

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНКАХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ A^2B^6 , ОСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА

© 2013 М. А. Джафаров, Э. Ф. Насиров, С. А. Джахангирова, Е. А. Ханмамедова

*Бакинский Государственный Университет, ул. Академика Захид Халилова 23, AZ 1148 Баку, Азербайджанская Республика
e-mail: maarif.jafarov@mail.ru*

Поступила в редакцию 21.06.2013 г.

Аннотация. В настоящей работе рассмотрены особенности фотохимической реакции (ФХР) в плёнках твёрдых растворов A^2B^6 в зависимости от анионного и катионного замещения, технологических режимов их осаждения и термической обработки (ТО). Изучен механизм образования и распада донорно-донорных и донорно-акцепторных пар, а также стационарными и кинетическими методами определены основные параметры, образовавшихся сложных центров.

Ключевые слова — тонкие плёнки, твёрдые растворы, фотохимическая реакция,

ВВЕДЕНИЕ

Большая вероятность образования сложных центров в полупроводниковых плёнках определяется, с одной стороны, наличием в них различных дефектов и их комплектованием, с другой стороны, подвижностью последних в кристаллической решётке. [1, 2]. Исследование ФХР-механизма возникновения центров фоточувствительности, а также природу ассоциации и диссоциации дефектов в плёнках твёрдых растворов, осаждённых из раствора, в настоящее время не теряет свою актуальность. Хотя к настоящему времени существуют информации о возникновении глубоких фотоактивных центров за счёт ФХР, осуществлённой при термической и лазерной обработках [3, 4]. Однако механизм взаимодействия таких центров с имеющимися в полупроводнике неконтролируемыми дефектами при анионном и катионном замещении изучен крайне недостаточно.

Как показывают приведённые далее результаты, исследование процесса восстановления может дать существенную информацию, как о механизме, так и о модели процесса, стимулированного неравновесными носителями.

Ранее в чистых кристаллах CdS наблюдалось вызванное освещением в области $T=150\div 300$ К увеличение стационарного фототока (очувствляющая ФХР) [5]. Такая очуствляющая реакция, приводящая к образованию r -центров и мелких доноров, была обнаружена в плёнках $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Представленная работа посвящена исследованию природы возникновения глубоких фоточувствительных центров в плёнках твёрдых растворов соединений A^2B^6 стационарными и кинетическими методами [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые плёнки $ZnS_{1-x}Te_x$, и $CdSe_{1-x}Te_x$ получены на ситалловых подложках химическим осаждением из водного раствора, содержащего тиомочевину $((NH_2)_2CS)$, диоксид селена (SeO_2) , соли кадмия $(CdCl_2)$ и цинка $(ZnCl_2)$, TeO_2 .

При исследовании плёнок $ZnS_{1-x}Te_x$ ($0.45 < x < 0.6$), были обнаружены фотостимулированные процессы, приводящие к изменению фоточувствительности. Оказалось, что после медленного охлаждения плёнок $ZnS_{1-x}Te_x$ от температуры $350\div 400$ К до 80 К при непрерывной засветке видимым светом, стационарный фототок при 80 К превышал в $80\div 100$ раз фототок, наблюдавшийся при охлаждении образцов в темноте.

В плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$ ($x=0.2$) после термообработки на воздухе в течение $10\div 15$ мин наблюдалась очуствляющая ФХР, энергия активации которой оказалась $0.15\div 0.18$ эВ. Спектральное распределение фототока для плёнок в неочувствленном (кривая 1) и очуствленном (кривая 2) состояниях показано на рис. 1. В плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$ после ТО на воздухе в течение $10\div 15$ мин наблюдалась очуствляющая ФХР, энергия активации которой оказа-

лась $0.17 \div 0.21$ эВ. Исходное состояние восстанавливалось после выдерживания плёнки в темноте в области температур $200 \div 300$ К (рис. 2).

