

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК  
 $CdSe_{1-x}Te_x$  ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

М.А.ДЖАФАРОВ, Ю.Г.НУРУЛЛАЕВ, Р.Ф.МЕХТИЕВ,  
С.А.МАМЕДОВА, Э.Ф.НАСИРОВ

*Бакинский Государственный Университет,  
Институт Физических Проблем, отдел физики полупроводников*

*Пленки  $CdSe_{1-x}Te_x$  получены на силиконовых, стеклянных и кварцевых подложках методом химического осаждения из водного раствора. В широком диапазоне изменения температуры (77К÷500К), длины волны (0,3÷1,4 мкм) и интенсивности света (вплоть до 400 Лк) исследованы их фотолюминесцентные свойства и спектральное распределение оптического пропускания. А также исследованы процессы образования соединений, механизм взаимодействия комплексных соединений с поверхностью и определены стадии роста пленок.*

Известно, что дефектная структура пленок и, следовательно, их важнейшие характеристики в сильной степени зависят от способа получения. Это позволяет целенаправленно влиять на образование тех или иных дефектов решетки.

Одним из таких способов является осаждения из водного раствора, перспективность которого 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 экономический производственный процесс осаждения пленок сульфидов и селенидов различных металлов с уникальными свойствами и дает возможность значительно расширить диапазон применения полезных свойств этих материалов [1].

До сих пор ограниченность применения этого метода была связана с тем, что не был разработан и сформулирован целенаправленный подход к получению пленок с воспроизводимыми и заранее заданными характеристиками, основанный на знании механизма протекающих процессов. Решение этой проблемы заключается в изучении различных стадий формирования, процессов адгезии и осаждения тонких слоев. Решение этой проблемы позволяет установить влияние природы комплексообразования и лиганда на структурные превращения, выяснить явления наследования в растворе, определяющее дефектную структуру и кристаллохимическое строение формируемых фаз. Исследование структуры и свойств пленок позволяет выявить особенности твердофазного взаимодействия компонентов в тонких слоях, определить влияние катионо- и анионообразовате-

лей на характер процесса образования химических соединений и твердых растворов на их основе.

Термодинамический анализ с учетом неидеального поведения ионов в растворе позволяет установить концентрационные области существования и преобладания различных комплексных форм, состав которых зависит от значения pH, природы исходной соли и концентрации тиомочевины.

Эксперименты, проведенного различными авторами последних лет [2,3] показывают, что использование метода химического осаждения дает возможность получения пленок ZnSe, CdSe,  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  с достаточно большой площадью (поперечными размерами), с управляемыми электрическими, фотоэлектрическими и оптическими свойствами в широком спектральном диапазоне. Характеристики полученных пленок оказались зависимыми от режима получения, в частности от соотношения реагентов в растворе, температуры, структуры подложек, наклона подложек при нахождении в растворе, скорости вращения реакционного сосуда.

В качестве подложки при этом в основном были использованы алюминиевые, ситалловые, никелевые, стеклянные и кварцевые пластинки. Одним из важнейших этапов подготовки к технологическим операциям, является очистка поверхности подложек от химических загрязнений. Для удаления окисного слоя  $Al_2O_3$  от алюминиевых подложек их травят в растворе HCl. Для получения пленок с толстым окисным слоем  $Al_2O_3$ , предварительно прогревали на воздухе при  $300\div 350^\circ C$ .

