

# Рекомбинационные процессы в пиролитических пленках сульфида кадмия

© Т.Л. Майорова<sup>¶</sup>, В.Г. Ключев

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

(Получена 10 апреля 2008 г. Принята к печати 10 июня 2008 г.)

Посвящена исследованию фотоэлектрических свойств пиролитических пленок сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами. Установлено, что исследуемые пленки обладают длительной релаксацией фотопроводимости при комнатной температуре ( $t = 10^3 - 10^4$  с). Это явление связано с наличием внутренних потенциальных барьеров между областями разной проводимости. Определена энергия активации релаксации запасенной проводимости  $E = 0.68$  эВ. Методом термостимулированной проводимости для исследуемых пленок определено наличие трех уровней локализации электронов, связанных с вакансией серы (0.48 эВ), кислородом на месте серы (0.5 эВ) и адсорбированным атомом щелочного металла (0.53 эВ). По результатам исследований рекомбинационных процессов построена энергетическая модель уровней в запрещенной зоне пиролитических пленок сульфида кадмия, легированных щелочными металлами.

PACS: 61.72.uj, 71.55.Gs, 73.50.Pz, 78.55.Et

## 1. Введение

В настоящее время поликристаллические полупроводники на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  привлекают к себе все большее внимание из-за потенциальной возможности использования их в полупроводниковой технике, микро- и нанoeлектронике.

Ранее проведенные исследования [1–3] позволили сформулировать условия получения методом пиролиза достаточно чистых слоев сульфидов металлов, твердых растворов и гетероструктур на их основе. Анализ метода получения и свойств пленочных структур показал, что пиролитические пленки являются перспективным недорогим материалом для использования их в качестве солнечных элементов, источников и детекторов излучения. Возможность введения в пленки активных примесей непосредственно в процессе получения позволяет расширить диапазон их полезных свойств.

Однако применение таких пленок требует знания закономерностей образования в них структурных дефектов, а также выработки стратегии управления свойствами таких структур в процессе синтеза.

В работах [4–6] установлено, что пиролитические пленки сульфида кадмия характеризуются квантовым выходом фотолюминесценции  $\sim 1\%$  при комнатной температуре. Определены оптимальные условия синтеза (температура напыления, концентрация легирующей примеси, сорт атома легирующего металла) исследуемых структур, обеспечивающие максимальную интенсивность фотолюминесценции пленок:  $T_{\text{sub}} = 450^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{Me}} = 1 \cdot 10^{-5}$  ат%. Установлено, что легирование пиролитических пленок сульфида кадмия щелочными металлами приводит к увеличению интенсивности люминесценции в несколько раз по сравнению с чистыми образцами. Кроме того, люминесцентные свойства таких пленок устойчивы к воздействию ультра-

фиолетового излучения в течение длительного времени.

Для эффективного синтеза и применения таких структур важно обладать информацией фундаментального характера о рекомбинационных процессах и параметрах дефектных центров в этих пленках путем исследования не только их люминесцентных свойств, но и фотоэлектрических.

Данная работа посвящена исследованию фотоэлектрических свойств пиролитических пленок сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами.

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые пленки сульфида кадмия, чистые и легированные щелочными металлами, получали методом пиролиза водных растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку. Для синтеза таких образцов были использованы нейтральные координационные соединения, содержащие противоионы во внутренней сфере:  $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ . В качестве легирующих примесей использовались хлориды щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs). 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 сульфида кадмия независимо от условий синтеза кристаллизуются в слои толщиной 1–3 мкм. Полученные пленки обладают проводимостью  $n$ -типа, что обусловлено недостатком серы по отношению к стехиометрическому составу. Доминирующими электроактивными дефектами в CdS являются внедренные в междоузлия атомы кадмия, обеспечивающие  $n$ -тип проводимости [7,8].

<sup>¶</sup> E-mail: mtl084@yandex.ru

Исследование кинетики релаксации фототока проводилось на установке, позволяющей регистрировать токи  $\sim 10^{-9}$ – $10^{-12}$  А в широком диапазоне температур 77–333 К. Образцы возбуждались светодиодом ( $\lambda = 465$  нм,  $I = 8$  кд) в течение 1 мин при определенной температуре. Предварительно на пленки термическим испарением в вакууме наносились пленочные серебряные контакты. Ширина щели между контактами составляла 2 мм.

