

УДК 621.315.592

Фотоприемники ИК-излучения на основе пленок $CdS_{1-x}Se_x$, осажденных из раствора

А. Ш. Абдинов, М. А. Джафаров, Н. М. Мехтиева,
Г. М. Мамедов, Э. Ф. Насиров

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

Интенсивное развитие твердотельной электроники стимулирует исследование физических свойств сложных полупроводников с различной степенью дефектности. Пленки $CdS_{1-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 0,4$), осажденные из раствора, отличаются простотой технологии, высокой воспроизводимостью и разнообразием фотоэлектрических свойств. Работа посвящена изучению электроиндуцированной примесной фотопроводимости (ЭИПФ) пленок $CdS_{1-x}Se_x$ в инфракрасном диапазоне (2–6 мкм) длин волн при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ позволял определить состав и судить о гомогенности этих пленок. Пленки имели гексагональную структуру и их подвергали термической обработке на воздухе при температуре 500 К в течение 30 мин. ВАХ таких пленок содержит показатели, свойственные инжекционным токам с участками 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. С помощью инжекционных токов стало возможным достичь температурно-устойчивое неравновесное очувствление пленок $CdS_{1-x}Se_x$, которые по своим спектральным и кинетическим характеристикам соответствуют обычной индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ). Величина ЭИПФ линейно зависит от уровня инжекционного тока. Обнаружен ступенчатый сдвиг-ε красного края ЭИПФ в области малых энергий в зависимости от величины приложенного поля или от уровня инжекционного тока. ε-сдвиг ЭИПФ — результат последовательного заполнения глубоких оптически активных центров прилипания (ЦП) инжектированных носителей заряда. Наличие ε-сдвига — важное свидетельство принадлежности этих центров прилипания к пространственно-раздельным дефектам, контролирующимся технологическим режимом осаждения и термической обработки пленок. Пленки $CdS_{1-x}Se_x$ могут быть использованы в качестве базовых элементов фотоприемников в первом “окне прозрачности” атмосферы.

Пленки твердых растворов $CdS_{1-x}Se_x$, полученные методом химического осаждения из водного раствора, в последние годы привлекают внимание физиков и инженеров различных стран мира из-за простоты технологии изготовления, высокой воспроизводимости и модификации физических свойств. Проводимые до настоящего времени исследования показали, что можно реализовать высокую чувствительность этих материалов в широком спектральном диапазоне (0,4–1,2 мкм) длин волн [1, 2]. Однако еще не до конца изучены многие особенности физических процессов, определяющих их высокую чувствительность в ближней ИК-области.

Цель исследований в данной работе — установление закономерностей и индивидуальных черт рекомбинационных и электронно-молекулярных процессов, обуславливающих высокую чувствительность в ИК-диапазоне, в зависимости от состава и режима термической обработки (ТО).

Эксперимент

Пленки $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ толщиной 8–10 мкм осаждены на ситалловых подложках из водного раствора, содержащего тиомочевину, соли кадмия и цинка по методике, описанной в работе [3]. Состав их изменялся в пределах $0,2 \leq x \leq 0,3$ путем частичного замещения тиомочевины и контролировался химическим, спектральным и рентгенофазовым анализами. Часть полученных пленок подвергнута ТО на открытом воздухе при температурах 400–500 °С в течение 0–30 мин.

Исследованы температурные зависимости темновой, световой и остаточной проводимостей (ОП), а также спектр, кинетика, люкс-амперная характеристика (ЛАХ) и оптическое гашение собственной фотопроводимости (ФП) и термостимулированная проводимость (ТСП). Измерения проводились на комплексно-вычислительной спектральной установке КСВУ-12 в широком диапазоне длины волны ($\lambda = 0,30\text{--}3,00$ мкм), температуры (80–400 К), интенсивности света (вплоть до 200 лк). Пленки $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ имеют *n*-тип проводимости по знаку термоЭДС. Темновая проводимость пленок в зависимости от x составляла $10^{-4}\text{--}10^{-5}$ Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а отношение фототока к темновому достигало до $10^2\text{--}10^3$. Концентрация носителей заряда, определенная по коэффициенту Холла, составляла $(3\text{--}5)\cdot 10^{14}$ см $^{-3}$ для пленок с $x = 0$ и 10^{16} см $^{-3}$ — для пленок с $x = 0,3$ [2]. Пленки непосредственно после осаждения обладали свойством долговременно-релаксирующей проводимости. После ТО происходят существенные изменения в их фотоэлектрических свойствах (ФЭ), величина которых зависит от состава пленки и длительности (τ_0) процесса отжига (рис. 1). Зависимость значения проводимости от τ_0 носит немонотонный характер. С ростом τ сначала (при малых τ_0) темновая проводимость пленок увеличивается и достигает максимального значения, величина которого более чем на три порядка превосходит исходное значение (σ_0 , имеющего место в нетермообработанных образцах), а далее (при $\tau \geq 15$ мин) значение резко уменьшается. С повышением температуры отжига и с увеличением x экстремум зависимости $\sigma_0(\tau_0)$ смещается в сторону меньших τ_0 (см. рис. 1, кривые 2 и 3).