Исследованы процессы образования соединений, механизм взаимодействия комплексных соединений с поверхностью и кинетика осаждения и определены стадии роста пленок. Варьируя концентрация раствора и соотношение компонентов в нем, выбран диапазон значений pH с максимальным выходом тиомочевинных комплексов или отдельных ионов. Для растворов хлорида кадмия и тиомочевины проверены равновесные концентрации для примерно 100 различных вариантов соотношения концентрации соли, и тиомочевины и определены оптимальные составы для осаждения однородных пленок, близких к стехиометрическому составу. В системах содержащих соль металла и комплексообразующий агент (тиомочевину), всегда существует многообразие комплексных форм. При этом в общем случае, можно говорить лишь о форме, доминирующей в данных условиях (состав раствора, pH, температура). Существование других подавленных форм даже в малых количествах играет значительную роль. Однако, правильное моделирование состава раствора позволяет исключить присутствие в осаждаемых пленках нежелательных примесей – гидроксидов, цианамидов и др. Существует связь между процессами, проходящими в водных растворах и процессами, протекающими на подложке. Особый интерес представляют вопросы, касающиеся стадийности и кинетики роста пленки. Сначала образуются зародыши, которые под действием непрерывного потока превращаются в островки. Затем островки срастаясь, создают сетчатую структуру, пронизанную порами и каналами. Дальнейший рост происходит за счет заполнения каналов.

Увеличение содержание тиомочевины в растворе аналогично отжигу в парах серы и наблюдается вынужденное разупорядочение анионной подрешетки сульфида с образованием дефектов  $V_s$  и  $S_i$ . При использовании тиомочевины

осаждаются более термодинамически устойчивая вюрцитная модификация. Другой механизм по данным рентгенофазного анализа наблюдается в случае сульфоселенидов кадмия. В этом случае при одновременном использовании тио- и селеномочевины определяет выделение кубической фазы.

Формирование тонких слоев методом осаждения из водного раствора происходит в неравновесных условиях, что сказывается на образовании менее совершенной структуры по сравнению с массивными образцами. На это указывает несколько заниженные значения плотности пленок и рассчитанные значения подвижности носителей тока. Однако, подбором условия осаждения и термической обработки достигнуты режимы получения без легирующей примеси пленок твердых растворов более эффективных по фотоэлектрическим параметрам. Используемый метод осаждения пленок позволяет расширить область твердофазной растворимости в анионной подрешетке по сравнению с массивными образцами. Использование алюминиевых подложек позволяет благодаря присутствию  $Al_2O_3$  создать более плотную поверхность пленки.

Полученный комплекс экспериментальных данных позволил выделить отдельные стадии процесса осаждения пленок. Именно в растворе формируется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму между катионом металла и атомом серы. Реальная дефектная структура пленок формируется в зависимости от ближайшего окружения комплексообразователя во внутренней координационной сфере. В частности, именно ближайшее окружение влияет на образование тех или иных точечных дефектов в решетке осажденных пленок. При этом имеется предпосылки для образования определенных точечных дефектов кристаллической решетки, концентрацию которых можно менять в зависимости от мольных содержаний компонентов в растворе. Проведенные исследования позволили не только найти корреляционную зависимость «состав раствора – структура пленок – дефектность – свойства», но установить природу и концентрацию активных центров, определяющих многообразие электронных процессов. Поскольку без знания природы влияния дефектной и кристаллической структуры пленок на кинетику процессов, протекающих при эксплуатации устройств на их основе, сложно представить дальнейшее их развитие.

В настоящей работе проведены исследования фотолюминесценции пленок, полученных из раствора в разных условиях, для изучения влияния получения на образование центров люминесценции, обусловленных контролируемого собственного разупорядочения решетки и с отклонениями от стехиометрии.

Пленки  $CdSe_{1-x}Te_x$  получены на ситалловых, стеклянных, кварцевых подложках методом химического осаждения из водного раствора. 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.

Фотоэлектрические исследования в спектральной области  $\sim 400 - 1500$  нм проводились на универсальной установке, собранной на базе монохроматора марки МДР-12. Спектры стационарной фотолюминесценции измеряли на автоматической установке в спектральном диапазоне 400-1200 нм. Для возбуждения фотолюминесценции использовали лампу ДРК-120 с выделенной длиной волны и квантовой интенсивностью  $\sim 10^{15} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ , а также лазер ЛГИ-21. Для исследова-