Для получения кривых термостимулированной проводимости образцы охлаждались до 77 К, а затем возбуждались светодиодом в течение 1 мин. После выключения фотовозбуждения образцы нагревали с постоянной скоростью 0.15 К/с до 333 К. Разрешение пиков термостимулированной проводимости позволяло определять энергетические уровни локализации электронов с точностью до 0.01 эВ.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Фотопроводимость

В спектрах фотопроводимости пленок сульфида кадмия, легированных щелочными металлами совместно с хлором, в области края фундаментального поглощения ( $\lambda = 515$  нм, для чистого соединения CdS  $E_g = 2.4$  эВ [9]) наблюдаются полосы с максимумами в интервале 460–500 нм в зависимости от условий синтеза (температуры напыления, примеси). В частности, на рис. 1 представлен спектр фотопроводимости пленок сульфида кадмия, легированных калием.

Форма спектра и положение максимума свидетельствуют о том, что фотопроводимость образцов возникает в результате фундаментального поглощения. Наблюдаемая полоса фототока обусловлена зона-зонным пере-

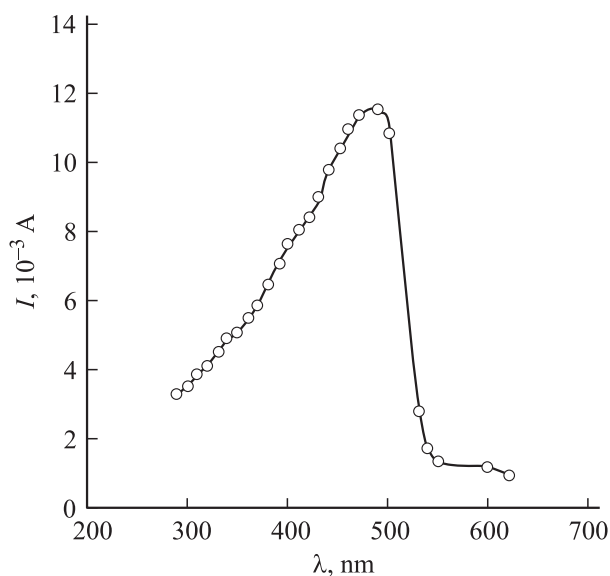


Рис. 1. Спектр фототока пленок CdS, легированных калием.

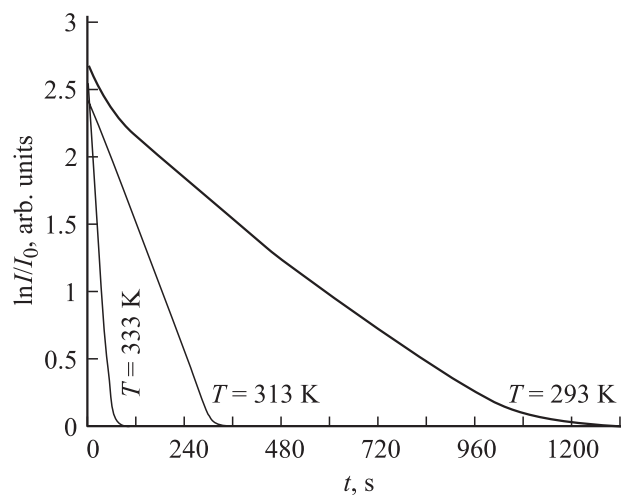


Рис. 2. Релаксация фототока пленок CdS.

ходом, в результате которого происходит разделение носителей заряда внешним полем.

В результате исследования кинетики релаксации фототока установлено, что время релаксации при комнатной температуре составляет  $10^3$ – $10^4$  с. Нагревание образцов выше 293 К приводит к уменьшению времени релаксации запасенной проводимости.

На логарифмических кривых релаксации фототока пиролитических пленок сульфида кадмия можно выделить практически линейные участки (рис. 2). На начальном участке кривых фототок релаксирует примерно с той же скоростью, что и в однородном полупроводнике. Это участок быстрой релаксации. На следующем участке рекомбинация подчиняется экспоненциальному закону. Используя семейство зависимостей  $\ln I/I_0$  от времени, измеренных при разных температурах, определена энергия активации релаксации фототока:  $E = 0.68 \pm 0.04$  эВ.

Кроме того, проведено сравнение кинетики релаксации фототока исследуемых пленок при включенном внешнем электрическом поле во время возбуждения образцов и в случае, когда это поле выключено. Эксперимент показал, что время релаксации фототока одинаково как при воздействии внешнего электрического поля на образец при возбуждении, так и без него. Этот факт свидетельствует о наличии внутренних электрических полей и потенциальных барьеров, влияющих на перенос зарядов в процессе возбуждения.