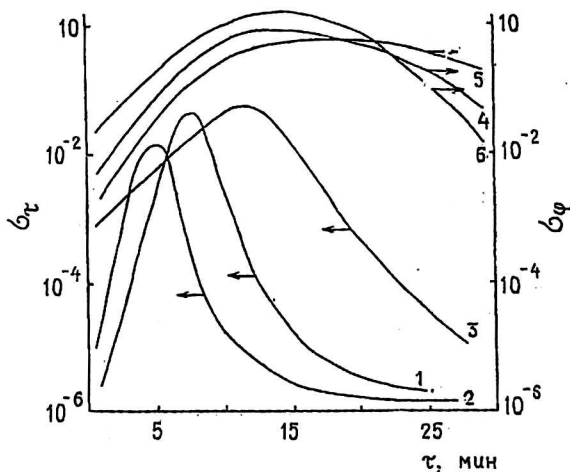


Рис. 1. Зависимость темновой (кривые 1, 2, 3) и световой (кривые 4, 5, 6) фотопроводимости пленок $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ от времени термообработки при температуре 450 °С

Максимум спектра фотопроводимости пленок $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с $0 \leq x \leq 0,4$ в зависимости от x меняется в пределах 0,495–0,560 мкм (рис. 2, кривые 1–3).

После ТО спектр ФП значительно расширяется и на кривых спектрального распределения фотопроводимости появляются новые пики в области 0,58—0,70 мкм и 0,90—1,13 мкм. С увеличением времени отжига в интервале $4 \leq \tau \leq 15$ мин амплитуда основного максимума начинает падать (см. рис. 2, кривые 5 и 6). После ТО на воздухе (рис. 3) при температуре 500 °С некоторое время (в течение 5—10 мин) пленки с составом $0,1 \leq x \leq 0,2$ в широком спектральном диапазоне проявляют высокую фоточувствительность ($R_T/R_C = 10^4-10^5$).

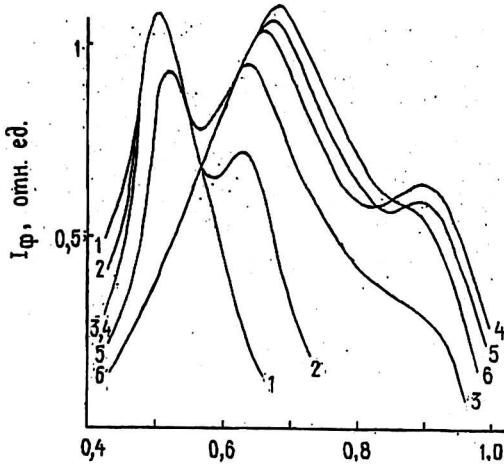


Рис. 2. Зависимость спектра фотопроводимости пленок $CdS_{1-x}Se_x$ ($x = 0, 1$) от времени термообработки

