

УДК 621.315.592

Продольные фотоприемники на основе CdSe:Cu, осажденные из раствора

М. А. Джафаров

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

Фотоприемники продольного типа изготовлены на основе тонких слоев CdSe:Cu, полученных методом химического осаждения из раствора. В качестве первого электрода на стеклянные подложки предварительно нанесено сплошным слоем In_2O_3 . Для активации образцов в раствор добавили CuCl , и проводили отжиг в шихте CuCl при температуре 350—400 °С в течение 5—30 мин. Проведены исследования темновой и световой проводимостей, спектр и кинетика фотопроводимости CdSe. Анализ вольт-амперной характеристики (ВАХ) структуры In_2O_3 -CdSe был проведен на обобщенной аппроксимированной теории инжекционно-контактных явлений в полупроводниках. Определены объемная n_0 и приконтактная n_k концентрации носителей заряда, концентрация центров рекомбинации N_{np} и прилипания, край поглощения и коэффициент пропускания, область и максимум спектральной зависимости фототока, время

жизни неравновесных и неосновных носителей заряда. Темновая ВАХ структуры $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdSe:Cu}$ сублинейна, а световая ВАХ — сверхлинейна, что и обуславливает стимуляцию чувствительности при увеличении напряжения. Исследованы спектр поглощения и фотопроводимости отожженных образцов CdSe и легированных медью CdSe:Cu . Установлено, что доминирующую роль в формировании оптических спектров играют состояние поверхности и наличие фазового перехода в них. Для отожженных образцов край поглощения соответствует кубической модификации, и в области прозрачности наблюдается широкая размытая полоса, которая накладывается на край собственного поглощения монокристаллического CdSe . Пленки CdSe:Cu , полученные методом химического осаждения, отличаются высокой воспроизводимостью, фоточувствительностью с $\lambda_{\text{max}} = 0,6$ мкм и электрической прочностью (10^6 В/см), обладают высоким сопротивлением $\rho \sim 10^9\text{--}10^{10}$ мкм, оптической прозрачностью $> 60\%$, являющимися важными факторами для создания преобразователей ИК-изображения.

Продольные фотоприемники, в которых вектор напряженности электрического поля направлен вдоль светового потока, используются в различных приборах оптоэлектроники, например в полупроводниковых преобразователях ИК-изображения, в качестве датчиков азимутального смещения источника света и других в позиционно-чувствительных приборах. Однако широкому применению таких устройств препятствуют трудности технологической реализации фотоприемников, связанные с недостаточным экранированием объемом полупроводника и несовершенствованной структурой поликристаллических пленок. Остается также открытым вопрос об улучшении качества слоев, увеличении темнового сопротивления, электрической прочности, фоточувствительности и оптической прозрачности материала. Полупроводниковые слои как составная часть преобразователей ИК-изображения (например, металл — полупроводник — жидкий кристалл) должны иметь большое темновое сопротивление, высокую чувствительность, оптическую прозрачность и однородность по всей поверхности пленок. Пленки, полученные методом термического испарения, обладают приемлемым темновым сопротивлением ($\rho = 10^8$ Ом) только при толщинах ≥ 20 мкм, требуют многократных напылений и больших материальных затрат.

Фотоприемники продольного типа, рассматриваемые в данной работе, изготовлены на основе тонких слоев CdSe , полученных методом химического осаждения из водного раствора. В качестве первого электрода на стеклянные подложки были предварительно нанесены сплошным слоем пленки In_2O_3 ($R \sim 30$ Ом).

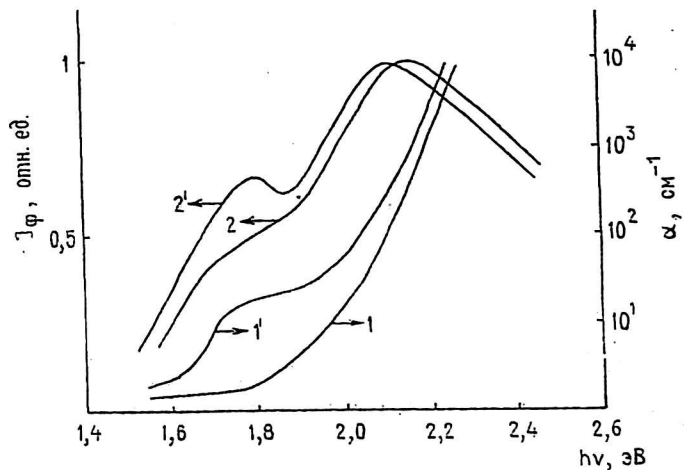
Перед осаждением подложки предварительно прогревались и освобождались от поверхностных загрязнений методом ионной очистки. В качестве исходных компонентов использовались соли кадмия, цинка и тиомочевина высокой чистоты (99,99 %). Для активации полученных пленок применялось термическое напыление меди с последующим отжигом в вакууме при температуре 350—400 °С в течение 5—30 мин. Толщина пленок определена по емкостным измерениям и составляет 0,3—1,5 мкм.

