

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НА ФОТОПАМЯТЬ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2008 Т. Л. Майорова, В. Г. Ключев, М. Фам Тхи Хаи

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 24.11.2008 г.

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств пиролитических пленок CdS, легированных Cs ($c_{Cs}=10^{-5}\div 10^{-3}$ ат. %). Исследуемые структуры обладают длительной релаксацией фотопроводимости при комнатной температуре ($t \sim 10^3\text{—}10^4$ с). В работе установлено влияние концентрации примеси на релаксацию фототока пленок CdS. Такой эффект возможно связан с изменением потенциальных барьеров, обусловленных структурными дефектами, при изменении концентрации примеси. Результаты исследования позволяют оптимизировать технологию получения пиролитических пленок CdS с контролируемыми свойствами, в частности, для применения таких структур в качестве элементов фотопамати.

Ключевые слова: сульфид кадмия, пиролитические пленки, запасенная проводимость, фотопроводимость.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко исследуются свойства пленок сульфида кадмия, полученных методом пиролиза. Данный метод позволяет получать пленки сульфидов металлов смешанного состава при сравнительно низких температурах, вводить активные примеси в пленки непосредственно в процессе получения, а также создавать сложные гетероструктуры, что позволяет расширить диапазон применения полезных свойств данных полупроводниковых материалов.

В ранее проведенных исследованиях [1—4] установлено:

- 1) пиролитические пленки сульфида кадмия характеризуются достаточно высоким для пленочных структур квантовым выходом фотолюминесценции $\sim 1\%$ при комнатной температуре;
- 2) легирование пиролитических пленок сульфида кадмия щелочными металлами приводит к увеличению интенсивности люминесценции в несколько раз по сравнению с чистыми образцами;
- 3) люминесцентные свойства таких пленок устойчивы к воздействию ультрафиолетового излучения в течение длительного времени;
- 4) исследуемые структуры обладают длительной релаксацией фотопроводимости (эффект фотопамати) ($t \sim 10^3\text{—}10^4$ с) при комнатной температуре.

Таким образом, пиролитические пленки сульфида кадмия представляют интерес как с точки зрения прикладного применения их, например, в качестве оптоэлектронных элементов и датчиков УФ излучения, так и в плане фундаментальных исследований рекомбинационных процессов, происходящих в таких структурах.

В данной работе представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств пиролитических пленок сульфида кадмия, легированных Cs, концентрация которого менялась от 10^{-5} до 10^{-3} ат. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были получены методом пиролиза — распылением растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку ($t_{\text{нап}} = 500^\circ\text{C}$). Данный метод описан в работе [1]. В качестве легирующей добавки использовался хлорид цезия, при этом концентрацию соли меняли в диапазоне $10^{-5}\text{—}10^{-3}$ мол. %. Методом пламенной фотометрии показано, что вводимая в раствор доля щелочного металла сохраняется в пленке и соответствует $10^{-5}\text{—}10^{-3}$ ат. %.

Исследование кинетики релаксации фототока проводилось на установке, позволяющей регистрировать токи в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-12} А в широком интервале температур 77—323 К. Образцы воз-

буждались светодиодом ($\lambda = 465$ нм, $I = 8$ кд) в течение 1 минуты при комнатной температуре. Предварительно на пленки термическим испарением в вакууме наносились пленочные серебряные контакты. Ширина щели между контактами составляла 2 мм.

Спектры фотолюминесценции измерялись при комнатной температуре на установке, которая позволяет регистрировать спектры люминесценции в диапазоне 400—850 нм. Образцы возбуждали стандартным осветителем ОИ-18 с ртутной лампой ДРК-120 ($\lambda = 365$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что пленки кристаллизуются в термически более устойчивую структуру вюрцита и имеют выраженную поликристаллическую структуру. На электронном микроскопе получены снимки поверхности исследуемых образцов. Размер зерна составляет 100—500 нм. Пленки CdS независимо от условий синтеза кристаллизуются в слой толщиной 1—3 мкм.

Полученные пленки обладают проводимостью n -типа, что обусловлено недостатком серы по отношению к стехиометрическому составу. Доминирующими электроактивными дефектами в сульфиде кадмия являются внедренные в междоузлия атомы кадмия, обеспечивающие n -тип проводимости [5].