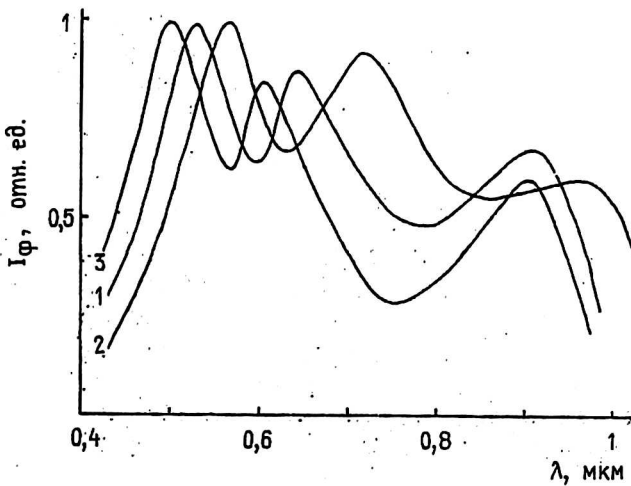


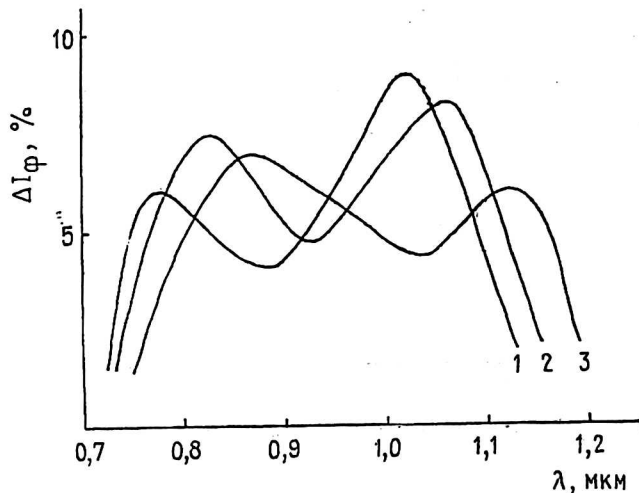
Рис. 3. Спектры фотопроводимости пленок $CdS_{1-x}Se_x$:
1 — $x = 0,1$;
2 — $x = 0,2$; 3 — $x = 0,4$

Фоточувствительность в ближней ИК-области сравнима с собственной фотопроводимостью и отличается только тем, что с увеличением температуры от азотной до комнатной она остается практически постоянной. При низких температурах пленки обладают сложным спектром примесного фотоэффекта — наблюдается суперпозиция нескольких полос с максимумами 0,60; 0,64 и 0,69 мкм (для состава с $x = 0,2$), которые связаны с примесными и дефектными центрами. Энергетические положения фотоактивных уровней (примесных и дефектных) определялись по спектрам примесной ФП в сопоставлении с расчетными данными для глубоких компенсированных уровней со спектральной зависимостью сечения фотоионизации в s -зоне $S_n(h\nu)$ и ν -зоне $S_p(h\nu)$ [4].

Спектр оптического гашения фототока (ОГФ) в фоточувствительных образцах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ после ТО в течение 5–10 мин при комнатной температуре состоит из двух полос с максимумами при $\lambda_1 = 0,80\text{--}0,85$ мкм и $\lambda_2 = 1,3\text{--}1,4$ мкм (рис. 4, кривая 1). При понижении температуры вторая полоса ОГФ исчезает и происходит смещение коротковолнового края первой полосы в сторону больших энергий ($\lambda = 1,15$ мкм) (см. рис. 3, кривая 2). Нарастание гашения происходит по двум экспонентам с характеристическими временами τ_1 и τ_2 , а восстановление равновесия — τ_3 (см. рис. 3), существенно зависящими от режима ТО.

Рис. 4. Спектр ИК-гашения ФП пленок

$\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$:
1 — $x = 0,1$; 2 — $x = 0,2$;
3 — $x = 0,4$



Обсуждение результатов

Переходя к обсуждению полученных экспериментальных результатов, прежде всего следует отметить, что точная интерпретация их невозможна. Это усложняется тем, что в изучаемых материалах при рассмотренных условиях одновременно протекает несколько конкурирующих процессов (испарение, генерация и преобразование собственных дефектов), кинетика каждого из которых имеет сложный характер [5]. Наблюдаемые зависимости в фотоэлектрических свойствах свидетельствуют об изменении в результате отжига пленок концентрации дефектов донорной и (или) акцепторной природы. Уменьшение фоточувствительности пленок при малых τ_0 свидетельствует о возрастании концентрации центров быстрой рекомбинации (S -центров), т. е. происходит увеличение выхода рекомбинационного потока ϵ_s , а следовательно, и уменьшение времени жизни электронов.

Измерения ЛАХ изучаемых образцов показали, что при малых значениях τ_0 происходит уменьшение темновой концентрации дырок на центрах медленной рекомбинации (r -центрах), которое обусловлено либо возрастанием концентрации компенсирующих мелких доноров, либо уменьшением концентрации r -центров. Одновременное возрастание концентрации мелких донорных центров, обуславливающих рост темновой проводимости и центров быстрой рекомбинации, вызывающих уменьшение фоточувствительности, позволяет предположить, что S -центры являются комплексами, состоящими из мелких доноров. Изменения, наблюдаемые при $\tau_0 \geq 5$ мин, можно объяснить испарением пленок, при котором на их поверхности образуются анионные и катионные вакансии, диффундирующие в объем. В связи с тем, что на начальных этапах отжига происходит преимущественное испарение металла,

приповерхностная область в основном обогащается вакансиями кадмия и серы, играющими роль центров медленной рекомбинации. Их диффузия в объем приводит к возрастанию фоточувствительности и уменьшению темно-водной проводимости. При этом происходит образование комплексов вакансий кадмия, цинка и серы, которые являются r -центрами рекомбинации.