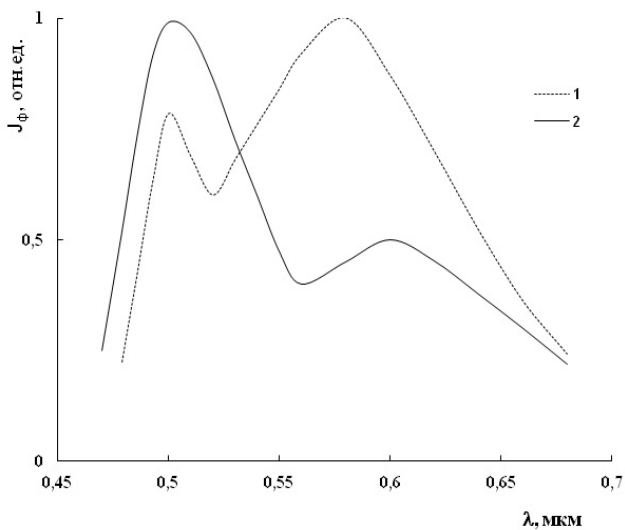


Рис. 1. Спектральное распределение фототока при 80 К в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$: 1 — после охлаждения от 300 К в темноте; 2 — при освещении видимым светом

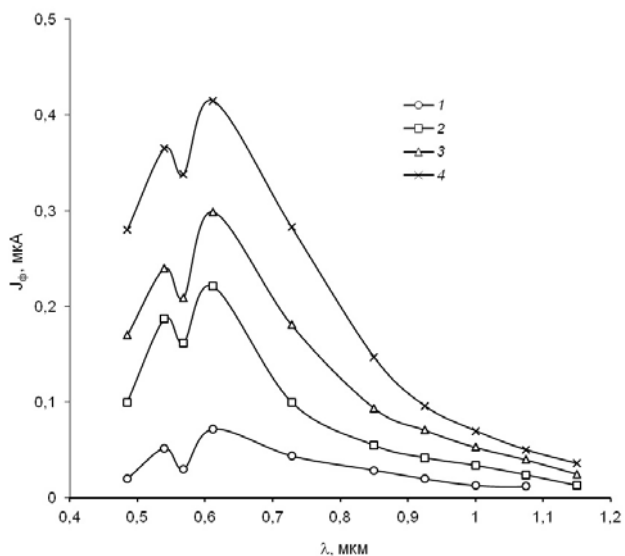


Рис. 2. Спектральное распределение фототока при 80 К в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$: 1 — после охлаждения от 300 К в темноте; 4 — при освещении видимым светом во время охлаждения; 2, 3 — при повторном охлаждении после прогрева в темноте от 80 К до Т, К: 2—300; 3—250

После ФХР фоточувствительность плёнок $CdSe_{1-x}Te_x$ значительно увеличивается в области длин волн $\lambda_1 = 0.68—0.82$ мкм (в зависимости от содержания селена). Хотя с уменьшением содержания селена в исследуемых плёнках интенсивность этих максимумов уменьшается незначитель-

но, при этом наблюдается заметное смещение их в сторону более длинных волн. Такое изменение фотоувствительности ранее обнаруживалось в не термообработанных плёнках $CdSe_{1-x}Te_x$ и предполагалось, что оно связано с захватом электронов вакансией кадмия и образованием г-центров. Глубины залегания этих центров для плёнок с $x = 0.2$ и 0.8 относительно дна зоны проводимости, найденные по длинноволновым границам соответствующих пиков фотоувствительности, составляют 1.57 и 1.38 эВ соответственно [7]. После ТО при температуре $380—400$ °С в течение 3—7 минут фотоувствительность изучаемых плёнок значительно увеличивается. После ТО спектр фотоувствительности исследуемых плёнок расширяется в более длинноволновую сторону, и появляется ярко выраженный дополнительный максимум при $\lambda_2 = 0.95—1.19$ мкм. С увеличением длительности отжига ($3 \leq \tau \leq 7$ мин) интенсивность первого максимума уменьшается, а второго — увеличивается. После 7 минутной термической обработки первый максимум на спектре почти исчезает, а интенсивность второго достигает своего максимального значения. Наблюдаемый нами после ТО дополнительный максимум на спектре фотоувствительности плёнок $CdSe_{1-x}Te_x$ при $\lambda_2 = 0.95—1.19$ мкм свидетельствует о включении новых фотоактивных центров вследствие распада донорно-акцепторных пар $(V_{Cd} - Cd_i)^+$ в изучаемых плёнках. Кинетика фототока для плёнок $CdSe_{1-x}Te_x$ в двух спектральных диапазонах ($\lambda_1 = 0.78$ и $\lambda_2 = 1.15$ мкм) хорошо описывается экспонентой, а его уменьшение после