Проведены исследования фото- и темновой проводимостей, спектра и кинетики фотопроводимостей, края поглощения и оптической прозрачности пленок CdSe . Исследование ВАХ полученных структур $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdSe-In}$ проводилось на основе обобщенной аппроксимативной теории инжекционно-контактных явлений в полупроводниках, что позволило определить не только

механизм токопрохождения, но и параметры фоточувствительного материала и проследить за их изменением в зависимости от технологических условий.

Пленки при малых толщинах представляют собой сплошные покрытия, которые с увеличением толщины превращаются в достаточно совершенные по структуре поликристаллические слои. Темновая проводимость пленок CdSe:Cu толщиной 0,5–2 мкм составляет 10^{-7} – 10^{-6} Ом $^{-1}$.см $^{-1}$. С увеличением дозы меди и продолжительности отжига край поглощения смещается в длинноволновую сторону, а в области оптической прозрачности пленок наблюдается широкая размытая полоса, которая накладывается на край собственного поглощения (рис. 1, кривая 1). Исследования показали, что важную роль в формировании оптических спектров пленок играют состояние ее поверхности и наличие фазового перехода от гексагональной модификации к кубической. Уменьшение размера микрокристаллов сопровождается изменением структуры их кристаллической решетки. Коэффициент пропускания в области прозрачности составляет ≥ 60 %. Для исследуемых образцов характерен стимуляционный характер увеличения кратности $K_{\max} = 10^3$ отношения фототока к темновому, обусловленный ограниченной контактной эмиссией в темноте. Максимум спектральной зависимости фототока также смещен в длинноволновую сторону и приходится на $\lambda_{\max} = 0,62$ мкм. Коротковолновой край менее размыт в отличие длинноволнового, который простирается до 0,9 мкм. С увеличением концентрации меди максимум спектральной чувствительности смещается в сторону длинных волн (0,60–0,64 мкм), а чувствительность в длинноволновой части увеличивается (см. рис. 1, кривая 2). Время нарастания и спада при возбуждении П-импульсами света с освещенностью 200 Лк составляют $2,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,5 \cdot 10^{-2}$ с, соответственно. Время жизни неосновных носителей в данном случае (10^{-6} с) является типичным для CdSe, причем наблюдается четкая корреляция между временем релаксации, и уменьшается с ростом длительности отжига, временем жизни дырок.

Рис. 1. Спектр поглощения (1, 1') и фотопроводимости (2, 2') пленок CdSe (1, 2) и CdSe:Cu (1', 2')



Был проведен расчет приконтактной концентрации электронов для обоих контактов:

$$n_k = N_c \exp\left(-\frac{\chi - \phi}{kT}\right),$$

где ϕ — работа выхода металла;
 χ — электронное сродство полупроводника;
 N_c — плотность состояний в зоне проводимости.

Результаты расчетов показывают, что контакт $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdSe}$ близок к нейтральному ($n_k/n_0 = 1,5\text{--}5,0$) в темноте и при освещении, тогда как контакт In-CdSe нейтральный на свету ($n_k/n_0 = 2\text{--}3$) становится сильноинжектирующим в темноте ($n_k/n_0 = 20\text{--}25$).

Ширина контактного зазора для контакта In_2O_3 составляет:

$$d_k = \left[(\varepsilon kT) / 2\pi e^2 n_k \right]^{1/2} = (2 \div 3) \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

Значение эффективного коэффициента прозрачности контактного зазора соответствует скорости поверхностной рекомбинации $\sim 2 \cdot 10^3$ см/с и равен [1]:

$$D_k = \exp \left[- \left(32 m^* V_0 \right)^{1/2} / \hbar \right] \pi d_k = (4 \div 6) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с},$$

где $m^* = 0,24 m_0$ — эффективная масса электронов;

V_0 — равновесное значение потенциальной энергии приконтактного барьера.

Типичные ВАХ исследуемых структур приведены на рис. 2. Видно, что в то время как темновая ВАХ сублинейна (см. рис. 2, кривая 1), световая ВАХ — сверхлинейна (см. рис. 2, кривая 2). Это приводит к возрастанию отношения фототока к темновому с увеличением напряжения. В зависимости от напряжения U на ВАХ в двойном логарифмическом масштабе (степень ВАХ: $\alpha = d \lg I / d \lg U$) наблюдается минимум степени $\alpha_{\min} < 1$ (рис. 3, кривая 2), характерный для режима постоянного поля на межконтактной длине, и максимум $\alpha_{\max} > 1$ (см. рис. 3, кривая 1), характерный для режима токов, ограниченных эмиссией из контакта. При малых напряжениях ВАХ линейна $I = e n \mu E$, что объясняется током равновесных носителей, а при больших — определяется закономерностями протекания токов, ограниченных объемным зарядом: $I \sim V^2/L^3$. Напряжение перехода от закона Ома к режиму ТООЗ определялось формулой $V = (ekTn_0L^2)/\varepsilon$, откуда вычислена концентрация равновесных носителей заряда $n_0 = (5\div 7) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Пленки выдерживают электрические поля до 10^6 В/см.