Экспериментально наблюдалось, что темновой ток исследуемых пленок резко уменьшается по мере увеличения концентрации примеси (рис. 1). При этом все образцы обладают высокой фоточувствительностью. Такой эффект (уменьшение темнового тока) связан с увеличением числа электронов, локализованных на донорных уровнях, количество которых увеличивается с увеличением концентрации примеси. В данных образцах центрами локализации электронов являются такие дефекты как Cl_s^+ , V_s^+ , Cs_i^+ [4].

Возбуждение образцов светодиодом приводит к увеличению фототока по сравнению с темновым значением более чем на порядок. Исследование кинетики релаксации фототока показало, что время релаксации при комнатной температуре составляет 10^3 — 10^4 с.

Это явление обусловлено образующейся в процессе синтеза неоднородной структурой образцов, в результате чего появляются внутренние потенциальные барьеры, разделяющие области разной проводимости и препятствующие рекомбинации неравновесных носителей заряда (рис. 2).

Рекомбинационный барьер создается неосновными носителями, которые перешли из низкоомной области в высокоомную, локализуясь там на глубоких незаполненных локальных уровнях. Наличие барьера, разделяющего рекомбинирующие носители, затрудняет рекомбинацию, сильно увеличивая ее время. При освещении электроны на-

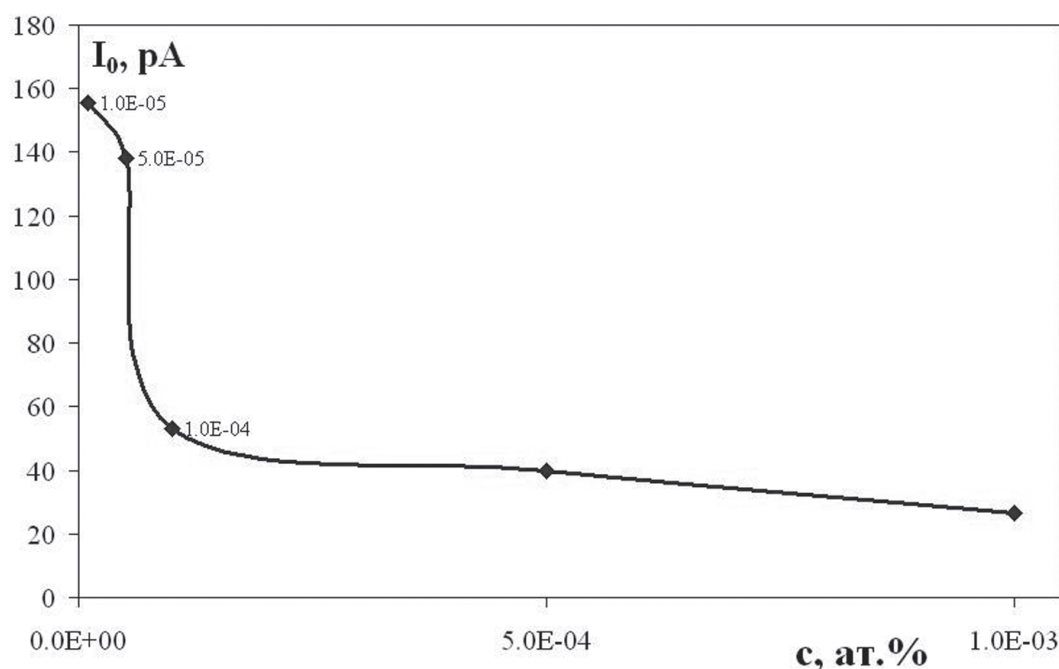


Рис. 1. Зависимость темнового тока пленок CdS от концентрации примеси Cs.