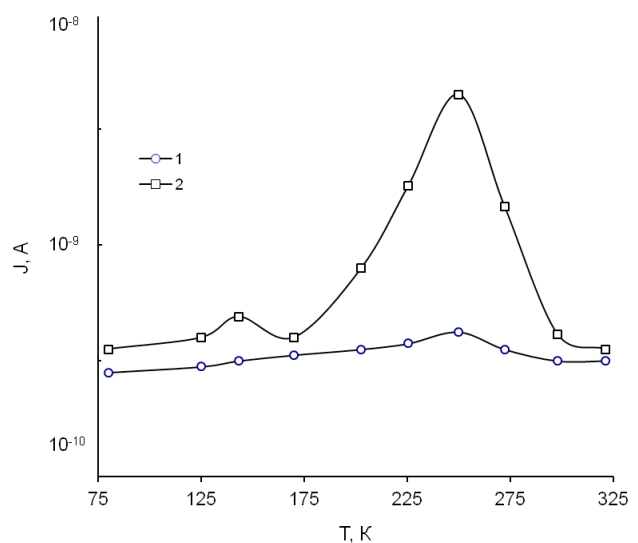


Рис. 3. Термостимулированный ток при фотохимической реакции до (1) и после (2) диффузии в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$, ($x=0.2$)

выключения — гиперболическим законом, который характерен для квадратичной рекомбинации. Это позволяет предполагать, что оба центра являются акцепторными. С ростом интенсивности света скорость нарастания фототока при $\lambda_2 = 1.2$ мкм увеличивается, а скорость спада при этом не зависит от уровня освещённости. С увеличением длительности ТО ($7 \leq \tau \leq 10$ мин) скорость нарастания фототока при λ_1 увеличивается (распад донорно-акцепторной пары $(V_{Cd} - Cd_i)^+$), а для диапазона λ_2 скорость нарастания и спада наоборот уменьшается (образование нового центра). ТСТ термически обработанных в течение 7 минут на воздухе при температуре 650—670 К плёнок $CdSe_{1-x}Te_x$ изображено на рис. 3. Первая ступенька, наблюдаемая на спектре ТСТ, хорошо согласуется результатами работ [8]. При $\lambda = 1.2$ мкм на спектре появляется новая ступенька, свидетельствующая о возникновении второго сложного центра (комплекс). Глубины залегания этих центров для плёнок с $x = 0.5$ относительно потолка валентной зоны, найденные из спектра ФП, составляют 1.5 эВ. Очувствление или вообще изменение проводимости при освещении или инжекции, в принципе, может быть объяснимо либо протеканием ФХР, т. е. ионными (атомными) процессами перестройки дефектов, либо электронными процессами перезарядки, существующих в полупроводнике центров. Возможность изменять с помощью дрейфа в электрическом поле концентраций последних в заданной части образца позволила выяснить причину роста фоточувствительности. С этой целью на все