Уменьшение ФП при $\tau_0 \geq 15$ мин объясняется с помощью единого электронно-молекулярного механизма, учитывающего исходное состояние поверхности пленок и происходящие при хемосорбции локальные и коллективные явления. При начальном этапе отжига на воздухе увеличение поверхностного потенциального барьера в результате хемосорбции приводит к очувствлению пленок в результате канала медленной рекомбинации. Если же r -центры уже контролируют рекомбинацию, то увеличение их заселенности дырками в результате хемосорбции приводит к уменьшению времени жизни фотодырок, т. е. к уменьшению ФП, при этом с увеличением содержания цинка в пленках влияние кислорода оказывается меньше.

Основные особенности процесса ОГФ определяются энергетической структурой r -центров, в которой существует возбужденное состояние для дырок: перевод дырок при поглощении фотона из основного состояния в возбужденное и последующее термическое довозбуждение в ν -зону приводят к появлению длинноволнового максимума ОГФ [4]. Коротковолнового максимум ОГФ обусловлен оптическим переводом дырок непосредственно в ν -зону.

Проведенные опыты не выявили различий в кинетике восстановления фототока при освещении импульсами света с длинами волн, соответствующими обоим максимумам гашения и, таким образом, свидетельствовали о связи обоих максимумов с одним типом центров рекомбинации. Кривая восстановления фототока характеризуется лишь временем того центра рекомбинации, на который примесный свет переводит электроны из ν -зоны.

Выводы

Результаты показывают, что регулированием ионного состава и режима ТО можно целенаправленно управлять свойствами пленок $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с составом $0 \leq x \leq 0,4$, достичь необходимой степени компенсации связанных с собственными дефектами и неконтролируемыми примесями рекомбинационных уровней и ловушек в материале: по основным фотоэлектрическим свойствам и параметрам пленки $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ осажденные из раствора с $0 \leq x \leq 0,4$ не уступают таким модельным кристаллам, как CdS и CdSe .

Рекомбинационные схемы и электронные переходы в пленках $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ и в кристаллах A^2B^6 идентичны; не только химический состав, но и степень кристалличности не являются определяющими, а различие связано с природой и концентрационным распределением центров прилипания и рекомбинации.

Литература

1. Заманова Э. Н., Джафаров М. А., Асадов Ю. Г.: А. с. 1393244.
2. Guseinov E. K., Jafarov M. A.//Turkish journal of physics. 1994. V. 8. № 10. P. 1091—1095.
3. Заманова Э. Н., Джафаров М. А., Раев С. Г.: А. с. 1632307.
4. Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейкман М. К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. — Киев, 1981. — 264 с.
5. Бурлак А. В., Игнатов А. В., Сердюк В. В. Изохронный отжиг собственных дефектов в сульфиде кадмия//ФТП. 1986. Т. 20. №. 9. С. 1713—1716.

Photodetectors of IR radiation on the base of $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ films, deposited from solution

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

In this work the results on the investigation of the photosensitivity near the IR region, of $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0,4$) films $8 \div 9 \mu\text{m}$ thick prepared on glass-ceramic substrates by precipitation from aqueous solutions are presented. The temperature dependence of dark and light conductivity, spectrum and optical quenching of primary and impurity photoconductivity are investigated. The obtained results show that when controlling ionic composition and heat-treatment (HT) conditions, one can purposely control the properties of $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0,4$) films, achieve the appropriate degree of compensation of different recombination levels and traps attributed to intrinsic defects or impurities, which result in high level of photoelectrical parameters near the IR region. Just after deposition the photoconductivity spectrum maximum of $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0,4$) films is observed at $\lambda_1 = 0,495 \div 0,545 \mu\text{m}$ versus the film composition. Subsequent to HT, the photoconductivity spectrum considerably widens and appears the impurity maximums at $\lambda_2 = 0,58 \div 0,69 \mu\text{m}$ and $\lambda_3 = 0,95 \div 1,05 \mu\text{m}$. At $\lambda = 0,88 \div 1,56 \mu\text{m}$ wavelength region, the primary photocurrent optical quenching (POQ) of the films takes place. The POQ spectrum in photosensitive $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ films consists band with the maximum at $\lambda_{\text{max}} = 1,28 \div 1,38 \mu\text{m}$, versus the film composition and HT conditions. At optimum conditions, the degree of quenching attains to 12 %. The quenching of the primary photoconductivity by infrared light, leads to the occupation of the r-centers by holes.