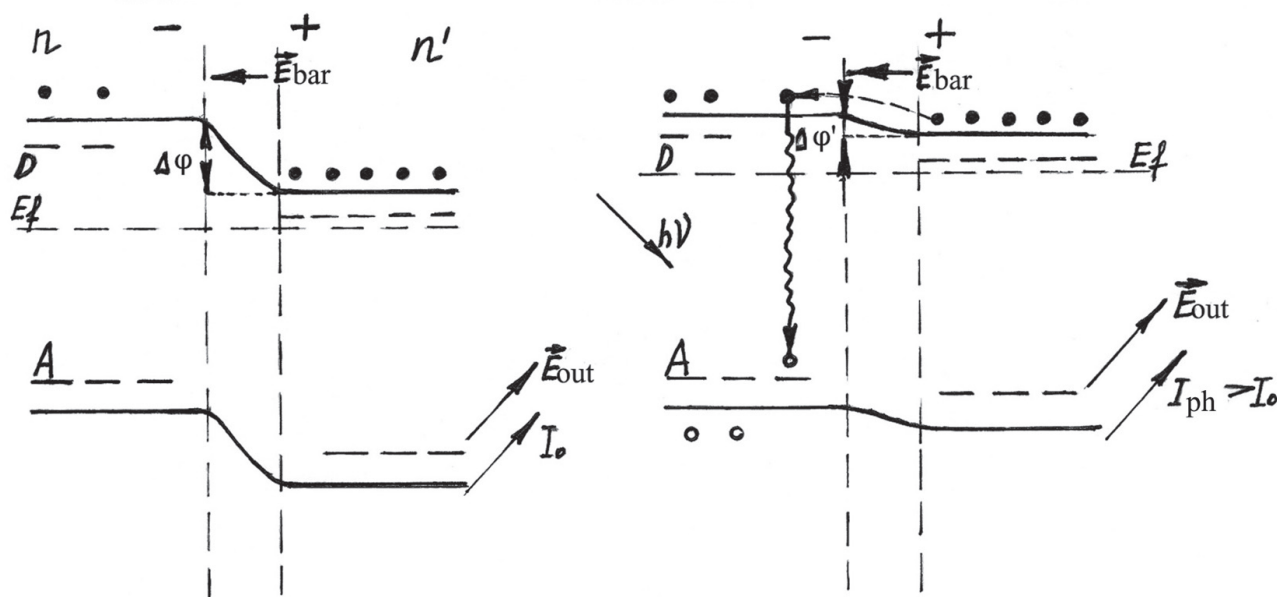


Рис. 2. Модель рекомбинационного барьера между низкоомной (n') и высокоомной (n) областями в объеме полупроводника до возбуждения и после возбуждения образца. A — акцепторные уровни, D — донорные уровни, $\Delta\phi$ — рекомбинационный барьер, $\Delta\phi'$ — рекомбинационный барьер, уменьшенный в результате возбуждения.

капливаются в низкоомной области и создают добавочную проводимость (фотопроводимость). Рекомбинировать с дырками в высокоомной области эти электроны могут, преодолев барьер, уменьшенный по сравнению с его темновым значением за счет созданного освещением заряда электронов и дырок.

По мере рекомбинации через барьер электроны из низкоомной области уходят в высокоомную область, восстанавливая высоту барьера. При этом в начальный момент после выключения возбуждения уменьшение проводимости будет происходить с той же скоростью, что и в однородном полупроводнике за счет рекомбинации электронов и дырок, не разделенных полем барьера. По мере восстановления высоты рекомбинационного барьера темп рекомбинации будет замедляться с течением времени. При этом кривая релаксации фототока не будет экспоненциальной, поскольку в данном случае происходит плавное изменение высоты одного рекомбинационного барьера во времени. Что и наблюдается на эксперименте.

На кривых релаксации фототока пленок CdS, легированных Cs, можно условно выделить два плавно переходящих друг в друга участка (рис. 3). На начальном участке кривых фототок релаксирует примерно с той же скоростью, что и в однородном полупроводнике. Это участок — быстрой релаксации. Последний участок соответствует мед-

ленной рекомбинации. Энергия активации для исследуемых пиролитических пленок CdS экспериментально определена в работе [4] и составляет $E = 0,68 \pm 0,04$ эВ.

Между этими участками можно выделить переходный этап, когда только начинает сказываться эффект, ответственный за запасенную проводимость, и рекомбинация замедляется по сравнению с начальным этапом.