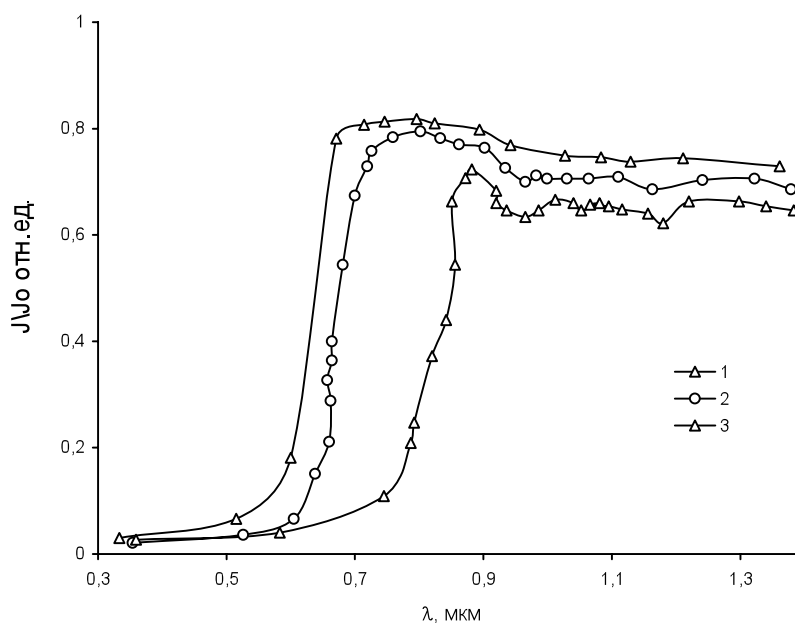
ния чувствительности пленок к мощному потоку ультрафиолетового излучения использовали лампу ДРШ-100 с квантовой интенсивностью  $\sim 10^{21} \text{ c}^{-1} \text{ см}^{-2}$ . Изменение интенсивности фотолуминесценции определяли с использованием фотомножителя ФЭУ-79, время засветки варьировали от 10 минут до получаса.

Для изучения морфологии поверхности осажденных пленок нами также исследованы спектры оптического пропускания пленок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$  сразу после осаждения и после ТО при  $300\text{--}450^\circ\text{C}$  в течение 2–9 мин. Проведенные электронографические и рентгенодифракционные исследования показали, что полученные пленки сразу после осаждения обладают аморфной структурой с мелкими кристаллитами (широкополосные линии). Термическая обработка приводит, во-первых, к десорбции кислорода с поверхности, и во-вторых, к увеличению размеров кристаллитов в них. С повышением температуры ТО концентрация дефектов на поверхности полученных пленок уменьшается, а размеры кристаллитов увеличиваются настолько, что в итоге проявляются как единая матрица. При этом на рентгенодифракционной картине появляются интенсивные узкополосные линии, увеличивается также оптическое пропускание пленок. Дальнейшее повышение температуры ТО до  $450^\circ\text{C}$  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 сингонию. Тот факт, что все линии имеют либо четные, либо нечетные индексы, позволяет определить тип решетки как гранецентрированный гексагональный.

Морфология поверхности пленок сразу после осаждения и после ТО нами изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Сразу (непосредственно) после осаждения размеры кристаллитов в изучаемых пленках очень малы ( $\sim 100$  нм). После термической обработки размеры этих кристаллитов значительно увеличиваются (достигают до 7 мкм).

На рис.1. приведены характерные кривые спектрального распределения оптического пропускания пленок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$  с различными процентными составами после ТО при  $370\text{--}390^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Из этого рисунка следует, что с изменением состава пленок спектральная область оптического пропускания изменяется. Этот экспериментально установленный факт свидетельствует об образовании пленок с различными составами при электрохимическом осаждении. Используя данные по спектрам оптического пропускания, построены графики зависимости коэффициента оптического поглощения полученных пленок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , термически обработанных на воздухе при  $370\text{--}390^\circ\text{C}$  в течение 10 мин, от энергии падающих на изучаемый пленок фотонов. Определены значения оптической ширины запрещенной зоны ( $\epsilon_g$ ) для пленок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$  различного состава и сравнивались с результатами полученных из спектров фоточувствительности. Из графика зависимости коэффициента оптического поглощения пленок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , термически обработанных на открытом воздухе при  $300^\circ\text{C}$  в течение 10 мин, от энергии падающих на изучаемый образец фотонов вычислена ширина запрещенной зоны пленок, которая составляет  $E_g = 1,72$  эВ.