Таким образом, исследование кинетики релаксации фототока позволяет говорить о наличии запасенной проводимости в пиролитических пленках сульфида кадмия.

Явление запасенной проводимости можно объяснить, используя представления о неоднородном полупроводнике, содержащем рекомбинационные барьеры между низкоомными и высокоомными областями. В первых находятся основные неравновесные носители, осуществляющие проводимость, а в других — неосновные носители, захваченные на центры рекомбинации.

Неоднородность исследованных пленок связана прежде всего с их поликристаллическостью. Кроме того, неоднородными по составу могут быть и сами зерна в силу изменяющихся в процессе роста температурных условий. Действительно, самая высокая температура на подложке существует при образовании зародышей и может заметно понижаться в процессе формирования кристаллита [1].

Рекомбинационные барьеры в поликристаллических пленках сульфида кадмия могут быть расположены как в объеме, так и на поверхности (рис. 3). Рекомбинационный барьер создается неосновными носителями, которые перешли из низкоомной области в высокоомную, локализуясь там на глубоких незаполненных локальных уровнях. Наличие барьера, разделяющего неравновесные носители, затрудняет их рекомбинацию, сильно увеличивая ее время. Экспериментально определенная энергия активации для исследуемых пиролитических пленок ( $E = 0.68$  эВ) при комнатной температуре согласуется с данными для пластинчатого монокристалла CdS с неоднородной структурой [10].

При освещении электроны накапливаются в низкоомной области и создают добавочную проводимость (фо-

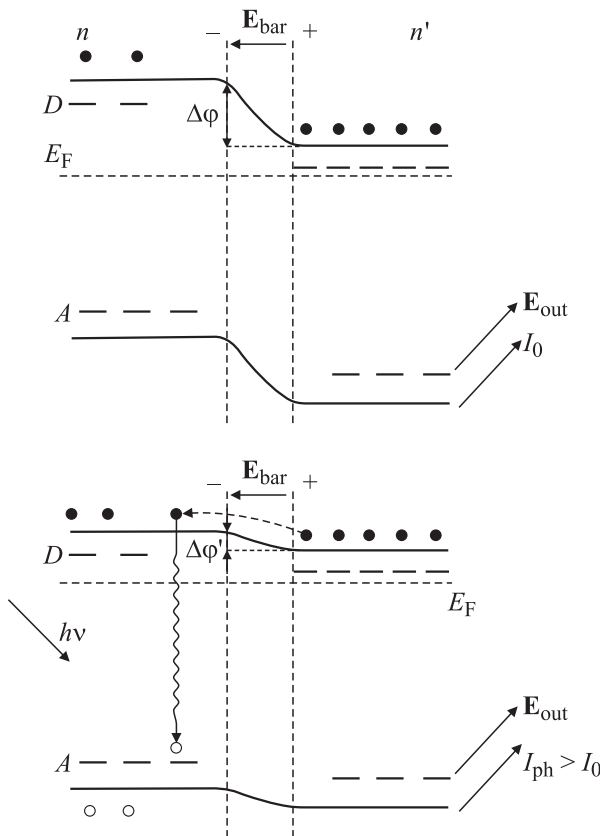
топроводимость). Рекомбинировать с дырками в высокоомной области эти электроны могут, преодолев барьер, уменьшенный по сравнению с его темновым значением за счет созданного освещением заряда электронов и дырок.

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 рекомбинационного барьера во времени. Что и наблюдается в эксперименте на начальной стадии.

### 3.2. Термостимулированная проводимость

Для получения информации об энергетическом спектре уровней локализации электронов в пиролитических пленках сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами, исследована термостимулированная проводимость.

Кривая термостимулированной проводимости нелегированных пленок сульфида кадмия состоит из двух пиков с максимумами при 265 и 285 К. Для пленок сульфида кадмия, легированных щелочными металлами Li, Na, K, Rb ( $c_{Me} = 1 \cdot 10^{-5}$  ат%), кривые термостимулированной проводимости содержат широкую полосу с тремя максимумами при 265, 280 и 290 К; для пленок, легированных Cs, максимумы наблюдаются при 265, 290



**Рис. 3.** Модель рекомбинационного барьера между низкоомной ( $n'$ ) и высокоомной ( $n$ ) областями в объеме полупроводника до возбуждения и после возбуждения образца. А — акцепторные уровни; D — донорные уровни;  $\Delta\phi$  — рекомбинационный барьер;  $\Delta\phi'$  — рекомбинационный барьер, уменьшенный в результате возбуждения.

