

Фотопроводимость пленок CdS, чистых и с примесями ионов щелочных металлов

© Т.Л. Майорова[†], В.Г. Ключев, Ю.С. Бездетко

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 7 ноября 2013 г. Принята к печати 28 ноября 2013 г.)

Исследованы неравновесные электронные процессы, происходящие при разгорании и релаксации фотопроводимости пиролитических пленок сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами. Нарастание фототока и его релаксация происходят медленно. В некоторых случаях на кривой разгорания фототока наблюдается *S*-образность, а также несколько „порогов“. Зависимость стационарного фототока от интенсивности возбуждения носит сверхлинейный характер. Введение примеси щелочных металлов приводит к увеличению фототока пленок сульфида кадмия по сравнению с чистыми вплоть до порядка. Наблюдаемые особенности кинетики фотопроводимости исследуемых структур объясняются существенным влиянием центров прилипания нескольких типов на поведение неравновесных носителей заряда.

1. Введение

Приготовление тонких пленок сульфида кадмия с заданными характеристиками по-прежнему представляет большой интерес из-за успешного применения их в различных областях современной техники, в частности при изготовлении высокоэффективных и дешевых солнечных элементов, основанных на гетеропереходах из поликристаллических пленок CdTe/CdS [1–3]. Следует отметить, что для таких структур требуется высокое время жизни неравновесных носителей заряда.

Наиболее распространенным методом изучения поведения неравновесных носителей заряда является исследование нестационарной фотопроводимости. Релаксация фотопроводимости позволяет непосредственно определить время жизни неравновесных носителей заряда, а в комбинации с методом стационарной фотопроводимости можно установить наличие рекомбинационных центров и центров прилипания [4].

В данной работе представлены результаты исследования неравновесных электронных процессов, происходящих при разгорании и релаксации фотопроводимости пиролитических пленок сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами.

2. Методика эксперимента

Исследуемые структуры получены методом пиролиза водных растворов тиомочевинных координационных соединений с осаждением на нагретую ситалловую подложку [5]. Температура подложки при напылении составляла 450°C. В качестве легирующих примесей использовались хлориды щелочных металлов (Li, Na, K, Rb). Концентрация примеси составляла $C_{Me} = 1 \cdot 10^{-5}$ ат% по катиону. Фактическое содержание примеси в пленке определялось методом пламенной фотометрии. Полученные результаты подтверждают, что введенная в раствор доля щелочного металла сохраняется и в пленке [6].

По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что пленки кристаллизуются в термически более устойчивую структуру вюрцита и имеют выраженную поликристаллическую структуру. В 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.

Для исследуемых структур при комнатной температуре проводились измерения фототока в процессе фотовозбуждения и после его прекращения. Образцы возбуждались светодиодом (длина волны $\lambda = 465$ нм, максимальная сила света 8 кд), интенсивность изменялась в диапазоне $J = 2–6$ кд. Предварительно на образцы термическим испарением наносились пленочные индиевые контакты. Согласно работам ряда исследователей, индий дает хороший омический контакт с сульфидом кадмия [7].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследуемые пиролитические пленки сульфида кадмия обладают проводимостью *n*-типа, что обусловлено недостатком серы по отношению к стехиометрическому составу. Доминирующими электрически активными дефектами в CdS являются внедренные в междоузлия атомы кадмия, которые и обеспечивают *n*-тип проводимости [8,9]. Темновой ток в исследуемых пленках, как чистых, так и легированных щелочными металлами, составляет 0,6 нА.

Получены кинетические кривые тока $I(t)$ пиролитических пленок сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами, при разных интенсивностях возбуждающего излучения. На рис. 1 представлена кинетика фототока для чистых пленок CdS. Эксперимент показывает, что для исследуемых структур наблюдается медленное нарастание фототока, причем в некоторых

[†] E-mail: mtl084@yandex.ru

случаях на начальном этапе фотовозбуждения наблюдается S-образность кривой кинетики фототока (рис. 1, вставка). Для некоторых интенсивностей возбуждения на кривой возрастания фототока можно отметить наличие „порогов“ (рис. 2). Такие особенности являются следствием процессов захвата носителей заряда на ловушки. При большой концентрации пустых ловушек для основных носителей заряда (в нашем случае электронов) почти каждый возбужденный носитель будет немедленно захвачен и потребуются время, прежде чем квазиуровень Ферми под действием возбуждения поднимется достаточно высоко, чтобы обеспечить необходимую для стационарного состояния концентрацию свободных электронов. Если глубина ловушек такова, что тепловое возбуждение захваченных электронов мало

