

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
CdSe_{1-x}Te_x ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА****М.А.ДЖАФАРОВ, С.А.МАМЕДОВА, Э.Ф.НАСИРОВ**
Бакинский Государственный Университет

Исследованы процессы фотохимической перестройки глубоких уровней фотоактивных центров, полученных методом химического осаждения пленках CdSe_{1-x}Te_x (0 < x < 0.5) толщиной 0,6 ÷ 1,2 мкм. Исследованы механизмы возникновения центров фоточувствительности, а также природу ассоциации и диссоциации дефектов в пленках CdSe_{1-x}Te_x ответственных за релаксационные процессы. Изучен механизм релаксационных процессов и определены особенности, образовавшихся при термической обработке, сложных рекомбинационных центров.

Введение

Интенсивное развитие твердотельной электроники требует проведения комплексных исследований технологических режимов и физических свойств пленочных структур. Эти исследования в основном направлены на улучшение фотоэлектрических параметров, повышение эффективности и миниатюризации приборов на их основе. Соединения типа A²B²C⁶ являются перспективными материалами, обладающими уникальными физическими параметрами для использования их твердотельной электроники, так как позволяют варьировать физическими свойствами с составом и получать материалы с управляемыми, заранее заданными свойствами [1, 2]. Хотя к настоящему времени существуют информации о возникновении глубоких фотоактивных центров за счет ФХР, осуществленной при термической и лазерной обработках [3, 4]. Представленная работа посвящена исследованию природы возникновения глубоких фоточувствительных центров, образовавшихся после термической обработки (ТО) и механизму релаксационных процессов в пленках, осажденных из раствора. Перспективность метода осаждения из водного раствора заключается в простоте получения различных полупроводниковых материалов, смешанных слоев на их основе, введения активных примесей и создания тонкопленочных гетероструктур и сэндвич-структур в одном технологическом режиме при одновременном формировании электрических подводящих контактов в едином технологическом цикле. Этот метод позволяет реализовать серийный и экономически производственный процесс осаждения пленок сульфидов и селенидов различных металлов с уникальными свойствами и дает возможность значительно расширить диапазон применения полезных свойств этих материалов.

Экспериментальная часть

Изучаемые пленки $CdSe_{1-x}Te_x$ толщиной $0.6 \div 1.2$ мкм получались путем электрохимического осаждения на стеклянных подложках, которые играли роль катода. С целью удаления поверхностных дефектов, перед погружением в химический раствор, подложки протравливались сначала в HCl , а далее в смеси $KOH + KNO_3$ (3:4) при $450 \div 500^\circ C$. После этого подложки тщательно промывались чистым спиртом и проточной дистиллированной водой и сразу погружались в химический раствор, содержащий соли кадмия ($CdCl_2$), натрия (Na_2TeO_3) и оксида селена (SeO_2). Процесс химического осаждения пленок $CdSe_{1-x}Te_x$ на пластинках проводился в специальном кварцевом сосуде при комнатной температуре. Исследованы процессы образования соединений, механизм взаимодействия комплексных соединений с поверхностью и кинетика осаждения и определены стадии роста пленок. Варьируя концентрацию раствора и соотношение в нем, выбран диапазон значений pH с максимальным выходом комплексов или отдельных ионов. Для растворов хлорида кадмия проверены равновесные концентрации для различных вариантов соотношения концентрации соли, и определены оптимальные составы для осаждения однородных пленок, близких к стехиометрическому составу. Состав полученных пленок варьировался в интервале $0 \leq x \leq 0.5$, а толщина их составляла $0,6 \div 1,2$ мкм для различных образцов. Проведенные электронографические исследования показали, что полученные пленки сразу после осаждения обладают аморфной структурой с мелкими кристаллитами. Термическая обработка приводит к увеличению размеров кристаллитов в них. С повышением температуры ТО концентрация дефектов на поверхности полученных пленок уменьшается, а размеры кристаллитов увеличиваются. Повышение температуры ТО свыше $450^\circ C$ приводит к ухудшению морфологии поверхности пленок. В частности, при этом и начинается испарение компонентов с поверхности, кислород переходит в атомарную форму (возрастает концентрация дефектов) и в результате всех этих процессов оптическое пропускание изучаемых пленок уменьшается. Все пленки однородны и представляют собой гексагональную структуру.