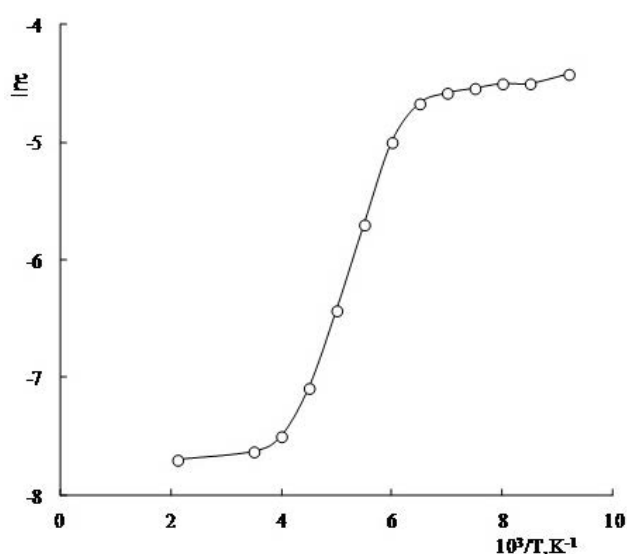


Рис. 4. Кинетика фотохимической реакции $Al/CdSe_{1-x}Te_x$ ($x=0.15$) при различных температурах

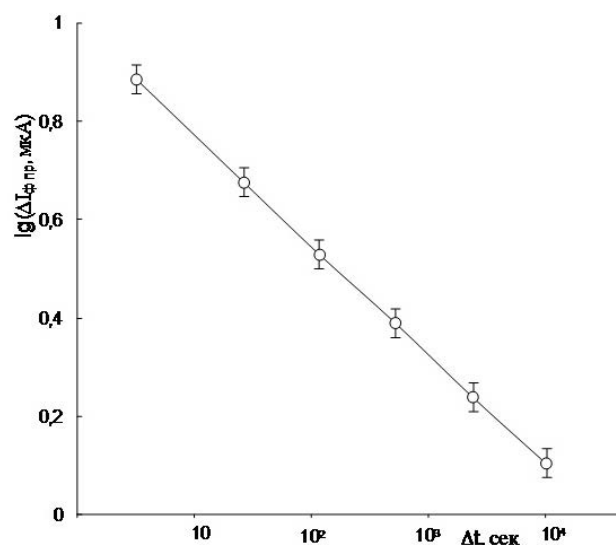


Рис. 5. Зависимость величины фототока в примесном максимуме $J_{ph np}$ от времени выдерживания плёнки $ZnS_{1-x}Se_x$ в темноте при 240 К

четыре угла образца, имеющего форму прямоугольника (с соотношением сторон $a/b \sim 2/3$), были нанесены контакты. Между двумя контактами, нанесёнными на меньшую сторону «а», измерялись спектры фототока до и после протекания ФХР, а также после отключения приложенного «тянущего» поля $E=1 \div 10$ В/см в темноте при температурах $T = 250—300$ К (при включении «тянущего» поля эти два контакта заворачивались и служили катодом, другие же два контакта заворачивались и служили анодом). Рост концентрации мелких доноров у катода приводил к увеличению фототока в этой области образца. В случае очуствляющей ФХР медленное нарастание фототока до его максимального значения при различных температурах описывается экспоненциальной зависимостью с постоянным временем — t . Как видно из рис. 4, зависимость $\ln t \sim 10^3/T$ линейна в определенном интервале температур. С помощью этой зависимости были определены значения энергии активации протекания реакции ($0.29 \div 0.35$ эВ). В плёнках $CdSe_{1-x}Te_x$ проводилась ФХР путём охлаждения её от 300 К при непрерывном освещении до азотной температуры, и при 80 К измерялся спектр фототока. Затем образец быстро нагревался в темноте до определённой температуры T_p , выдерживался при этой температуре в течение времени Δt и быстро охлаждался до 80 К, после чего снова измерялся спектр фототока. Далее исследовались зависимости $J_f(\Delta t)$ при фиксированной T_p или $J_f(T_p)$ при фиксированном Δt (ΔJ_f — разность между значениями J_f в состоянии

