УДК 539.232:546.221

СВЧ-ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2008 г. Ю. В. Метелева-Фишер^{1,2}, И. П. Старов³, Г. Ф. Новиков¹, Н. А. Бурдакова³, В. Н. Семенов³

¹ Институт проблем химической физики РАН, пр. Академика Семенова 1, 142432 Черноголовка, Россия ² Ольденбургский университет им. Карла фон Оссетского, ш. Аммерландер 114-118, D-26129 Ольденбург, Германия ³ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия Поступила в редакцию: 30.05.2008 г.

Аннотация. Исследованы CBЧ-фотопроводимость и фотодиэлектрический эффект в 3 см диапазоне (20 °C) тонких пленок In_2S_3 , полученных пиролизом тиомочевинного комплекса в области температур 350—500 °C. Кинетика спада фотоотклика CBЧ-фотопроводимости (длина волны 337 нм) после окончания лазерного импульса пленок зависела от условий их получения, что обусловлено разным количеством дефектов в пленках, полученных при разных температурах. На основании анализа частотной зависимости CBЧ-фотоотклика показано, что основной вклад в фотоотклик пленок, полученных при температурах > 450 °C, вносят свободные электроны, время жизни которых примерно 100 нс.

Ключевые слова: тонкие пленки, СВЧ-фотопроводимость, пиролиз, дефекты

введение

Пленочные системы на основе халькогенидов металлов широко используются в качестве активных компонентов для тонкопленочных солнечных элементов, детекторов фото- и радиационных излучений [1, 2]. Сульфид индия является полупроводником с прямыми электронными переходами и может быть использован в качестве буферного слоя в солнечных элементах вместо опасного для здоровья и окружающей среды сульфида кадмия [3]. Однако прогресс в этой области сдерживается недостатком сведений об элементарных реакциях, протекающих под действием света с участием заряженных частиц в таких малоизученных веществах [4]. Среди методов, позволяющих исследовать процессы с участием заряженных частиц, метод СВЧ- (или «микроволновой») фотопроводимости (диапазон частот 10⁹—10¹¹ Гц), одинаково пригодный для исследований как макро-, так и микросистем, уже хорошо зарекомендовал себя на примере исследования тонкопленочных систем CdS-ZnS, CdSe, CdS-In₂S₃ [5—8]. В технологии современных солнечных элементов типа CIS (Cd-In-S) и CIGS (Cd-In-Ga-S) слои наносятся методом напыления из растворов, поэтому важно исследовать пленки, получаемые методами, которые можно использовать в полупромышленных и промышленных масштабах. В настоящей работе проведены исследования кинетики СВЧ-фотопроводимости пленок системы In_2S_3 , полученных пиролизом аэрозоля водных растворов координационных соединений при различных температурах подложки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы пленок In₂S₂ были получены распылением 0,05 молярных водных растворов тиомочевинного хлоридного комплекса индия [In((NH₂)₂CS)₂Cl₂] на ситалловую подложку, нагретую до температур в диапазоне $T_{\text{синтеза}} = 350 \div 500 \text{ °C} [8-345]$. Измерения СВЧ-фотопроводимости и фотодиэлектрического эффекта выполнены в 3 см диапазоне частот резонаторным методом [5, 6] при возбуждении лазером ЛГИ-505 (длительность импульса 10 нс, длина волны 337 нм). Энергию в импульсе возбуждающего света I₀ (количество квантов света, падающих на см² за импульс — «интенсивность») измеряли при помощи «Измерителя мощности лазерного излучения» ИМО. При первичной обработке данных спады СВЧ-фотоотклика аппроксимировали комбинацией экспоненциальных функций $\sum_{\tau_i} A_i \exp(-t/\tau_i)$, где A_i — амплитуда компоненты и τ_i — характеристическое время спада компоненты.