Наклон этих участков на графике с логарифмической шкалой для фототока соответствует эффективному времени жизни носителей заряда τ_i . Таким образом, спад фототока происходит по закону:

$$\Delta\sigma = A_1 \exp^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \exp^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 \exp^{-\frac{t}{\tau_3}},$$

причем $\tau_1, \tau_2 \ll \tau_3$.

При этом наблюдается, что по мере увеличения концентрации примеси τ_1 — эффективное время жизни на первом участке релаксации фототока увеличивается, а τ_3 — уменьшается практически в 2 раза (для $c_{Cs} = 1 \cdot 10^{-5}$ ат. % $\tau_3 = 5.5 \cdot 10^3$ с, для $c_{Cs} = 1 \cdot 10^{-3}$ ат. % $\tau_3 = 3.2 \cdot 10^3$ с). То есть, при малых концентрациях примеси четко можно выделить этапы медленной и быстрой рекомбинации, в случае, когда концентрация примеси составляет $1 \cdot 10^{-3}$ ат. % этап быстрой рекомбинации отсутствует. Возможно, это связано с изменением потенциальных барьеров, обусловленных структурными дефектами, при изменении концентрации примеси.

Введение примеси, в данном случае Cs, обуславливает наличие дефектов типа Cs_i^+ и увеличение числа дефектов V_S^+ , Cl_S^+ . За счет этого при большой концентрации примеси различие между низкоомной и высокоомной областями сглаживается; потенциальный барьер, ответственный за запасенную фотопроводимость, будет меньше, а рекомбинация, в общем, происходит быстрее, чем для пленок с малой концентрацией примеси, сохраняя характер запасенной фотопроводимости.

Для участка, соответствующего запасенной фотопроводимости, реализуется случай так называемой квадратичной рекомбинации. В этом случае релаксация фототока определяется значительно более медленной не экспоненциальной зависимостью. При этом релаксационный процесс характеризуется набором значений эффективного времени жизни.

На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции исследуемых пленок. Природа центров,

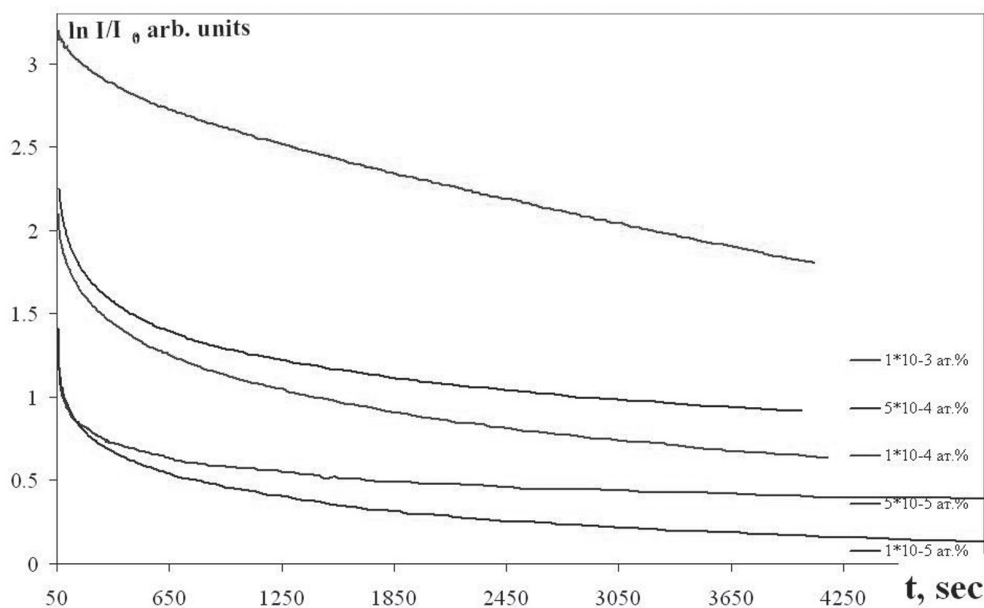


Рис. 3. Кинетика релаксации фототока пленок CdS, легированных Cs разной концентрации.