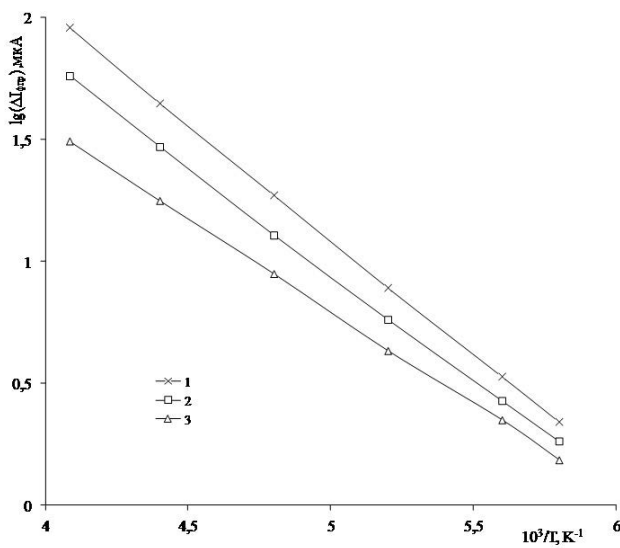


Рис. 6. Зависимость скорости процесса (величины изменения $J_{\phi пр}$ при постоянном времени выдерживания в темноте) от температуры в плёнке $CdSe_{1-x}Te_x$

с полностью проведённой ФХР и частично разрушенной после выдерживания в темноте ФХР). Между измерениями каждой точки зависимости $\Delta J_f(\Delta t)$ или $\Delta J_f(T_p)$ снова проводилась ФХР. Зависимость $J_f(\Delta t)$ представляет собой кинетику процесса разрушения r -центров при температуре T_p (рис. 5). Оказалось, что по характеру зависимостей J_{ϕ} от T_p все исследованные нами плёнки $CdSe_{1-x}Te_x$ можно разделить на две группы. В плёнках первой группы состояние с ФХР разрушается значительно уже при $T_p=220$ К. В плёнках второй группы при прогреве до этой температуры J_f уменьшается всего на несколько процентов, а резкое уменьшение J_f наступает только при увеличении температуры до 300 К. В работе подробно исследованы плёнки первой группы. Зависимость $J_f(\Delta t)$ для этих плёнок представляет собой экспоненту, и, следовательно, зависимость $\Delta J_f(T_p)$ при Δt , соответствующая начальному участку экспоненты, характеризует температурную зависимость постоянного времени процесса. Кривые $\Delta J_f(T_p)$ при различных Δt также представляют собой экспоненты. Определённая из наклона прямых $\Delta J_f \sim 1/T$ энергия активации процесса разрушения r -центров составляет $0,17 \div 0,21$ эВ (рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью различных стационарных и кинетических методов было установлено, что в CdS и его аналогах имеют место ФХР, которые представляют собой процессы образования новых центров в полупроводнике, а именно — процессы перестройки имеющихся дефектов: ассоциация или

диссоциация сложных центров, диффузия дефектов из стоков.

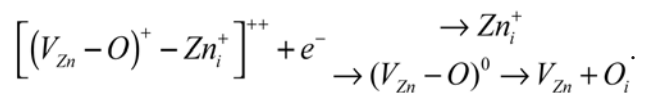
Подбирая условия проведения ФХР и величину «тянущего» поля, интенсивность освещения, напряжённость «тянущего» поля, время выдержки при освещении и под напряжением таким образом, чтобы значения фототока при освещении излучением из области собственного поглощения в состоянии после ФХР и после дрейфа были одинаковыми, мы получили в обоих случаях одинаковые изменения в значениях фототока.

Известно, что процесс образования ДАП заключается в следующем. Благодаря кулоновским взаимодействиям между донорами (D_i^+ или D_i^{++}) или акцепторами (A_s^-) образуются ДАП ($D_i^{++} A_s^-$) или ($D_i^{++} A_s^-$)⁺. Этот процесс комплексообразования по закону действующих масс описывается обратной реакцией типа: $D_i^+ + A_s^- \leftrightarrow C^0$. В условиях равновесия концентрации пары $C^0(N_c)$ и её донорных и акцепторных компонентов связаны уравнением $N_c / N_D N_A = K_c(T)$, где $K_c(T)$ — постоянная комплексообразования [6].

