

УДК 621.315.592

Фотопроводимость осажденных из раствора пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ в ИК-области

А. Ш. Абдилов, М. А. Джафаров, Р. Ф. Бабаева,
Э. Ф. Насиров, Г. М. Мамедов

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

Пленки $Cd_{1-x}Zn_xSe$, осажденные из раствора, отличаются высокой фото-чувствительностью в видимой и ближней ИК-областях спектра. В представленной работе приводятся результаты высокотемпературной индуцированной собственной подсветкой фотопроводимости (ИФП) пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 = x = 0,6$) в области 2,5–3 мкм. Пленки $Cd_{1-x}Zn_xSe$ получены на ситалловых подложках химическим осаждением из водного раствора, содержащего хлориды кадмия, цинка и тиомочевину. Пленки подвергали термической обработке на воздухе при температурах 400–500 °С в течение 0–30 мин. Квазилинейные спектры ИФП примыкают к зоне соответствующей примесной полосы со стороны высоких энергий. На спектре ИФП наблюдаются узкие полосы, полуширина которых равна $\Delta E = 0,03–0,04$ эВ. С ростом уровня индуцирующего фотовозбуждения наблюдается “деформация” спектра ИФП, которая проявляется в спектральном сдвиге максимума полос в области высоких энергий. Величина “фиолетового” сдвига ИФП равна $\Delta E = 0,03$ эВ, а “красного” смещения низкотемпературного края — 0,05 эВ. Величина этих эффектов определяется природой многоуровневых ассоциатов, с которыми связаны оптически активные центры прилипания электронов. Интенсивность ширины полосы ИФП с $h\nu_0 = 0,3$ эВ в низкотемпературной области слабо зависит от температуры, что свидетельствует о зонно-примесном характере ионизации соответствующих изолированных донорных центров. Изолированные доноры характеризуются уровнем $E = 0,29–0,32$ эВ и сечением захвата $S_n = (2–4) \cdot 10^{-17}$ м². Участие их названных ассоциатов обеспечивает появление системы оптически активных электронных состояний, расположенных в интервале энергий 0,3–0,6 эВ, обуславливающих высокотемпературную устойчивую фоточувствительность пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ в ИК-области. Показано, что изучаемые пленки $Cd_{1-x}Zn_xSe$ могут быть использованы в качестве простых и дешевых элементов памяти оптической записи, преобразователей информации видимый свет — ИК-излучения.

Интенсивное развитие твердотельной электроники требует проведения комплексных исследований технологических режимов и физических свойств пленочных структур [1, 2]. Эти исследования в основном направлены на

улучшение фотоэлектрических параметров, повышение эффективности и миниатюризации приборов на их основе, а также расширение их функциональной возможности. Как известно, пленки твердых растворов типа A^2B^6 пригодны для создания на их основе целого ряда приборов фотоэлектроники, в том числе фотоприемников видимого диапазона [3]. Однако возможности использования их в ИК-области до конца не раскрыты.

В представленной работе рассмотрены особенности индуцированной примесной фотопроводимости (ИФП) пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ в зависимости от технологических режимов их осаждения и термической обработки. Это важно как для уточнения механизма проявления высокотемпературной ИПФ, так и для расширения функциональных возможностей на структурном уровне.

Существенное влияние на свойства ИФП пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ оказывает выбор технологического режима их осаждения из водного раствора, оказывающего существенное влияние на их физические свойства. Выбор режима осаждения пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ заключался в подборе состава и концентрации компонентов, их мольных соотношений, температуры и времени осаждения, а также комплексообразователя [4].

Пленки $Cd_{1-x}Zn_xSe$ были получены при одновременном взаимодействии тиомочевины с солью кадмия и цинка, их состав регулировался частичным замещением солей кадмия ($CdCl_2$) солью цинка ($ZnCl_2$). Кроме того, иногда был использован комплексообразователь, от которого во многом зависят процесс образования и роста, а также структура пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$. Состав пленок контролировался рентгенофазовым, спектральным и химическим методами.