Морфология поверхности пленок сразу после осаждения и после термической обработки нами изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. После осаждения размеры кристаллитов в изучаемых пленках очень малы. После термической обработки размеры этих кристаллитов значительно увеличиваются.

В широком диапазоне изменения температуры ($77K \div 500K$), длины волны ($0,3 \div 1,4$ мкм) и интенсивности света (вплоть до 400 Лк) исследованы их электрические и фотоэлектрические свойства и релаксационные процессы.

Пленки $CdSe_{1-x}Te_x$ имели n-тип проводимости, который определялся по знаку термо-э.д.с. Концентрация свободных носителей заряда, определенная по коэффициенту Холла, составляла $(2 \div 8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в зависимости от состава пленок. Контакты наносились напылением индия. Омичность контактов проверялась по вольтамперным характеристикам (ВАХ).

Результаты и их обсуждение

Типичные кривые спектрального распределения фоточувствительности не подвергнутых ТО пленок $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$, при различных содержаниях теллура представлены на рис.1. С увеличением содержания теллура в исследуемых пленках, интенсивность максимумов уменьшается незначительно, но при этом наблюдается заметное смещение их в сторону более длинных волн. ($\lambda_m = 0.62 \div 0.77$ мкм). Ширина запрещенной зоны пленок $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) колеблется в интервале 1,6-2 эВ, в зависимости от состава.

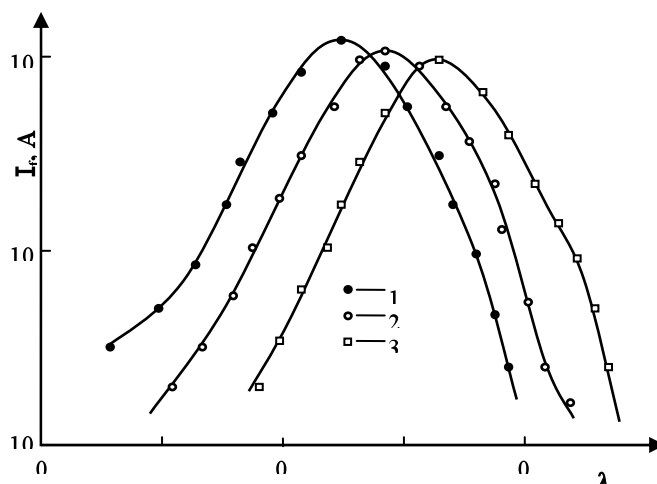


Рис.1. Спектральное распределение фотопроводимости пленок $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$, различного состава, $x =$: 1-0,1; 2- 0,3; 3-0,5.

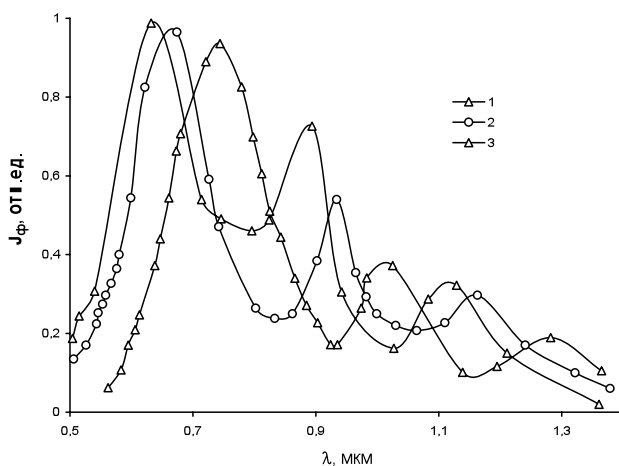


Рис.2. Спектральное распределение фотопроводимости пленок $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$, различного состава, после ТО при 400°C в течение 10 мин., $x =$: 1-0,1; 2- 0,3; 3-0,5.