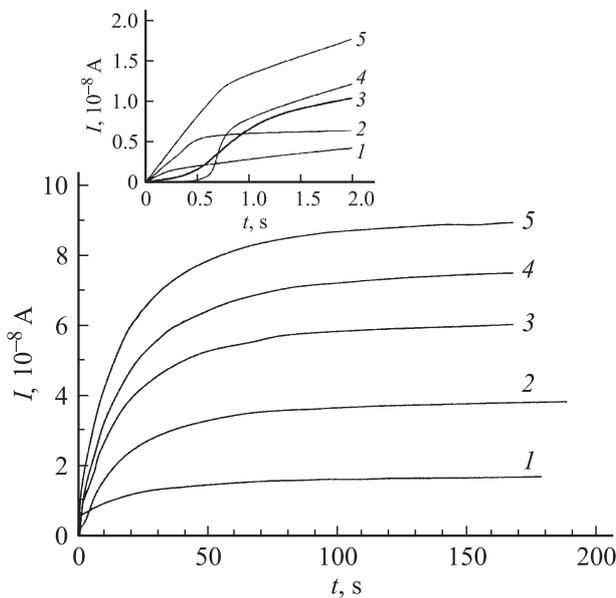


Рис. 1. Кинетика фототока пиролитических пленок CdS при разных интенсивностях возбуждающего света J , кд: 1 — 2.1, 2 — 3.6, 3 — 4.6, 4 — 5.3, 5 — 5.8. На вставке — кинетика в первые 2 с фотовозбуждения.

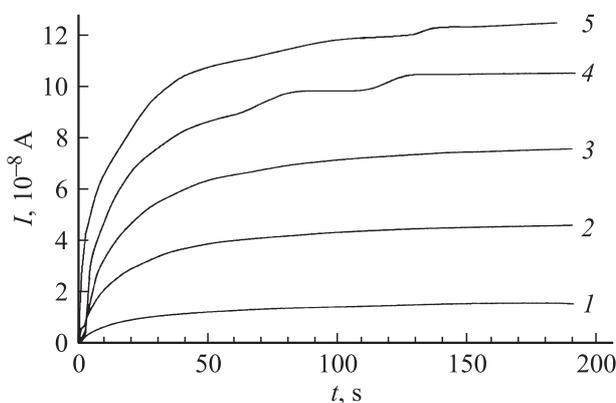


Рис. 2. Кинетика фототока пиролитических пленок CdS, легированных Li, при разных интенсивностях возбуждающего света J , кд: 1 — 2.1, 2 — 3.6, 3 — 4.6, 4 — 5.3, 5 — 5.8.

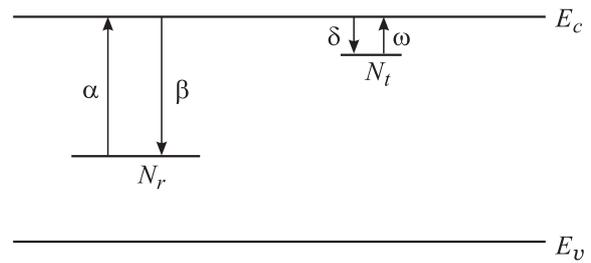


Рис. 3. Зонная схема полупроводника с двумя центрами. E_c — зона проводимости, E_v — валентная зона.

вероятно, то в начальный момент фотовозбуждения наклон кривой нарастания фототока почти равен нулю, а потом фототок довольно резко увеличивается, достигая стационарного значения. В этом случае кривая имеет S-образную форму.