Проведены исследования вольт-амперной характеристики (ВАХ), термостимулированных токов (ТСТ), электротермостимулированных токов (ЭТСТ), спектров собственной фотопроводимости (ФП) и ИФП в интервале температур 80—400 К. ВАХ снималась в статическом и динамическом режимах.

Пленки непосредственно после осаждения обладали свойством долговременно-релаксирующей проводимости. После термической обработки (ТО) происходят существенные изменения в фотоэлектрических свойствах пленок, величина которых зависит от их состава, температуры и длительности процесса отжига.

Максимум спектра фотопроводимости пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 = x = 0,5$) в зависимости от x меняется в пределах 0,545—0,595 мкм. После ТО спектр фотопроводимости значительно расширялся, и на кривых спектрального распределения фотопроводимости появлялись новые пики в интервалах 0,55—0,64 и 0,88—1,03 мкм.

В пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0,15 = x = 0,2$), осажденных из раствора, после ТО при 500 °С в течение 15—20 мин была обнаружена ИФП, имеющая максимум в области $h\nu = 0,5$ эВ. Величина высокотемпературной ИФП линейно зависит от уровня собственного фотовозбуждения и определяется соотношением [5]

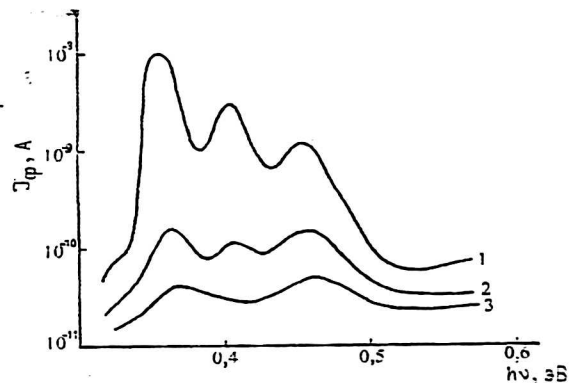
$$\Delta n = [(LS_\lambda) / V_n S_n N_{ct}] n,$$

- где S_λ — монохроматическая чувствительность материала;
 S_n — сечение захвата электронов;
 L — спектральная плотность излучения;
 V_n — тепловая скорость носителей заряда;
 N_{ct} — стационарная концентрация изолированных доноров;
 n — концентрация свободных носителей.

Зависимости интенсивности ИФП от времени и температуры отжига носят немонотонный характер, имеющий максимумы при 15–20 мин и 450–500 °С, соответственно.

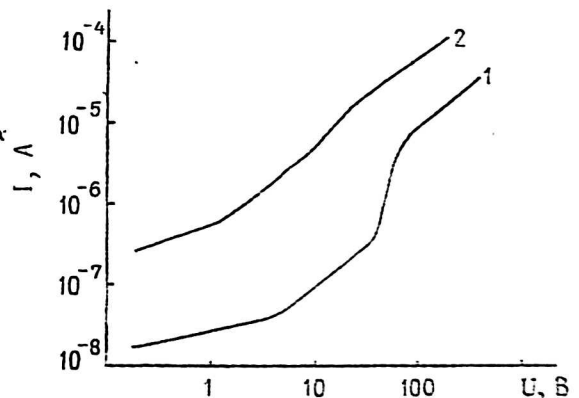
Спектры ИФП имеют квазилинейный характер, который примыкает к зоне соответствующей примесной полосы со стороны высоких энергий. На спектре ИФП (рис. 1) наблюдаются узкие полосы, полуширина которых равна $\Delta E = 0,03–0,04$ эВ. С ростом уровня собственного фотовозбуждения наблюдается “деформация” спектра ИФП, которая проявляется в спектральном сдвиге максимума полос в область высоких энергий. Величина “фиолетового” сдвига равна $\Delta E = 0,03$ эВ, а “красного” смещения низкоэнергетического края ИФП — 0,05 эВ. Величина этих эффектов определяется природой многоуровневых ассоциатов, с которыми связаны оптически активные центры прилипания электронов.