**Рис. 1.** Спектральное распределение оптического пропускания пленок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ,  $x=$ : 1-0; 2-0,2; 3-0,4.

Установлено, что максимальное значение оптического пропускания обнаруживается после термической обработки на открытом воздухе при  $370 - 390^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Устанавливаемая зависимость оптического пропускания пленок от режима ТО показывает, что морфология поверхности пленок определяется не только молярным соотношением солей в растворе, но и режимом ТО. При этом последний фактор оказывается определяющим.

Хотя ранее в работах [4] сообщалось о наличии и исследовании глубоких центров свечения в монокристаллах  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , однако сведения о зависимости положения в запрещенной зоне и числе энергетических уровней этих центров в зависимости от степени усовершенствования структуры явно недостаточны.

В зависимости от режима осаждения и термической обработки можно получить пленки с различным набором дефектов, что проявляется в их люминесцентных свойствах. В спектрах наблюдается несколько полос, соотносимых с разными типами дефектов кристаллической структуры пленок. Обычно спектры фотолюминесценции твердых растворов имеют сходный вид и характеризуются наличием двух интенсивных полос с максимумами в области. Зависимости интенсивности этих полос от температуры имеют максимум при  $T=250^\circ\text{C}$  и при  $T=340^\circ\text{C}$  полоса полностью исчезает. Эти особенности показывает, что люминесценция в красной области обусловлена вакансионными дефектами типа  $(V_{\text{Cd}}, V_{\text{Se}})$ . При увеличении температуры отжига до некоторого предела увеличивается вакансий серы, которые затем заполняются кислородом с образованием комплексов  $(V_{\text{Cd}} \text{O}_{\text{Se}})$ , поэтому максимум свечения незначительно смещается в длинноволновую область спектра. Добавление теллура обогащает пленку междоузельными ионами, что проявляется в обнаружении оранжевого излучения.

Полоса фотолюминесценции ( $h\nu_{\max} = 2,00\text{эВ}$ ,  $x=0$  и  $1,85\text{эВ}$ ,  $x=0,2$  при  $77\text{К}$ ), наблюдаемая при  $77\text{К}$ , является «краевой» люминесценцией, которая обычно проявляется на краю фундаментального поглощения соединений  $A^2B^6$  (рис.2.). Нами в изучаемых пленках структура полосы излучения наблюдалась лишь при  $77\text{К}$  для составов с  $x \leq 0,2$ . Изменение положения этой полосы излучения с составом ( $x$ ) изучаемых пленок коррелируется с зависимостью  $E_g(x)$ . При этом энергия активации, определенная из температурной зависимости интенсивности люминесценции, оказалась постоянной почти для всех изучаемых  $x$  и составляет  $\sim 0,12 \div 0,02\text{эВ}$ . Это значение хорошо согласуется с данными для коротковолновой серии краевой эмиссии в  $\text{CdSe}$ . Энергия активации необходимого для термического высвобождения дырок в валентную зону из центра свечения, по всей вероятности, который имеет акцепторный характер, составляет  $\approx 0,22\text{эВ}$ . Этот вывод следует, например, из асимметрии сечений захвата электронов и дырок на центр в  $\text{CdSe}$  и из обнаруженного здесь неизменного поглощения центра по отношению к валентной зоне смешанных кристаллов, что обычно характерно для акцепторных центров. Ряд полученных данных указывает на то, что этим центром является атом междуузельного селена.