Рождаемые под действием света электроны вносят изменения в комплексную диэлектрическую проницаемость вещества $\varepsilon^* = \varepsilon' - je''(\varepsilon')$ — действительная, e'' — мнимая части, $i = \sqrt{-1}$). Это в свою очередь приводит к тому, что фотоотклик оказывается суммой двух слагаемых:

$$\Delta P = \Delta P_{O} + \delta P_{f_{0}}, \qquad (1)$$

одно из них, ΔP_{ϱ} , обусловлено изменением добротности резонатора Q, другое, δP_{f_0} — изменением его резонансной частоты f_0 . Известные аппаратные способы разделения ΔP на ΔP_Q и δP_{f_0} (например, автоподстройка) в настоящее время ограничиваются временным разрешением 0,5 мкс. Способ, дающий более высокое временное разрешение, основан на анализе формы частотной зависимости фотоотклика вблизи резонансной частоты $f \approx f_0$ [6]. В настроенной установке резонансные кривые в темноте и на свету имеют вид кривых Лоренца. Поэтому представление экспериментальных зависимостей СВЧ-фотоотклика от частоты поля вблизи резонансной частоты разностью световых и темновых кривых Лоренца позволяет разделить вклады в фотоотклик ΔP_Q и δP_{f_0} [7]. Величина ΔP_Q определяется, в основном, изменением мнимой части проницаемости ε'' , т.е. $\Delta P_Q \propto \delta \varepsilon''$, а в слагаемое δP_{t_0} дают вклад и действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, причем имеет место соотношение [12, 14]:

$$-\frac{\Delta f_0}{f_0} \propto \delta \varepsilon' + \frac{(\delta \varepsilon'')^2}{\varepsilon' + 2}.$$
 (2)

Наличие двух слагаемых в влияет на форму частотной зависимости фотоотклика — при малом вкладе сдвига резонансной частоты эта зависимость симметрична относительно f_0 , при большом вкладе — антисимметрична. А так как за мнимую часть проницаемости, в основном, отвечают свободные заряды, участвующие в фотопроводимости, а за действительную часть, в основном, ответственны заряды, локализованные в ловушках, соотношение позволяет сравнить вклады свободных и локализованных зарядов в разные моменты времени после окончания импульса света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СВЧ-фотопроводимость

Спады СВЧ фотоотклика пленок системы In₂S₃ при всех температурах синтеза сравнительно короткие и угасали через 2—3 микросекунды после начала фотоотклика (рис. 1). При $I_0 \leq 5 \cdot 10^{14}$ фотон · см² за импульс амплитуда СВЧ фотоотклика линейно зависела от I_0 (рис. 1, вставка), а спады фотоотклика удовлетворительно описывались двумя экспоненциальными компонентами («быстрой» и «медленной») $\Delta P = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ для пленок с $T_{\text{синтеза}} > 350$ °C. Для пленок, полученных при $T_{\text{синтеза}} = 300$ °C, фотоотклик был слишком мал для регистрации, а для пленок, полученных при $T_{\text{синтеза}} = 350$ °C, спады удовлетворительно описывались только одной экспоненциальной функцией. По-видимому, слабый фотоотклик пленок, полученных при низких температурах подложки, объясняется тем, что пленки аморфны и содержат большое количество дефектов.

Экспоненциальный ход кривых свидетельствует о протекании процессов гибели первого порядка, которыми могут быть процессы захвата в ловушки свободного («первичного», ни разу не испытавшего захвата в ловушки) электрона или «вторичного» электрона, испытавшего захват и повторно освобожденного из ловушки светом или теплом:

$$e^{-} + tr^{\sigma_{+}} \longrightarrow e^{\sigma_{-}}_{tr}$$

$$e^{\sigma_{-}}_{tr} \xrightarrow{kT, hv} e^{-} + tr^{\sigma_{+}}$$
(3)

где tr^{σ^+} — ловушка для электрона, предположительно $V_{I_n}^{\sigma^+}$, а σ — заряд дефекта

Процессы захвата дырок в соединениях А^{III}В^{VI}, как правило, протекают гораздо быстрее, чем наносекунды, вследствие их большого сечения захва-



Рис. 1. Спад СВЧ фотоотклика пленок In_2S_3 , полученных при $T_{_{CИНТЕЗа}} = 450$ °С и зависимость амплитуды СВЧ-фотоотклика от интенсивности освещения (вставка).



Рис. 2. Время полуспада (1) и амплитуда (2) быстрой компоненты СВЧ фотоотклика пленок In_2S_3 при различных температурах синтеза.

та [15]. Кроме того пленки обладают *n*-типом проводимости [16], так что вероятность регистрации дырок чрезвычайно мала. Таким образом, регистрируемые процессы относятся только к реакциям электрона.