Рис. 1. Спектр примесной фотопроводимости в пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($x = 0,15$) при $V = 20$ В, L , $Лк$:
1 — 200; 2 — 100; 3 — 50



ВАХ таких пленок содержит свойственные инжекционным токам участки линейного, квадратичного и более быстрого роста тока от напряжения. Степень их проявления зависит от температуры, собственного и примесного фотовозбуждения, которые оказывают стимуляционные воздействия на прохождение токов (рис. 2).

Рис. 2. ВАХ пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ при различных температурах T , К:
1 — 77; 2 — 300



ВАХ в области протекания тока, ограниченного объемными зарядами (ТООЗ), может быть описана выражением [6]

$$J = (\epsilon\mu\alpha^2\theta\beta V^2)/L^3,$$

- где ϵ — диэлектрическая проницаемость;
 μ — подвижность носителей заряда;
 L — толщина пленки;
 V — величина приложенного поля;
 α и β — коэффициенты, учитывающие отклонение поля и концентрацию носителей заряда от средних величин, соответственно;
 θ — коэффициент, учитывающий захват инжектированных носителей на ловушках.

После заполнения ловушек ВАХ описывается выражением

$$J = (\epsilon\mu\alpha^2(V - V_{\text{пл}})/L^3.$$

Здесь $V_{\text{пл}} = (eN_t L^2)/(\epsilon\epsilon_0) = 2,6$ В — напряжение предельного заполнения ловушек; N_t — концентрация ловушек.

Квадратичная зависимость плотности тока инжекции от напряжения наблюдается лишь при условии $V \gg V_{\text{пл}}$, концентрация заполненных ловушек, рассчитанная по значению $V_{\text{пл}}$, равна $1,8 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Положение ловушек и плотности состояний на единичный интервал энергии определено из температурных зависимостей тока. Из значения плотности тока инжекции

$$J = (\epsilon\epsilon_0\mu V^2)/L^3$$

при различных температурах определены граничные значения положения уровней ловушек в запрещенной зоне 0,14—0,29 эВ.

Концентрация равновесных носителей при $T = 300$ К, рассчитанная по напряжению перехода омического участка в квадратичный $V_0 = [(ekTn_0)/\epsilon]L^2$, равна $8 \cdot 10^{13}$ см⁻³.

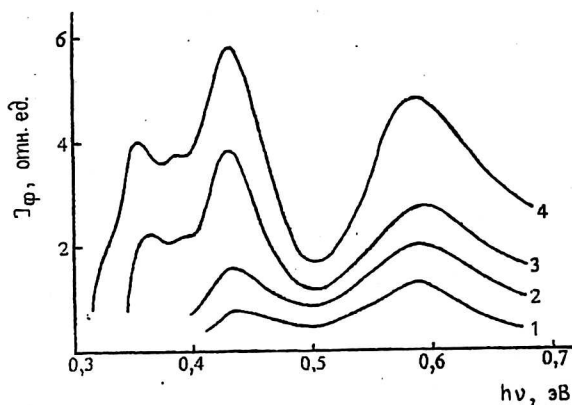
При высоких температурах ($T = 360$ К) $I \sim V^n$ с величиной $n < 2$, что объясняется существенным вкладом в проводимость равновесных носителей, которые на начальном участке кривой дают ВАХ, подчиняющуюся закону Ома. Глубина примесного уровня, проявляющегося на данном участке, равна 0,65 эВ. Концентрация центров данного уровня, полученная в соответствии с величиной тока и рассматриваемыми выше значениями подвижности, равна $1,6 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Полученные значения концентрации и положения глубоких уровней близки к величинам, рассчитанным по значениям термостимулированных токов.

С помощью инжекционных токов стало возможным достичь температурно-устойчивое состояние неравновесного очувствления пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ в ИК-области, которое по своим спектральным и кинетическим характеристикам отвечает обычной ИФП. Величина этой электроиндуцированной примесной фотопроводимости (ЭИФП) линейно зависит от уровня инжекционного тока.