Медленное пороогообразное нарастание фототока можно пояснить, рассматривая модель с двумя центрами (рис. 3):

$$\frac{dn}{dt} = \alpha + \omega n_t - \beta n n_r^+ - \delta (N_t - n_t) n, \quad (1)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \delta (N_t - n_t) n - \omega n_t, \quad (2)$$

$$n_r^+ = n + n_t. \quad (3)$$

Здесь n — концентрация свободных электронов, n_t — концентрация электронов, захваченных на ловушку, N_t — концентрация ловушек, n_r^+ — концентрация дырок, захваченных на центры рекомбинации, N_r — концентрация центров рекомбинации, α — скорость возбуждения, β — вероятность захвата электрона на центр рекомбинации, δ — вероятность захвата электрона на ловушку, ω — вероятность освобождения электрона с ловушки.

Считая, что захват на ловушки играет существенную роль в рассматриваемых процессах, получим характерное время $\tau_1 = 1/\delta N_t$ — это время достижения квазистационарного состояния, т.е. начала „порога“ на кривой нарастания фототока. Этот „порог“ имеет место вплоть до времени $\tau_2 = (N_t/\alpha) - (\omega/\alpha\delta)$, если освобождение электронов с ловушек преобладает над захватом их на рекомбинационные центры. В противоположном случае $\tau_2 = N_t/\alpha$. Следует отметить, что условие $\tau_1 \ll \tau_2$ является необходимым, чтобы наблюдать существование „порога“ на кривой нарастания фототока. Наличие нескольких „порогов“ (перегибов) на кривой нарастания фототока свидетельствует о существовании нескольких ловушек с различными концентрацией, глубиной и сечением захвата. Кроме того, как следует из выражения для τ_2 , по мере увеличения интенсивности возбуждения „протяженность порога“ сокращается и на кривой нарастания фототока в случае существования нескольких типов ловушек ступенчатая структура будет более сглаженной, некоторые „пороги“ будут вообще неразличимы.

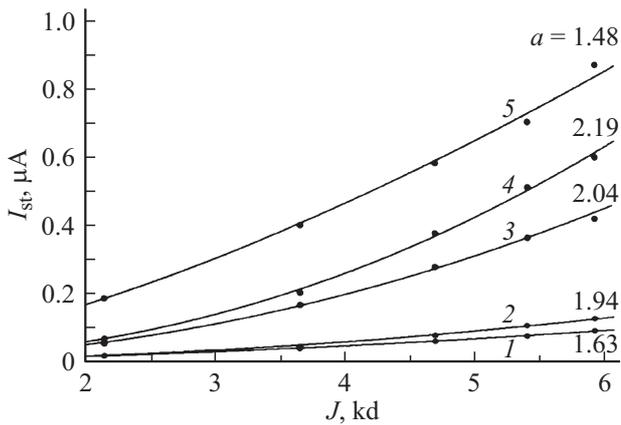


Рис. 4. Зависимости стационарного значения фототока чистых и легированных пленок CdS от интенсивности возбуждающего света: 1 — CdS, 2 — CdS:Li, 3 — CdS:Na, 4 — CdS:K, 5 — CdS:Rb.

После выключения фотовозбуждения релаксация фототока исследуемых структур происходит медленно. Время релаксации фототока составляет 10^2 с и более. На кривой релаксации фототока можно выделить быструю и медленную компоненты. Быстрая компонента обусловлена рекомбинацией неравновесных электронов и дырок, ей соответствует время жизни свободных электронов. Затем на кривой релаксации фототока проявляется роль центров прилипания. Этот участок, соответствующий медленной компоненте, обусловлен опустошением ловушек. Поскольку в процессе фотовозбужденной проводимости исследуемых пиролизических пленок принимают участие несколько ловушек с различными энергиями E_t и сечениями захвата S_t , релаксация фототока происходит по неэкспоненциальному закону. Вообще говоря, в таком случае кривая релаксации описывается функцией вида

$$I = \frac{I_{st}}{(1 + At)^B}, \quad (4)$$

где I_{st} — стационарный ток, A и B — постоянные, которые могут изменяться с течением времени [7,10].

Ранее [10,11] для пиролизических пленок сульфида кадмия проводились оценки энергий уровней ловушек E_t , ответственных за длительную релаксацию фототока. Получено, что ловушки распределены по энергиям в интервале $E_t = 0.2-0.4$ эВ. Можно считать, что это распределение равномерное, хотя может иметь максимумы и минимумы [10].