Для пленок, полученных при $T_{_{\text{синтеза}}} \ge 400 \ ^{\circ}\text{C}$ (рис. 2) время т, в пределах точности измерений практически не изменялось и составляло в среднем около 10⁵ нс (рис. 2, кривая 1). В тоже время амплитуда $A_{\scriptscriptstyle 1}$ заметно росла с температурой при $T_{\scriptscriptstyle \rm Cинтеза}$ ≥ 450 °С (рис. 2, кривая 2). По-видимому, слабая «чувствительность» вида зависимостей к условиям синтеза при $T_{_{\text{синтеза}}} < 450 \ ^{\circ}\text{C}$ обусловлена большим количеством дефектов в этих пленках [5, 8, 10, 11, 17]. Согласно данным [18], при 420 °С наблюдается превращение тетрагональной β-структуры пленки сульфида индия в более дефектную кубическую α-структуру, существующую до 754 °С. Такой структурный переход приводит к увеличению концентрации всех типов дефектов, что сказывается как на характеристическом времени спада фотоотклика, так и на его амплитуде. Однако заметим, что наблюдаемый рост амплитуды фотоотклика при практически постоянном времени спада фотоотклика при наиболее высоких температурах, явно указывает на упорядочивание структуры, на увеличение кристалличности пленки [5, 17] при таких условиях синтеза.

Согласно [8], β -структура шпинели пленок In₂S₃, полученных из тиомочевинных комплексов, содержит, в основном, вакансии индия, и рост температуры синтеза не приводит к их преобразованию или существенному изменению их концен-



Рис. 3. Время полуспада (1) и амплитуда (2) медленной компоненты СВЧ фотоотклика пленок In_2S_3 при различных температурах синтеза.

трации. Также, согласно механизму роста пленок при распылении из растворов [11], пленки могут содержать избыточное количество серы, поскольку в исходном комплексе заложен избыток серы. Сера при температурах синтеза ≤ 450 °C образует дефекты в виде межузельных ионов S_i , которые при более высоких температурах синтеза улетучиваются, делая пленку более совершенной.

Из указанных типов дефектов только вакансии индия могут создавать ловушки для электрона, поэтому быструю компоненту СВЧ фотоотклика следует связывать с процессом захвата электрона в ловушки (3). Аналогичные процессы наблюдались в пленках сульфида кадмия [5, 13] и хлорида серебра [12].

В отличие от быстрой, вторая (медленная) компонента фотоотклика уже в области температур $T_{cинтеза} = 350-400$ °C показывает заметное увеличение характеристического времени τ_2 (рис. 3, кривая 1), которое далее при $T_{cuntesa} >$ 450 °С практически не меняется. Амплитуда медленной компоненты А₂ (рис. 3, кривая 2), напротив, в области $T_{\rm синтеза} < 400$ °C изменяется слабо, но показывает резкий рост при T_{синтеза} > 450 °C. Естественно отнести фотоотклик на больших временах к вторично освобожденным электронам из ловушек. Так как концентрация таких электронов пропорциональна концентрации захваченных электронов, то соответствующая медленная компонента спада отражает процессы гибели захваченных электронов в ловушках. Так как сера в междоузлии является акцептором и может захватывать электрон

$$e^{-} + S_{i}^{*} \longrightarrow S_{i}^{\prime}$$

$$e^{-} + S_{i}^{\prime} \longrightarrow S_{i}^{\prime \prime}$$
(4)

(здесь S_i^* — сера в междоузлии нейтральная по заряду, S_i' — сера в междоузлии отрицательно заряженная с зарядом -1, S_i'' — сера в междоузлии отрицательно заряженная с зарядом -2), то можно предположить, что одним из вероятных процессов гибели захваченного электрона может быть его реакция с межузельным ионом серы:

$$e_{tr}^{-} + S_{i}^{\sigma} \longrightarrow S_{i}^{\sigma-1} \tag{5}$$

(здесь σ — заряд дефекта). Если принять это предположение, то рост характеристического времени и амплитуды медленной компоненты с ростом температуры синтеза может быть объяснен «улетучиванием» межузельной серы при более высоких температурах, о котором говорилось выше.

Частотная зависимость фотоотклика

Приведенная выше интерпретация компонент фотоотклика находит подтверждение в результатах анализа частотных зависимостей фотоотклика.