Обнаружен ступенчатый сдвиг “красного” края ЭИФП в область малых энергий в зависимости от величины приложенного поля или от уровня инжекционного тока (рис. 3). Величина ϵ -сдвига может достигать значительной величины порядка 0,2 эВ; ϵ -сдвиг — результат последовательного заполнения глубоких оптически активных центров прилипания (ЦП) инжектированными носителями заряда. Наличие ϵ -сдвига — важное свидетельство принадлежности этих центров прилипания к пространственно-раздельным дефектам. Тем самым исключается возможность рассмотрения модели, в рамках которой квазилинейные спектры можно объяснить на основании их связи с внут-

рицентровыми электронными переходами на различные возбужденные состояния одного и того же центра.

Рис. 3. Спектр электроиндуцированной примесной фотопроводимости в пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($x = 0,15$) V, B: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 60; 4 — 80

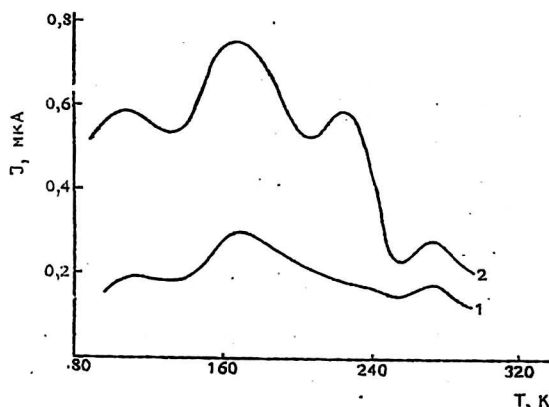


В условиях биполярной инжекции, наряду со стимулированными эффектами, наблюдаются эффекты оптического гашения инжекционного тока, которые как по величине, так и по спектральному распределению соответствуют первым. Взаимосвязанный характер процессов стимуляции и гашения тока в условиях биполярной инжекции позволяет судить о структуре центров как об образованиях, включающих в себя как доноры, так и акцепторы.

Спектры ТСП в пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$, имеющих ИФП, характеризуются сложной структурой, обусловленной многоуровневыми ЦП. Отдельные полосы интегральных спектров плохо разрешаются. Выделение спектральных полос отдельных уровней и анализ всего спектра ТСП требуют использования дополнительной методики. В то же время инжекционные термоактивационные спектры ЭТСП весьма наглядны, что позволяет без дополнительных усилий судить об энергетическом спектре уровней ЦП.

На рис. 4 приведены кривые зависимостей ТСП и ЭТСП. Одновременно в процессе измерения этих спектров обнаружен эффект сдвига низкотемпературного края спектра ЭТСП в области низких температур с ростом уровня инжекционного тока, что связано с последовательным заполнением ЦП электронами, начиная с наиболее глубоких. При высоком уровне инжекционного тока спектр ЭТСП приобретает особенности спектра ТСП.

Рис. 4. Зависимости термостимулированной (1) и электростимулированной (2) проводимостей в пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($x = 0,15$)



Сечения захвата электронов этими центрами малы и возрастают с ростом глубины соответствующих уровней в широком интервале значений $S_n = 10^{-24} \div 10^{-22} \text{ м}^2$. По-видимому, эти медленные центры прилипания электронов свя-

заны с вакансионно-примесной природой типа $V_{Cd}-Cd_i$. Генерация их в пленках $Cd_{1-x}Zn_xSe$ приводит к характерному квазидискретному распределению.

Переходя к обсуждению полученных экспериментальных результатов, прежде всего следует отметить, что исчерпывающая интерпретация их невозможна. Это связано с тем, что в изучаемых материалах при ТО одновременно протекают несколько конкурирующих процессов: испарение, генерация и преобразование собственных дефектов и т. п., кинетика каждого из которых имеет сложный характер [7]. Наблюдаемые зависимости в фотоэлектрических свойствах свидетельствуют об изменении, в результате отжига пленок, концентрации дефектов донорной и (или) акцепторной природы.