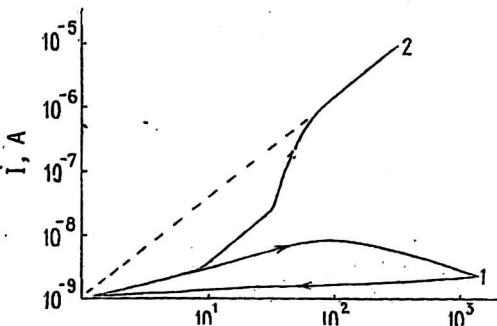


Рис. 2. Темновая (1) и световая (2) ВАХ структур $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdSe}$

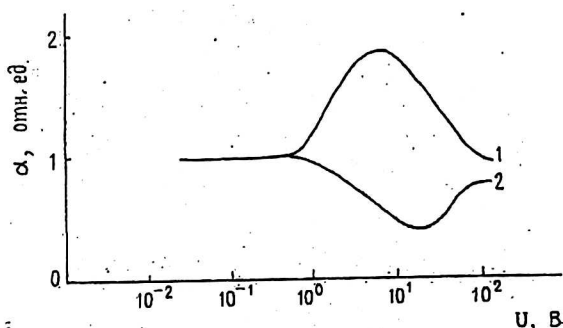
Световые ВАХ расположены выше линии предельного безловушечного монополярного тока в данной структуре, что подтверждает наличие биполярной проводимости. Концентрация уровней рекомбинации рассчитывалась в предположении одноступенчатого кулоновского захвата носителей тока на эти центры [2]:

$$N_{\text{рек}} = 2 D_k / d_k S_m = 10^{12} \text{ см}^{-3},$$

где S_m — сечение захвата в приближении кулоновского захвата.

Рассчитан верхний предел концентрации уровней прилипания $N_{ур} = 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, когда ток достигал значения, соответствующего безловушечному механизму. Однако такие низкие концентрации не говорят о высокой стехиометрии пленок, скорее следует полагать, что указанные значения получаются вследствие точной компенсации глубоких ловушек мелкими донорами.

Рис. 3. Зависимость показателя ВАХ от напряжения в темноте (1) и на свету (2)



Таким образом, пленки CdSe:Cu, полученные методом магнетронного распыления, отличаются высокой воспроизводимостью, электрической прочностью и пригодны в качестве полупроводниковых преобразователей ИК-изображения.

Литература

1. Свечников С. В., Смовз А. К. Фотопотенциометры и функциональные фоторезисторы. — М.: Сов. радио, 1978. С. 184.
2. Джафаров М. А. Фотоэлектрические свойства пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, осажденных из раствора//Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 10. С. 1—6.
3. Заманова Э. К., Джафаров М. А.: А. с. 1393274, 1978.
4. Зюганов А. Н., Свечников С. В. Инжекционные контактные явления в полупроводниках. — Киев: Наук. думка, 1981. С. 256.
5. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. — М.: Мир, 1973. С. 280.
6. Сметенко П. С., Шульга В. Г. Полупроводники. Техника материалов. — Киев: Наук. думка, 1979. С. 54.

Photoreceivers of IR radiation on the basis of CdSe:Cu films, deposited from solutions

M. A. Jafarov

Baku State University, Baku, Azerbaijan

The longitudinal photodetectors are widely used in different devices of optoelectronics as the detectors of azimuth shift of the light source, semiconductive layers of the IR-image converters and other position-sensitive devices. The longitudinal type photodetectors considered in the present work are prepared on a base of CdSe:Cu thin layers obtained by the chemical deposition from aqueous solutions. As the first electrode, the In_2O_3 layer was preliminarily deposited onto glass substrates. For activation of samples the CuCl added to solution and annealed in CuCl furnace at temperatures of 350—450 °C for 5—30 min. Investigation of dark and light conductivity, the spectrum and kinetics of photoconductivity of CdSe films have been carried out. The studies of the current-voltage characteristics of In_2O_3 -

CdSe:Cu have been performed based on the generalized approximate theory of injection contact phenomena in semiconductors. The volume (n_0) and precontact (n_c) charge carrier concentration, recombination (N_{rec}) and trapping (N_{cn}) center concentration, the absorption edge and the transmission coefficient, the region and minority carriers have been determined. The dark I - U characteristics is sublinear, while the light I - U characteristics is superlinear that causes the stimulation of sensitivity at elevated voltaged. The absorption spectrum and the PC spectrum of the *CdSe* annealed samples and also of *Cu*-doped samples, *CdSe:Cu* have been investigated. The existence of surface condition and the presence phase transition play an dominated role in the formation of optical spectra. The absorption edge for the annealed samples corresponds to cubic modification and in the transmission range a wide diffuse band imposed on the fundamental edge of a single crystalline *CdSe* is observed. The *CdSe:Cu* films obtained by chemical deposition method are characrized by high reproducibility, sensitivity in the wavelenght region of $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$, electric strength (10^6 V/cm), high-resistivity ($\rho \sim 10^9 - 10^{10} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$), optical transmission (more than 60 %), appearing essential factor for the creation of IR-image converters.