На рис. 4 приведены результаты разложения спада фотоотклика на два слагаемых — фотопроводимость $\Delta P_Q(t)$ и фотодиэлектрический эффект $\delta P_{f_0}(t)$ в соответствии с соотношением для пленки In₂S₃, полученной при $T_{_{CИНТЕЗА}} = 500$ °C. Из рисунка в полулогарифмических координатах видно, что при t < 200 нс скорость спада сдвига резонансной частоты δf_0 (кривая 2) примерно в два раза больше скорости спада изменения добротности (кривая 1). Так как $\Delta P_Q \propto \delta \varepsilon^{\prime\prime}$, то такое соотношение между



Рис. 4. Частотная зависимость СВЧ-фотоотклика пленок In_2S_3 , полученных при 500 °C: 1 — изменение во времени ΔP_o , 2 — изменение во времени δf_0 .

скоростями спадов в соответствии с может быть, если $\delta f_0 \propto (\delta \varepsilon'')^2$, т.е. если участок спада фотоотклика на временах 0 < *t* < 200 нс обусловлен вкладом свободного (ни разу не захваченного в ловушку) электрона. При t > 200 нс зависимости ΔP_{0} и $|\delta f_0|$ в полулогарифмических координатах практически параллельны, что в соответствии с уравнением (1) свидетельствует об установлении к этому времени равновесия между носителями тока в зоне проводимости и в ловушках. К сожалению, большой вклад медленной компоненты в спад фотоотклика на временах меньше 200 нс не дает возможности точно определить время жизни свободного электрона до захвата, но оценка показывает, что это время составляет примерно 100 нс для пленок, полученных при $T_{\text{синтеза}} = 500$ °C. По-видимому, заметный вклад в фотоотклик свободный электрон дает уже в пленках, синтезированных при $T_{\rm синтеза}$ = 450 °С, о чем свидетельствует рост амплитуды фотоотклика, показанный на рис. 2. Отметим, что близкие результаты наблюдались также в пленках CdS [13].

Таким образом, совместный анализ зависимости параметров СВЧ фотоотклика и процессов роста пленок от условий пиролиза тиомочевинных координационных соединений [5, 8, 10—11, 17] позволяют, в принципе, оптимизировать тонкопленочные гетероструктуры в направлении повышения эффективности разделения зарядов, что важно для конструирования перспективных безкадмиевых солнечных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проекты № 06-03-32725

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hariskos D., Spiering S., Povalla M. //Thin Solid Films. 2005. V. 480. № 1. P. 99.

2. Ramanathan R., Contreras M.A., Perkins C.A. et al. // Prog. Photovolt. Res. Appl. 2003. V. 11. P. 225.

3. *Bouabid K., Ihlal A., Outzourhit A., Ameziane E.L. //* Active and passive electronic components. 2004. V. 27. P. 207—214.

4. *Cuillen C., Garcia T., Herrero Y. et al.* // Thin Solid Films. 2004. V. 451. №. 7. P. 112—115.

5. Метелева Ю.В., Наумов А.В., Сермакашева Н.Л., Семенов В.Н., Новиков Г.Ф. // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 9. С. 39—45.

6. *Метелева Ю.В., Радычев Н.А., Новиков Г.Ф.* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 526—536.

7. *Grabtchak S., Cocivera M.* // Journal of Applied Physics. 1996. V. 79.P. 786–793.

8. *Семенов В.Н.* Получение и свойства пленок In₂S₃ // Журнал Неорганической химии. 1991. Т. 35. № 3. С. 591—596.

9. *Chamberlin R.R., Skarman J.S.* // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. P. 86.

10. Семенов В.Н., Наумов А.В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений // Вестн. ВГУ. Серия химия, биология. 2000. № 2. С. 50—55.

11. Семенов В.Н. Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Воронеж. ВГУ. 2002.

12. Новиков Г.Ф., Неманов С.Г., Алфимов М.В. // Опт. и спект. 1993. Т. 75. № 6. С. 1244—1254.

13. Сермакашева Н.Л., Шульга Ю.М., Метелева Ю. В., Новиков Г.Ф. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 5. С. 513—518. 14. Deri R.J., Spoonhower J.P. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 4. P. 2821.

15. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975.

16. Бондарь И.В., Полубок В.А., Гременок В.Ф., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. Вып. 1. С. 48—52.

17. Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Клюев В.Г. и Смерек С.А. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 12. С. 1435—1438.

18. *Diehl D. and Nitsche R.* // J. Crystal Growth. 1973. P. 20—38.