После ТО при температуре 380–400°C, фоточувствительность изучаемых пленок значительно увеличивается. При оптимальном режиме ТО при комнатной температуре отношение фототока к темновому составляло $10^3 \div 10^4$ (10÷15 мин.). Отметим, что фоточувствительность в контрольных образцах не изменилась в течение 7–8 месяцев. После ТО ход кривых спектральной зависимости фоточувствительности заметно отличаются от исходных (рис. 2). При этом, спектр фоточувствительности исследуемых пленок расширяется в более длинноволновую сторону и на кривых спектрального распределения фоточувствительности появляются дополнительные максимумы при $\lambda_1 = 0.92 \div 1.05$ и $\lambda_2 = 1.15 \div 1.29$ мкм.

С увеличением длительности отжига ($10 \leq \tau \leq 30$ мин.) интенсивность основного максимума уменьшается, а первого примесного - увеличивается. После 30 минутной термической обработки основной максимум на спектре ФП почти исчезает, в интенсивность второго достигает свое максимальное значение.

Наблюдаемые нами после ТО дополнительные максимумы на спектре фотоувствительности пленок $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ при 0.90÷1.3 мкм свидетельствуют о включении новых фотоактивных центров, вследствие распада донорно-акцепторных пар в изучаемых пленках. Такое изменение фотоувствительности на термообработанных пленках ранее обнаруживалось [6,7] и предполагалось, что она связана захватом электронов обусловленных с вакансией кадмия г-центрами. Глубины залегания этих центров для пленок $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ с $x = 0.3$ и 0.5 , относительно дна зоны проводимости, найденные по длинноволновым границам соответствующих примесных пиков фотоувствительности, составляют 1.38 и 1.18 эВ, соответственно.

Для определения природы этих центров нами были исследованы кинетика фототока в области собственного, первого и второго примесных максимумов. Ход релаксационных процессов сильно зависит от приложенного внешнего электрического поля, от длины волны и интенсивности света, падающего на образец.

Кинетика фототока для пленок $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ в спектральном диапазоне, соответствующего собственному поглощению, приведена на рис.3. Как видно из этого рисунка релаксационные процессы имеют гиперболический характер и с увеличением интенсивности света постоянной времени релаксации уменьшается. Кинетика фототока для пленок $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0,1$) в двух примесных спектральных диапазонах ($\lambda_1 = 0.90$ и $\lambda_2 = 1.25$ мкм) приведены на рис.4 и на рис.5. Увеличение фототока для обоих диапазонов после включения света хорошо описывается экспонентой, а его уменьшение после выключения - гиперболическим законом, который характерен для квадратичной рекомбинации. Это позволяет предполагать, что оба центра являются акцепторными. С ростом интенсивности света скорость нарастания фототока при $\lambda_2 = 1.25$ мкм уменьшается, а скорость спада при этом была сильно зависима от уровня освещенности. Время релаксации фототока и остаточная проводимость после выключения света с длиной волны λ_1 уменьшаются, а характерные кривые релаксации пересекаются в одной точке (рис.4). После освещения пленок светом длиной волны λ_2 , наблюдаются независимость от интенсивностей света и электрического поля времени спада фотоотклика, а также дополнительное уменьшение тока после опре-

деленного времени, связанное, по видимому, с включением нового канала рекомбинации (рис.5).

С увеличением длительности ТО ($3 \leq \tau \leq 45$ мин) скорость нарастания фототока при λ_1 увеличивается (распад донорно-акцепторной пары), а, наоборот, для диапазон λ_2 скорость нарастания и спада уменьшается (образование нового центра).