Квазилинейные спектры ИФП связаны с междоузельными донорами Cd_i и Zn_i , которые способны участвовать в образовании простейших ассоциатов донорно-донорных пар, распределенных по межатомному расстоянию. Селективность ИФП — это результат реализации процессов термооптической ионизации донорно-донорных пар. В соответствии с этим объясняется и активационный характер температурной зависимости величины ИФП в области узких полос. Глубина возбужденных состояний донорно-донорных пар возрастает по мере роста глубины уровня в интервале энергий 0,02—0,03 эВ. В то же время интенсивность широкой полосы ИФП $h\nu_0 = 0,3$ эВ в низкотемпературной области слабо зависит от температуры, о чем свидетельствует зонно-примесный характер ионизации соответствующих ионизированных донорных центров. Изолированные доноры характеризуются уровнем $E_c = 0,29-0,32$ эВ и сечением захвата $S_n = (2-4) \cdot 10^{-17}$ м². Участие их в названных ассоциатах обеспечивает появление системы оптически активных электронных состояний, разнесенных в интервале энергий 0,3—0,6 эВ, обуславливает высокотемпературную устойчивую ИФП и позволяет использовать пленки $Cd_{1-x}Zn_xSe$ для создания на их основе неохлаждаемых фотоприемников ИК-диапазона.

Л и т е р а т у р а

1. Берченко Н. Н., Кревс В. Е. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. — М., 1982. — 208 с.
2. Фотоприемники видимого и ИК-диапазонов. — М.: Радио и связь, 1985. — 328 с.
3. Городецкий И. Я., Ермолович И. Б., Полицкий Г. Н. Энергетический спектр локальных центров в монокристаллах $Zn_xCd_{1-x}Se$ //ФТП. 1987. Т. 21. № 1. С. 63—67.
4. Джафаров М. А. Способ получения фоточувствительного слоя: А. с. 1632307, 1990.
5. Зобов Е. М., Гарягдыев Г. Г., Ризаханов М. А. Новые квазилинейчатые спектры индуцированной примесной фотопроводимости в $CdSe<Ag>$, обусловленные распределенными донорно-донорными парами//ФТП. 1987. Т. 21. № 9. С. 1637—1641.
6. Лалперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. — М.: Мир, 1973. — 416 с.
7. Джафаров М. А. Фотоэлектрические свойства пленок $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 = x = 0,6$), осажденных из водного раствора//Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 11. С. 1307—1312.

Photoconductivity of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ films in IR region deposited from solution

A. Sh. Abdinov, M. A. Jafarov, R. F. Babayeva,
E. F. Nasirov, H. M. Mamedov
Baku State University, Azerbaijan

The $Cd_{1-x}Zn_xSe$ films, deposited from solution, differ by high photosensitivity in visible and near IR region of spectrum. In present paper are called the results of induced impurity photoconductivity (IIP) of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 \leq x \leq 0,5$) films in region of $2,5-3,0 \mu m$. The $Cd_{1-x}Zn_xSe$ films are obtained on glass-ceramic substrates by chemical deposition from aqueous solution, containing cadmium and zinc salts, and thiourea. The films are subjected to heat-treatment in air at temperatures $400-500 \text{ }^\circ C$ for $0-30$ min. A quasi-linear spectrum of IIP adjoins to band according to impurity band from the side of high energy. At the spectrum of IIP have been observed narrow bands, the half-wide is $0,03-0,04 \text{ eV}$. With increasing the levels of primary photoexcitation the "deformation" of IIP spectrum to region of high energy, which appears in bands spectrum maximum. The value of "violet" shear is equal to $\Delta E = 0,05 \text{ eV}$. The values of these phenomena are determined by nature of multilevels associate, which are related to the optical activated sticking centers of electrons. At the same time the intensity of wide IIP band ($h\nu_0 = 0,3 \text{ eV}$), in a low-temperature region) weak dependences on temperature, on which testily band-impurity character of ionization of according ionized donor centers. The isolated donors characterized by level of $E_c = 0,29-0,32 \text{ eV}$ and cross-section of capture ($S_n = (2-4) \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$). Their participation in called associates provides appearance of systems of optical active electron states, entered in energy range of $0,3-0,6 \text{ eV}$, having conditioned by high-temperature stable photosensitivity of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ films in IR-region. It is shown that, the studied $Cd_{1-x}Zn_xSe$ films could be in use as a ordinary and cheap elements of memory of optical records, transformers of visible light to IR radiation.