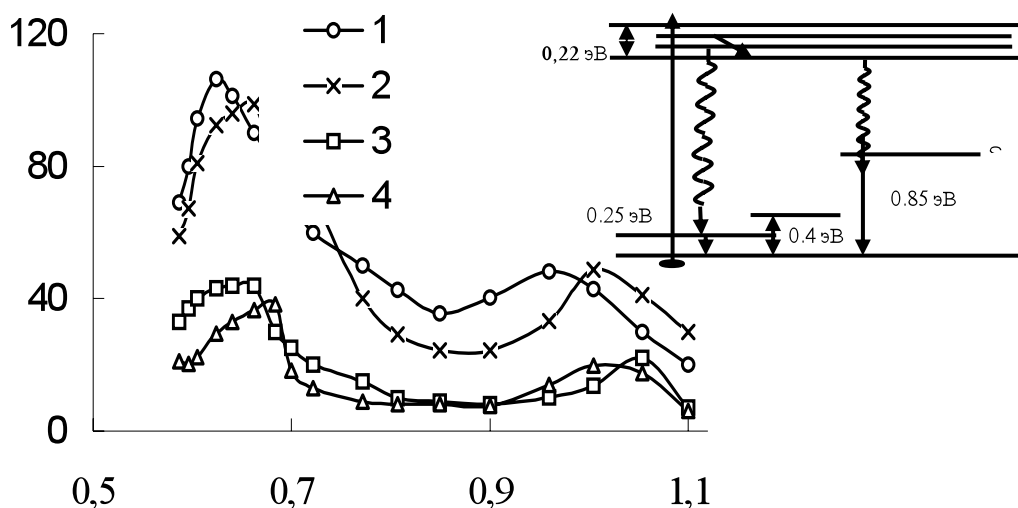
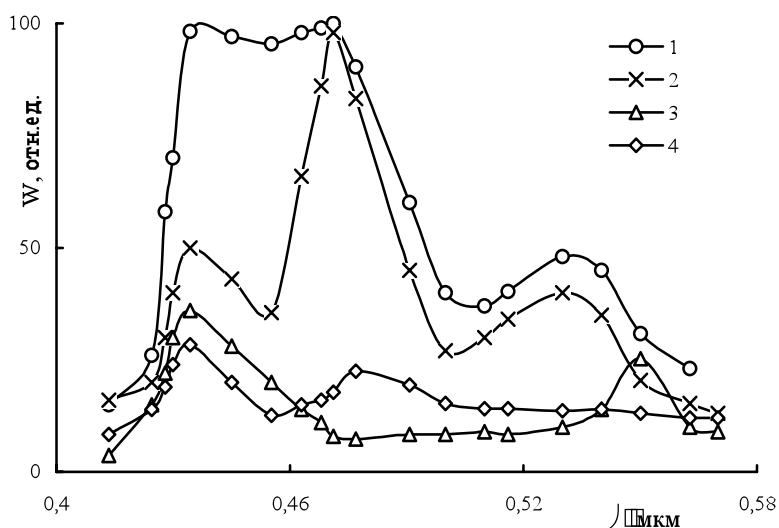


Рис.2. Спектры фотолюминесценции пленок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .  $x$ : 1, 2 – 0; 3, 4 – 0,2;  $T, \text{К}$ : 1, 3 – 77; 2, 4 – 300.

Полоса 2 ( $h\nu_{\max} = 1,40\text{эВ}$  для  $x=0$  при  $77\text{К}$ ) наблюдается при  $T \leq 180\text{К}$  и с увеличением значения  $x$ , ее максимум ( $\lambda_{\max}$ ) незначительно смещается в коротковолновую сторону спектра. В чистых (специально нелегированных) монокристаллах  $\text{CdSe}$  некоторыми авторами наблюдение на спектре фотолюминесценции полосы 2 связывается с междуузельными атомами кадмия. Однако нейтральный междуузельный атом кадмия образует мелкий донорный уровень, расположенный на глубине  $0,031 \div 0,051\text{эВ}$ . Поэтому если обнаруженная люминесценция была бы обусловлена этим уровнем, она должна была термически погас-

шена, уже при 77К. Можно предположить, что обнаруженная полоса излучения обусловлена туннельным переходом электронов с однократно ионизованного состояния  $(Cd_i^+)^+$ , которое образует уровень, расположенный на глубине 0,25эВ, от дна зоны проводимости ( $E_d = E_c - 0,22$  эВ) на какой-либо акцепторный уровень, отстоящий от потолка валентной зоны на  $E_a \approx 0,25$  эВ. В частности, такими акцепторными центрами в изучаемых пленках могут быть, как собственные дефекты, так и неконтролируемые примеси, например, атомы кислород.