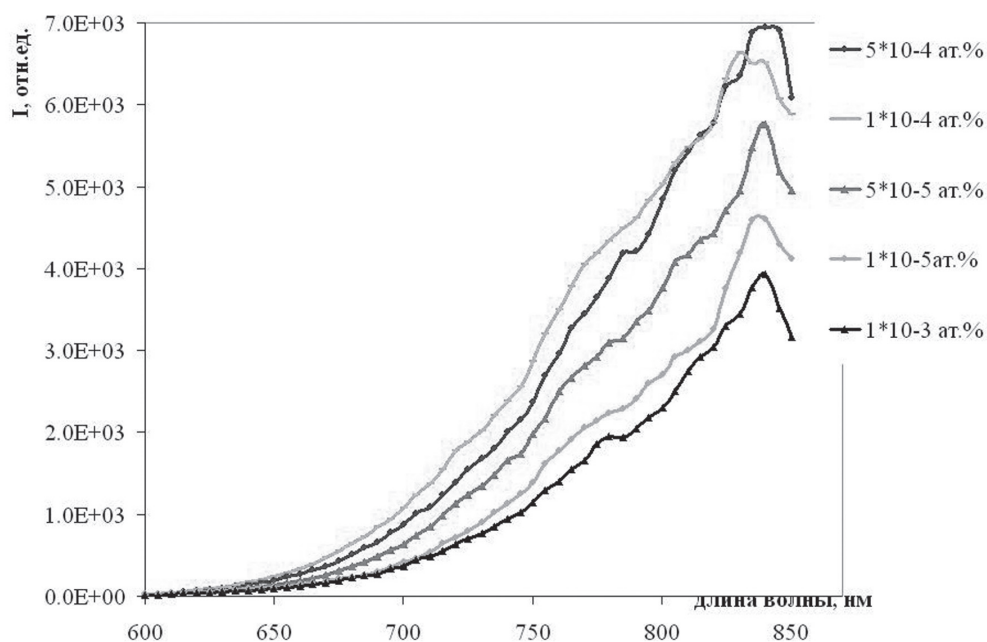


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пленок CdS, легированных Cs разной концентрации.

обуславливающих данную полосу, описана в работе [2]. Как показывает эксперимент при уменьшении концентрации примеси, в данном случае Cs, интенсивность фотолюминесценции уменьшается (исключение пленки CdS(Cs) $c_{Cs} = 1 \cdot 10^{-3}$ ат.%), аналогично при уменьшении концентрации примеси, значение фототока в стационарном состоянии уменьшается.

Таким образом, результаты исследования позволяют оптимизировать технологию получения пиролитических пленок сульфида кадмия с контролируемыми свойствами, в частности, для применения таких новых структур в качестве элементов фотопамяти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майорова Т.Л., Ключев В.Г., Наумов А.В., Семенов В.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 509—513.
2. Майорова Т.Л., Ключев В.Г., Болгова Т.Г., Наумов А.В., Семенов В.Н. // Вестник ВГУ. Серия: Физика, Математика. 2005. № 2. С. 37—43.
3. Майорова Т.Л., Ключев В.Г. // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. № 3. С. 362—366.
4. Майорова Т.Л., Ключев В.Г. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 3. С. 1—2.
5. Угай Я.А., Яценко О.Б., Семенов В.Н., Авербах Е.М.. В кн.: Электроника Воронеж, ВПИ, 1972. С. 247.

Майорова Татьяна Львовна — Воронежская государственная лесотехническая академия, ассистент, 394613, Воронеж, ул. Тимирязева, 8, кафедра общей и прикладной физики; тел. (4732) 537712, e-mail: mtl084@yandex.ru

Ключев Виктор Григорьевич — профессор, физический факультет, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 208394, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Фам Тхи Хаи Мьен — аспирант, физический факультет, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 208780, e-mail: phamhaimien@yahoo.com

Maiorova T. L. — assistant, Chair of the general and applied physics, Voronezh State Forestry Engineering Academy; tel.: (4732) 537712, e-mail: mtl084@yandex.ru

Klyuev V. G. — professor, Physical department, Voronezh State University, , tel.: (4732) 208394, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Pham Thi Hai Mien — post-graduate student, Physical department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: phamhaimien@yahoo.com.