Образец	Максимумы термостимулированной проводимости и соответствующие им уровни — $T, K/E, \text{эВ}$					
	$T, K$	$E, \text{эВ}$	$T, K$	$E, \text{эВ}$		
CdS	265	0.48	285	0.51		
CdS:Li	265	0.48	280	0.5	290	0.52
CdS:Na	265	0.48	282	0.5	290	0.52
CdS:K	265	0.48	280	0.5	290	0.52
CdS:Rb	265	0.48	279	0.5	290	0.52
CdS:Cs	265	0.48	293	0.53	310	0.55

и 310 К. В таблице представлены результаты исследования термостимулированной проводимости пиролитических пленок сульфида кадмия, чистых и легированных щелочными металлами.

Из результатов, приведенных в таблице, следует, что в „чистых“ пленках сульфида кадмия имеются два типа уровней локализации электронов, расположенных на энергетической глубине 0.48 и 0.51 эВ. Для монокристаллов ловушки, расположенные на аналогичной глубине, отождествлялись еще Бьюбом с анионными вакансиями и кислородом [9]. Легирование пленок сульфида кадмия щелочными металлами приводит к появлению еще одного уровня с глубиной залегания 0.53 эВ. Такой уровень локализации электронов, возможно, связан с легирующим щелочным металлом. Известно, что внедрение атомов щелочных металлов в междоузлия кристаллической решетки сульфида кадмия приводит к формированию неглубоких донорных центров. Такие уровни имеют глубину  $\sim 0.03$  эВ [11]. Однако поверхностные дефекты, образованные адсорбированными атомами щелочных металлов —  $Me_{sur}^{\cdot}$ , могут создавать и более глубокие уровни, соответствующие уровням, полученным в нашем эксперименте. В работе [12] наблюдалось, что адсорбированные атомы серебра в AgHal создавали глубокие уровни  $\sim 1.2-2.0$  эВ по сравнению с межузельным серебром в объеме (0.14 эВ).

Вообще говоря, метод термостимулированной проводимости весьма чувствителен к изменениям энергетической структуры запрещенной зоны, которая, в свою очередь, определяется чистотой исходного материала, фазовым составом, степенью упорядоченности кристаллической структуры, условиями синтеза и т.п. Поэтому метод термостимулированной проводимости следует прежде всего рассматривать как метод определения параметров ловушек в конкретных образцах.

### 3.3. Зонная энергетическая модель пиролитических пленок сульфида кадмия

Ранее проведенные исследования фотолюминесценции [4] позволили установить, что спектры фотолюминесценции пиролитических пленок сульфида кадмия независимо от легирующей примеси и условий синтеза (температуры напыления  $T_{sub}$ , °С и концентрации легирующей примеси  $c_{Me}$ , ат%) представляют собой широкие полосы в диапазоне от 650 до 850 нм и далее в ближней инфракрасной области. При этом в спектрах можно выделить три элементарные составляющие с максимумами в интервалах 730–750, 780–810 и 840–850 нм. В работе [4] показано, что данные элементарные полосы обусловлены дефектами трех типов:  $[V_{Cd}^{2-}V_S^{2+}]^{\circ}$ ,  $[V_{Cd}^{2-}Cl_S^{+}]^{-}$  и  $[V_{Cd}^{2-}O_S^{2+}]^{\circ}$  соответственно. Для удобства введем обозначения этих полос как „вакансионная“, „галогенидная“ и „кислородная“ соответственно.

Таким образом, на основе исследований рекомбинационных процессов в пиролитических пленках сульфида кадмия, проведенных в работе [4] и в данной работе,

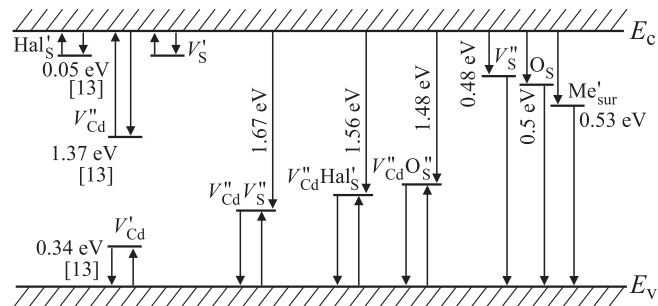


Рис. 4. Зонная энергетическая схема электронных переходов в пиролитических пленках CdS.