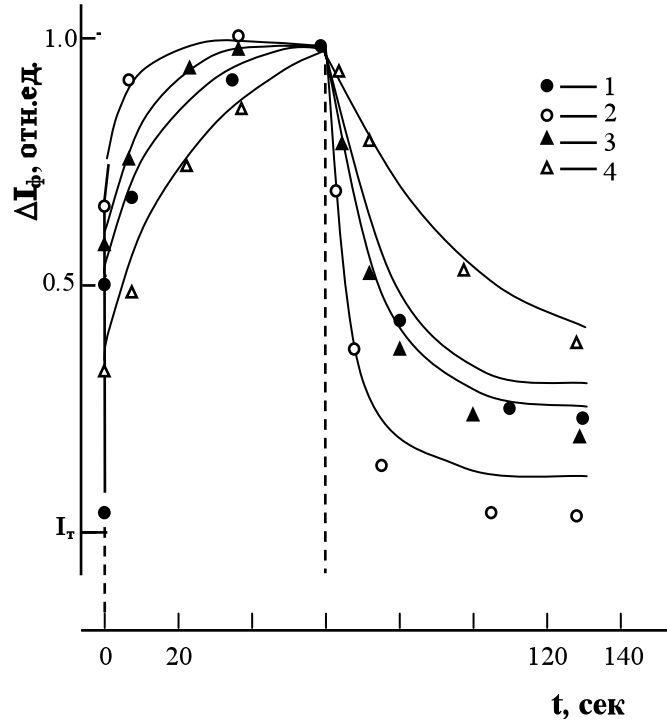


Рис.3. Кинетика фотопроводимости пленок $CdSe_{1-x}Te_x$, в области собственного поглощения при различных интенсивностях света
 $\Phi, \text{Лк}$: 1-100; 2- 200; 3-300; 4-400.

Приведенные выше экспериментальные данные не дают прямого ответа на вопрос о природе исследуемых процессов. Тем не менее, можно высказать предположения относительно моделей, которые могли бы объяснить наблюдаемые явления [8]. Большие постоянные времени процессов релаксации наводят на мысль об их химической природе. С этой точки зрения, по-нашему мнению распадавшихся после ТО пар $(V_{Cd} - Cd_i)^+$, образуют более глубокий комплекс уровня. По-видимому, этот центр принадлежит комплексу $(V_{Cd} - O_i)^+$. Можно предполагать, что на начальном этапе отжига ($t \leq 380^\circ\text{C}$) атомы O_i эффективно захватывают вакансии кадмия, а на втором этапе ($t \geq 400^\circ\text{C}$) отжига они образуют с Cd_i более сложные комплексы.