На рис. 4 представлены зависимости стационарного значения фототока от интенсивности возбуждения (J) для пленок сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами. При аппроксимации этих зависимостей степенной функцией показатель степени a принимает значения от 1.48 до 2.19. Показатели степени a для исследуемых пленок указаны на рис. 4. Такой характер зависимости стационарного значения фототока от интенсивности возбуждения согласуется с предположением о существенном влиянии центров прилипания

нескольких типов на поведение неравновесных носителей заряда в исследуемых структурах [7]. Сверхлинейная зависимость фототока от интенсивности света может быть объяснена на основе представлений об очувствлении и электронном легировании [12]. В нашем случае мы имеем дело с несколькими центрами прилипания, отличающимися энергетическими уровнями и сечениями захвата. По мере увеличения интенсивности света квазиуровни Ферми смещаются к зонам, в результате центры прилипания превращаются в уровни рекомбинации „нового класса“, т. е. отличающиеся от уже существовавших центров рекомбинации. Так, по мере того как уровни прилипания становятся уровнями рекомбинации, будет непрерывно увеличиваться время жизни электронов, и фототок увеличивается сверхлинейно при возрастании интенсивности света. Можно отметить, что при этом время достижения стационарного значения фототока не зависит от интенсивности возбуждения.

Введение щелочных металлов в пленочные структуры сульфида кадмия приводит к увеличению стационарного фототока. При этом время достижения стационарного значения фототока (t_{st}) также увеличивается. Если для пленок CdS $t_{st} = 160$ с, для CdS:Li $t_{st} = 180$ с, то для пленок сульфида кадмия, легированных Na, K, Rb, $t_{st} = 500$ с и более. На рис. 5 представлена зависимость стационарного значения фототока от квадрата ионного радиуса (R) легирующего металла. Ранее [5,13] методом фотолюминесценции и термостимулированной проводимости было показано, что при легировании CdS щелочными металлами образуются неглубокие донорные уровни Me_i^+ , которые выполняют роль центров прилипания. Согласно рассмотренной модели, стационарное значение фототока определяется значением концентрации

$$n_{st} = \frac{\alpha + \omega n_t}{\beta n_t^+ + \delta N_t}, \quad (5)$$

т. е. пропорционально вероятности освобождения электронов с ловушек (ω). В свою очередь ω связана с

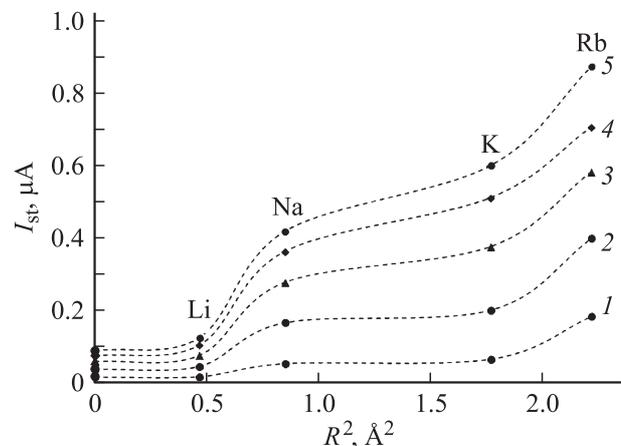


Рис. 5. Зависимости стационарного значения фототока пленок CdS от квадрата ионного радиуса атома легирующего металла для разных интенсивностей возбуждающего света J , кд: 1 — 2.1, 2 — 3.6, 3 — 4.6, 4 — 5.3, 5 — 5.8.

характеристиками ловушки следующим образом:

$$\omega = N_{\text{eff}} v S_t \exp(-E_t/kT), \quad (6)$$

где N_{eff} — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, v — тепловая скорость электрона, S_t — сечение захвата ловушки, E_t — энергетический уровень ловушки, T — температура, k — постоянная Больцмана. Оценочно „нормальная“ величина сечения захвата пропорциональна квадрату радиуса дефекта, обеспечивающего данный уровень. Таким образом, учитывая сказанное, можно объяснить увеличение стационарного значения фототока, наблюдаемое при легировании щелочным металлом с большим радиусом.

4. Заключение

Таким образом, для пиролизических пленок сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами, наблюдается медленное нарастание фототока. В некоторых случаях (при варьировании интенсивности фотовозбуждения или легирующей примеси) может наблюдаться S-образность кривой нарастания фототока, а также несколько „порогов“.