Спектр возбуждения полосы свечения, как правило, содержит три полосы (рис.3). Следует отметить, что полоса в СВЛ (0,95 мкм) обычно значительно шире. Большая полуширина и обнаруженная вариация положения максимума полосы в СВЛ, по-видимому, является следствием их неэлементарности.



**Рис.3.** Спектры возбуждения фотолюминесценции пленок  $CdSe_{1-x}Te_x$ ,  $\lambda_{фл}$ , мкм: 1, 3 – 0,62; 2, 4 – 0,95; X: 1, 2 – 0; 3, 4 – 0, 2.  $T = 77$  К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдинов А.Ш., Джафаров М.А., Насиров Э.Ф., Бабаева Р.Ф., Мамедов Г.М. Фотопроводимость осажденных из раствора пленок  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  в ИК-области // Прикладная физика 2000, В.6., с.56-62.
2. Абдинов А.Ш., Джафаров М.А., Мамедов Г.М., Насиров Э.Ф. Отрицательная инфракрасная фотопроводимость в пленках  $CdS_{1-x}Se_x$ , осажденных из раствора // "Прикладная физика". 2004. В.3, с.94-97.
3. Джафаров М.А. Отрицательная фотопроводимость в пленках  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , полученных осаждением из водного раствора // Неорганические материалы, 1998, т.34, № 9, с.1034-1036.
4. Абдукадыров А.Г., Барановский С.Д., Вербин С.Ю. и др. Фотолюминесценция и туннельная релаксация локализованных экситонов в твердых растворах  $A^2B^6$  с анионным замещением // ЖЭТФ, 1990, т.98, в.6, с. 2056-2066.

**SULU MƏHLULDAN ÇÖKDÜRÜLMÜŞ CdSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> NAZİK  
TƏBƏQƏLƏRİNİN FİZİKİ XASSƏLƏRİ**

**M.Ə.CƏFƏROV, Y.Q.NURULLAYEV, R.F.MEHTİYEV,  
S.A.MƏMMƏDOVA, E.F.NƏSİROV**

**XÜLASƏ**

CdSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> nazik təbəqələri sulu məhluldan kimyəvi çökdürmə metodu ilə sital, şüşə və kvarts altlıqlar üzərində kimyəvi çökdürmə metodu ilə alınmışdır. Temperaturun (77K÷500K), dalğa uzunluğunun (0.3÷1.4 μm) və işıq intensivliyinin geniş dəyişmə (400 Lk -ə qədər) intervalında onların fotoluminesent xassələri və optik buraxmanın spektral paylanması tədqiq olunmuşdur. Həmçinin birləşmələrin yaranma prosesi, kompleks birləşmələrin səthlə qarşılıqlı təsir mexanizmi və təbəqənin əmələgəlmə mərhələləri öyrənilmişdir.

**PHYSICAL PROPERTIES OF CdSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> FILMS,  
DEPOSITED FROM SOLUTION**

**M.A.JAFAROV, Y.Q.NURULLAYEV, R.F.MEHTİYEV,  
S.A. MAMEDOVA, E.F.NASIROV**

**SUMMARY**

CdSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> films are prepared on ceramic, glass and quartz substrates by a method of chemical deposition from a water solution. In a wide range of temperature change (77K÷500K), wavelengths (0.3÷1.4 μm) and intensity of light (up to 400 L) their photoluminescent properties and spectral distribution of optical passing are investigated. And also processes of formation of connections, the mechanism of interaction of complex connections with a surface are investigated and stages of film growth are determined.