С этой точки зрения, по-нашему мнению, распавшиеся после ТО пары $(V_{Zn} - Zn_i)^+$ образуют комплексы с более глубокими энергетическими уровнями. По-видимому, этот центр принадлежит комплексу $(V_{Zn} - O_i)^+$, так как если он соответствовал бы другому центру (например, одному из состояний дивакансии кадмия (V_2^0)), тогда после высокотемпературный ТО он должен был отжечься. Но в наших измерениях этого не обнаруживалось. Следовательно, можно предполагать, что на начальном этапе отжига ($T \leq 470$ К) атомы O_i эффективно захватывают вакансии кадмия, а на втором этапе ($T \geq 470$ К) отжига они образуют с Zn_i

более сложные комплексы $[(V_{Zn} - O)^+ - Zn_i^+]^{++}$.

При протекании ФХР эти сложные центры ДАП распадаются следующим образом:



Для определения энергии активации восстановления исходного состояния в темноте при различных температурах измерялась кинетика уменьшения концентрации образовавшихся при ФХР r -центров N_r . Изменения n_r регистрировались по изменению стационарного фототока, возбуждённого светом из примесного максимума фотопроводимости J_f , соответствующего переводу электронов из r -центров в зону проводимости.

В этом случае $J_f \sim N_r \tau_r$ (τ_r — время рекомбинации свободных электронов на r -центры). Поскольку τ_r практически не изменяется в процессе ФХР [6], можно записать $J_f \sim N_r$.

Таким образом, энергия активации протекания ФХР с точностью до ошибки эксперимента совпадает с энергией активации восстановления исходного состояния ϵ_b . Это означает, что оба процесса контролируются диффузией одного и того же дефекта ($\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon_d$), при этом ускорение диффузии при освещении не имеет места. Этот вывод подтверждается также тем фактом, что энергия активации исследуемого процесса не зависит от ширины запылённой зоны плёнок и положения r -центров. Поскольку V_{Cd} и V_{Zn} неподвижны при температурах протекания реакции, то очевидно, что подвижным дефектом является образующийся в процессе ФХР донор. Действительно, как показывают исследования, аналогичные тем, которые были проведены в [1, 2], при приложении электрического поля $E \approx 10^3$ В/см при $T = 200 \div 300$ К эти доноры накапливаются у катода, т. е. подвижны в решётке при температурах протекания реакции. Как видно из выше приведённых результатов, энергия активации их диффузии не совпадает с ϵ_d для Cd. Это позволяет сделать вывод, что данные ФХР не являются процессом рождения френкелевской пары в подрешётке Cd, а представляет собой процесс распада ДАП, состоящих из r -центра и донора.

Одновременное появление доноров Cd и акцепторов V_{Cd} можно объяснить либо фотостимулированным распадом ДАП, либо рождением в присутствии неравновесных носителей френкелевских пар дефектов в подрешётке Cd. В работе [9] предполагалось, что эта ФХР представляет собой фотостимулированный процесс распада ДАП, обусловленный исчезновением сил кулоновского притяжения между донором и акцептором (в результате захвата акцептором неравновесных дырок) и последующей диффузией Cd. Однако измеренная впоследствии энергия активации диффузии Cd (ϵ_d) оказалась равной 0.25 эВ [10]. Для объяснения разницы в величинах ϵ_a и ϵ_d предполагалось, что при освещении имеет место ускорение диффузии одного из компонентов пары при рекомбинации на нем неравновесных носителей. Кинетика процесса ассоциации доноров с акцепторами описывается

уравнением [11]: $\frac{dN_{da}}{dt} = 4\pi D r_0 N_d N_a$, где D —

коэффициент диффузии подвижного дефекта; r_0 — радиус захвата (расстояние, начиная с которого

становится возможным протекание реакции ассоциации); N_d и N_a — концентрации доноров и акцепторов (r -центров), соответственно.

Следовательно, процесс ассоциации может быть реакцией первого или второго порядка. Экспоненциальная зависимость $J_{fnp}(\Delta t)$ означает, что в нашем случае имеет место реакция первого порядка. Одна из возможных причин этого может состоять в том, что компоненты пары при освещении не расходятся на значительные расстояния, так что расстояние между ними оказывается меньше r_0 . В этом случае каждый подвижный дефект перемещается к закреплённому атому противоположного знака в своей собственной сфере.

