Багирова С. М. Влияние режима осаждения и термической обработки на фотоэлектрические свойства пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$: Тез. докл. IV всеююз. совещ. по химии и технологии халькогенов халькогенидов. — Караганда, 1990. С. 404.
7. Ермолович И. Б., Корсунская Н. Е., Шейнкман М. К. Люминесценция в фотохимически очувствленных и неочувствленных монокристаллах CdS // ФТП. 1967. Т. 9. № 11. С. 2893—2898.

Functionalities of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ films, deposited from a water solution, in IR region of a spectrum

A. Sh. Abdinov, M. A. Jafarov, E. F. Nasirov, G. M. Mamedov
Baku State University, Baku, Republic of Azerbaijan

In the present work the features of an impurity and induced impurity photoconductivities in IR region, and also anomalous photoconduction and photochemical reaction in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ films are considered depending on film deposition and heat treatment (HT) modes. The formation of $\text{Cd}_i\text{—Cd}_i$, $\text{Zn}_i\text{—Zn}_i$, $\text{V}_{\text{Se}}\text{—Zn}_i$ etc. associations in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ films, providing occurrence of optical active electronic states, carried in an interval of energy 0.3–0.6 eV, allows to use of these films for creation non-cooled photodetectors of IR-range. At illumination of films by $\lambda = 0.95 \mu\text{m}$ light, the anomalous photoconductivity and photomemory phenomenon were observed, connected with defects of metastable states, which concentration can be controlled by film structure, deposition and HT modes, and limits by tunnel transitions of no basic located electrons and holes between r- and s-centres. The photochemical reaction with activation energy of 0.17–0.21 eV, was observed at illumination (by $\lambda = 1.25 \mu\text{m}$ light) of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Se}$ films heart treated on air during 10–15 minutes. It represents a disintegration process of donor-acceptor pairs, consisting r-centres and Cd_i , Zn_i donors, and caused by precipitation conditions and HT.