Релаксация фототока исследуемых структур происходит медленно. Время релаксации составляет 10^2 с и более. Кинетика релаксации описывается сложным неэкспоненциальным законом.

Полученные зависимости фототока пиролизических пленок CdS от интенсивности возбуждения аппроксимируются степенной функцией, показатель степени которой > 1 . При этом время достижения стационарного значения фототока не зависит от интенсивности возбуждения.

Введение примесных атомов щелочных металлов в пленочные структуры CdS приводит к увеличению стационарного фототока. При этом наблюдается зависимость величины стационарного фототока от радиуса иона легирующего металла. Следует отметить, что такое легирование приводит также к увеличению времени достижения стационарного значения фототока.

Таким образом, наблюдаемые особенности кинетики фотопроводимости пиролизических пленок сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами, обусловлены существенным влиянием центров прилипания на поведение неравновесных носителей заряда. Следует отметить, что в исследуемых структурах существует несколько типов таких центров прилипания с различными энергетическими уровнями и сечениями захвата.

В поликристаллических пленках CdS выполнять роль центров прилипания могут дефекты V_{Cd}^{2-} , V_{Cd}^- , причем вероятность образования дефектов V_{Cd}^- при легировании увеличивается. С другой стороны, при легировании щелочными металлами CdS образуются центры типа Me_i^+ , параметры которых оказывают влияние на величину

фототока исследуемых структур. Кроме того, взаимодействие захваченных на ловушки электронов с межузельными ионами может обуславливать длительную кинетику нестационарной фотопроводимости.

Список литературы

- [1] G.C. Morris, S.K. Das, P.G. Tanner. *J. Cryst. Growth*, **117**, 929 (1992).
- [2] Г.Ф. Новиков, Е.В. Рабенко, М.В. Гапанович. *ФТП*, **44**, 600 (2010).
- [3] J. Luschnitz, B. Siepen, J. Schaffner, K. Lakus-Wollny, G. Haindl, A. Klein, W. Jaegermann. *Thin Sol. Films*, **517**, 2125 (2009).
- [4] А.И. Власенко, А.В. Любченко. *ФТП*, **28**, 1219 (1994).
- [5] Т.Л. Майорова, В.Г. Ключев, А.В. Наумов, В.Н. Семенов. *ЖПС*, **72** (4), 509 (2005).
- [6] А.В. Наумов, В.Н. Семенов, Е.Г. Гончаров. *Неорг. матер.*, **37** (6), 647 (2001).
- [7] Р. Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (М., Изд-во иностр. лит., 1962).
- [8] Я.А. Угай, О.Б. Яценко, В.Н. Семенов, Е.М. Авербах. В кн.: *Электроника* (Воронеж, ВПИ, 1972).
- [9] М.Н. Левин, В.Н. Семенов, О.В. Остапенко. *Письма ЖТФ*, **28**, 10 (2002).
- [10] Т.Л. Майорова, В.Г. Ключев, Т.В. Самофалова. *ФТП*, **45** (5), 577 (2011).
- [11] Т.Л. Майорова, В.Г. Ключев, М. Фам Тхи Хаи. *Рос. нанотехнологии*, **7** (2–6), 103 (2012).
- [12] А. Роуз. *Основы теории фотопроводимости* (М., Мир, 1966).
- [13] Т.Л. Майорова, В.Г. Ключев. *ФТП*, **43** (3), 311 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Fotoconductivity of CdS films both pure and doped with alkaline metals

T.L. Mayorova, V.G. Klyuev, J.S. Bezdetko

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract The nonequilibrium electron processes have been investigated during excitation and relaxation of photo conductivity in the pyrolytic CdS films both pure and doped with alkaline metals. The photocurrent increase and its relaxation were slow. In some cases the curves of photocurrent increase was of an S-shape and also had several „thresholds“. The dependence of the stationary photocurrent on the excitation intensity was superlinear. Doping of CdS films with alkaline metals resulted in multiplying of photocurrent by up to one order in comparison with pure one. The observed peculiarities of photocurrent kinetics in the pyrolytic CdS films were explained by substantial influence of trapping centers of several types on the behavior of nonequilibrium charge carriers.