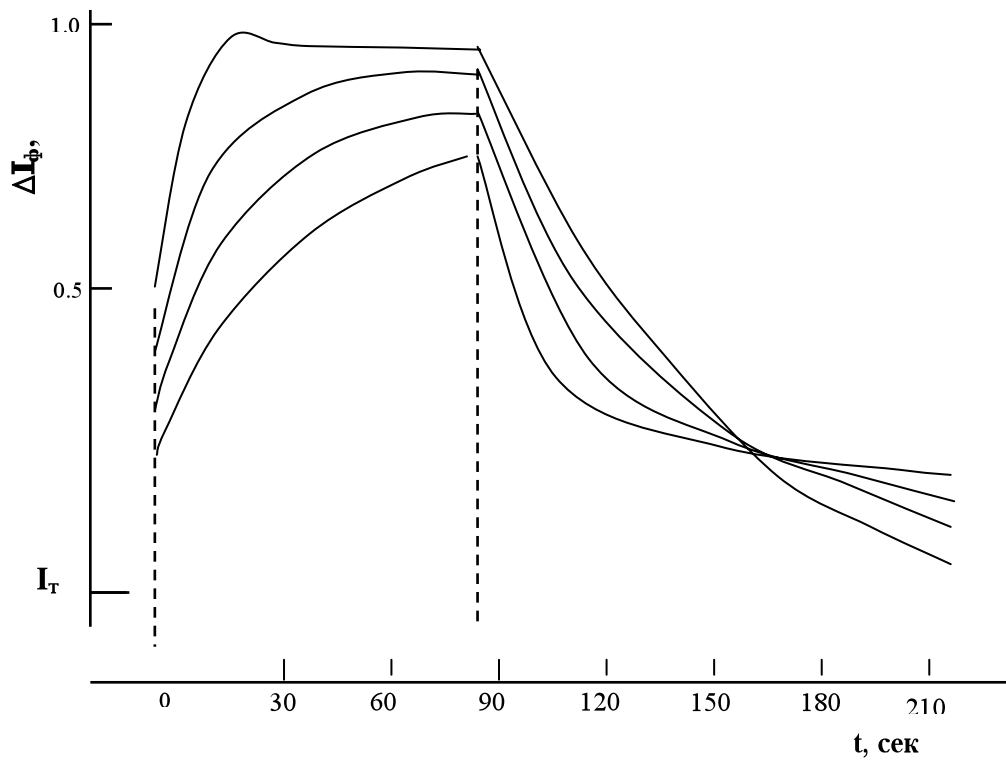


Рис.4. Кинетика фотопроводимости пленок $CdSe_{1-x}Te_x$, с $\lambda_1 = 0.9$ мкм при различных интенсивностях света Φ , Лк : 1-100; 2- 200; 3-300; 4-400.

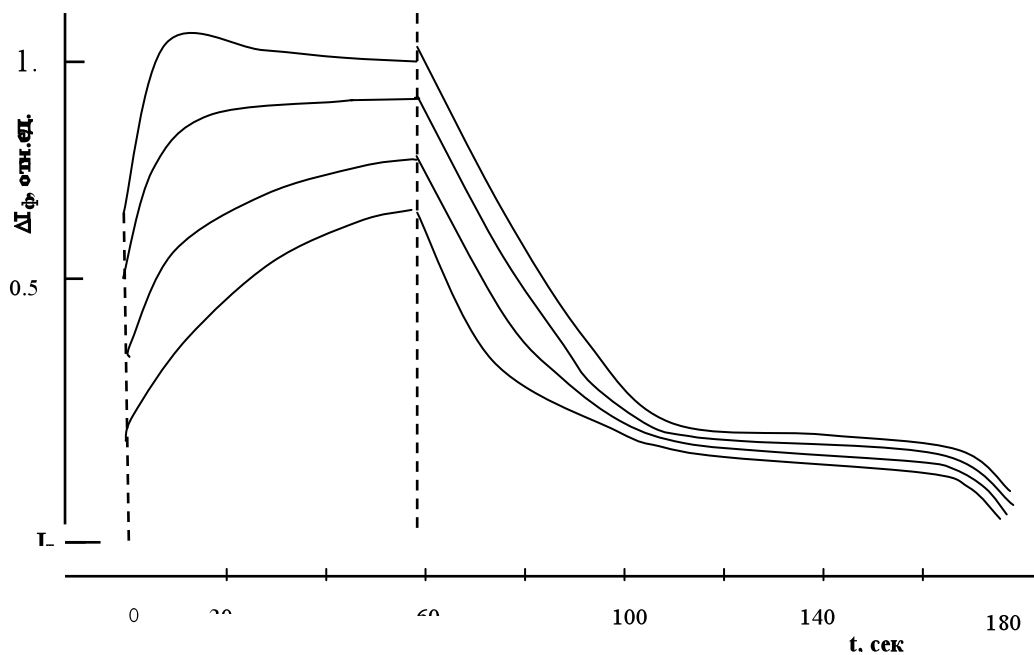


Рис.5. Кинетика фотопроводимости пленок $CdSe_{1-x}Te_x$, с $\lambda_2 = 1.25$ мкм при различных интенсивностях света Φ , Лк : 1-100; 2- 200; 3-300; 4-400.