Именно этим объяснялась экспоненциальная кинетика образования пар междоузельного Li с акцепторами замещения в Ge и Si [12, 13]. Как следует из сопоставления температурных зависимостей фототоков в области $T = 80 \div 150$ К до и после протекания ФХР, отношение фототоков в очувствленном и исходном состояниях с понижением T уменьшается и при температурах, при которых доноры полностью заполнены неравновесными электронами, становится близким к 1. Это означает, что образующиеся при ФХР доноры полностью компенсируют возникающие одновременно с ними r -центры. Следовательно, концентрации доноров и акцепторов, участвующих в ФХР, примерно одинаковы. Поэтому можно полагать, что в исследованных плёнках имеет место первая причина экспоненциальной кинетики. Рассчитанный по [14] коэффициент диффузии донора при $n_r = 10^{15}$ см⁻³ составляет $10^{-9} e^{-0.173B/kT}$ см²/с.

Таким образом, в процессе ФХР в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$ происходит фотостимулированное образование мелких доноров, компенсирующих r -центры, что приводит к росту фоточувствительности плёнок. Низкотемпературная очувствляющая ФХР в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$ и $CdSe_{1-x}Te_x$ представляет собой процесс распада ДАП, состоящих из r -центров и доноров Cd, Zn, и обусловлена условиями осаждения и ТО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar P. et al. // Optical Materials. 2004. V. 27. P. 261—264.
2. Кудий Д. А. и др. // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. 2009. № 2. С. 69—73.
3. Козлов В. А., Козловский В. В. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 769—795.
4. Бухаров В. Э., Роках А. Г., Стецюра С. В. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 93—98.

5. *Кудрявцев И. К.* // Вестник МГУ. Сер.2. Химия. 2004. Т. 45. № 5. С. 275—296.
6. *Dumbrava A.* // Chalcogenide Letters. 2009. V. 6. № 9. P. 437—443.
7. *Гаврилов С. А. и др.* // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 228—232.
8. *Cortes A. et al.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2004. V. 82. № 1—2. P. 21—34.
9. *Наумов А. В. и др.* // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 523—529.
10. *Болгова Т. Г. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 1. С. 13—17.
11. *Болгова Т. Г.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2009. 23 с.
12. *Шейнкман М. К.* Физика соединений A^2B^6 . М: Наука, 1986. С. 145.
13. *Гарягдыев А., Городецкий И. Я. и др.* // ФТП. 1987. Т. 21. Вып. 3. С. 400—403.
14. *Лаикарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К.* Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев, 1981. 264 с.

Джафаров Маариф Али оглы — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики полупроводников, Бакинский государственный университет; тел.: +994503215733, e-mail: maafif.jafarov@mail.ru

Насиров Эльшан Фаяз оглы — с. н. с. лаборатории физики полупроводников, Бакинский государственный университет; тел.: +994503169182, e-mail: elshan_nasirov@yahoo.com

Джахангирова Сона Али кызы — доцент, кафедра физики полупроводников, Бакинский государственный университет; тел.: +994503477019, e-mail: dadashovaelmira@mail.ru

Ханмамедова Эльмира А. — преподаватель Нефтяной Академии; тел.: +994503477019

Jafarov Maarif Ali — Dr. Sci. (Phys.—Math.), Professor, Department of Semiconductor Physics, Baku State University; tel.: +994503215733, e-mail: maafif.jafarov@mail.ru

Nasirov Elshan Fayaz — Senior Researcher of the Laboratory of Semiconductor Physics; Baku State University; tel.: +994503169182, e-mail: elshan_nasirov@yahoo.com

Jahangirova Sona Ali — Associate Professor, Department of Semiconductor Physics, Baku State University; tel.: +994503477019, e-mail: dadashovaelmira@mail.ru

Chanmammadova Elmira A. — Lecturer of the Oil Academy; tel.: +994503477019