Несмотря на поликристалличность и дефектность структуры пленок $CdSe_{1-x}Te_x$, можно целенаправленно достичь необходимой степени компенсации различных уровней и реализовать их высокие фотоэлектрические параметры. Установлена зависимость энергетических спектров локальных состояний и механизма рекомбинационных процессов от технологического режима. Рекомбинационные схемы и диаграммы примесно-дефектных уровней и электронных переходов фоточувствительных пленок $CdSe_{1-x}Te_x$, в принципе идентичны, а различие связано с многообразием центров прилипания и рекомбинации, обусловленных изолированными донорами, акцепторами и их комплексами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корсунская Н.Е., Маркевич И.В. и др. Механизм фотоутомляемости фоторезисторов на основе спеченных слоев $CdS:Cu:Cl$. УФЖ, 1981, т.26, в.8, ст. 1335-1340.
2. Корсунская Н.Е., Кривко Т.Г., Маркевич И.В. и др. Фотостимулированные процессы и взаимодействие локальных центров в монокристаллах $ZnSe$. УФЖ, 1981, т.26, ст. 662-663.
3. Горягдыев А., Городецкий И.Я. и др. Механизм фотостимулированной диссоциации ДА пар в кристаллах CdS и твердых растворах $CdS_{1-x}Se_x$. ФТП, 1987, т.21, в.3, ст.400-403.
4. Abdinov A.Sh., Jafarov M.A., Mamedov H.M., Nasirov E.F. Special features of electric and photoelectric properties of $Cd_{1-x}Zn_xS/n-CdS_{1-x}Se_x$ heterojunctions. Thin Film and nanostructured materials for photovoltaic E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 2003.
5. Nair S.M., Nair P.K., Zingaro R.A. Chemical bath deposition of photosensitive CdS and $CdSe$ thin films and their conversion to n-type for solar cell application. Proc.SPIE, 1995, v.2531, p.254-264.
6. Махний В.П. Фотоэлектрические свойства гетеропереходов на основе широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$. ФТП, 1996, т.30, в.9, с. 1671-1675.
7. Qorodetskiy I.Y., Yermolovich I.B., Polisskiy Q.N. The power spectrum of local senters in $Zn_xCd_{1-x}Se$ monocrystals. FTP, 1987, v.21, pp.63-67 (in Russian).
8. Lashkarev V.E., Lyubchenko A.V., Sheynkman M.K. Nonequilibrium processes in photoconductors. N. Dumka, 264 p, Kiev, 1991 (in Russian).

SULU MƏHLULDAN ÇÖKDÜRÜLMÜS $CdSe_{1-x}Te_x$ NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

M.Ə.CƏFƏROV, S.A.MƏMMƏDOVA, E.F.NƏSİROV

XÜLASƏ

Kimyəvi çökdürmə metodu ilə alınmış $0,6 \div 1,2$ mkm qalınlıqlı $CdSe_{1-x}Te_x$ ($0 \leq x \leq 0,5$) nazik təbəqələrində fotoaktiv mərkəzlərin dərin səviyyələrinin fotokimyəvi yenidən qurulması ilə bağlı relaksasiya prosesləri araşdırılmışdır. Fotohəssas mərkəzlərin yaranması mexanizmi, həmçinin $CdSe_{1-x}Te_x$ ($0 \leq x \leq 0,4$) nazik təbəqələrində relaksasiya proseslərini yaradan defektlərin assosiasiya və dissosiasiya təbiəti öyrənilmişdir. Termik işlənmə zamanı yaranan mürəkkəb rekombinasiya mərkəzlərinin xüsusiyyətləri və relaksasiya proseslərinin mexanizmi təyin olunmuşdur.

**THE PHOTOELECTRICAL PROPERTIES
OF CdSe_{1-x}Te_x THIN FILMS DEPOSITED FROM SOLUTION**

M.A.CAFAROV, S.A.MAMEDOVA, E.F.NASIROV

SUMMARY

The processes of photochemical reorganization of deep levels of the photoactive centers in films CdSe_{1-x}Te_x ($0 \leq x \leq 0,5$) 0,6÷1,2 μm thickness prepared by the method of electrochemical deposition were investigated. The mechanism of appearing of the photosensitive centers, also nature of the defect association and dissociation has been studied. The mechanism of the relaxation processes and the peculiarities of the composite recombination centers created at heat treatment were determined.