можно построить их зонную энергетическую модель (рис. 4).

Согласно этой схеме, пиролитические пленки сульфида кадмия содержат: 1) глубокие и мелкие ловушки [13]:  $V_{Cd}^{II}$  (1.37 эВ),  $V_{Cd}^I$  (0.34 эВ),  $Hal_S^I$ ,  $V_S^I$  (0.05 эВ) (штрихом обозначен эффективный отрицательный заряд, а точкой — эффективный положительный заряд); 2) центры люминесценции:  $V_{Cd}^{II}V_S^{\cdot\cdot}$  (1.67 эВ),  $V_{Cd}^{II}Hal_S^{\cdot}$  (1.56 эВ),  $V_{Cd}^{II}O_S^{\cdot\cdot}$  (1.48 эВ); 3) центры локализации электронов:  $V_S^{\cdot\cdot}$  (0.48 эВ),  $O_S$  (0.5 эВ),  $Me_{sur}^{\cdot}$  (0.53 эВ). Ширина запрещенной зоны для исследуемых пленок CdS, активированных хлором,  $E_g = 2.37$  эВ.

Захват свободных электронов на рекомбинационные центры „вакансионной“, „галогенидной“ и „кислородной“ полос обуславливает наблюдаемую фотолюминесценцию исследуемых пленок. Вакансии кадмия могут образовывать центры безызлучательной рекомбинации с отталкивающим барьером, которые могут вносить вклад в запасенную проводимость. Участок медленной релаксации фототока может быть связан с наличием центров локализации электронов:  $V_S^{\cdot\cdot}$ ,  $O_S$ ,  $Me_{sur}^{\cdot}$ .

## 4. Заключение

Таким образом, в работе установлено, что пиролитические пленки сульфида кадмия обладают длительной релаксацией фотопроводимости при комнатной температуре ( $t \approx 10^3-10^4$  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. Экспериментально определена энергия активации релаксации запасенной проводимости  $E = 0.68$  эВ.

Методом термостимулированной проводимости определены уровни локализации электронов в исследуемых пленках, а также предложена природа этих уровней:  $V_S^{\cdot\cdot}$  (0.48 эВ),  $O_S$  (0.5 эВ),  $Me_{sur}^{\cdot}$  (0.53 эВ).

Результаты исследования фотопроводимости и фотолюминесценции позволили построить зонную энергетическую модель пиролитических пленок сульфида

кадмия, которая содержит электронные ловушки ( $\text{Hal}_S^{\cdot-}$ ,  $V_S^{\cdot-}$ ), центры люминесценции ( $V_{\text{Cd}}''V_S^{\cdot-}$ ,  $V_{\text{Cd}}''\text{Hal}_S^{\cdot-}$ ,  $V_{\text{Cd}}''O_S^{\cdot-}$ ) и центры локализации электронов ( $V_S^{\cdot-}$ ,  $O_S$ ,  $\text{Me}_{\text{sur}}^{\cdot-}$ ).

Полученные результаты представляют собой практическую ценность с точки зрения целенаправленного получения тонкопленочных материалов для применения их в качестве излучающих приборов, оптоэлектронных элементов, датчиков ультрафиолетового излучения, преобразователей солнечной энергии, элементов фотопамати.

## Список литературы

- [1] В.Н. Семенов. Автореф. докт. дис. (Воронеж, Воронеж. гос. ун-т, 2002).
- [2] А.В. Наумов, В.Н. Семенов, Е.Г. Гончаров. Неорг. матер., **37** (6), 647 (2001).
- [3] А.В. Наумов, В.Н. Семенов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 2, 72 (2002).
- [4] Т.Л. Майорова, В.Г. Клюев, А.В. Наумов, В.Н. Семенов. ЖПС, **72** (4), 509 (2005).
- [5] Т.Л. Майорова, В.Н. Семенов, В.Г. Клюев, А.В. Наумов. Неорг. матер., **42** (5), 523 (2006).
- [6] Т.Л. Майорова, В.Г. Клюев. ЖПС, **74** (3), 362 (2007).
- [7] Я.А. Угай, О.Б. Яценко, В.Н. Семенов, Е.М. Авербах. В кн.: *Электроника* (Воронеж, ВПИ, 1972) с. 247.
- [8] М.Н. Левин, В.Н. Семенов, О.В. Остапенко. Письма в ЖТФ, **28** (10) (2002).
- [9] Р.Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (М., Изд-во иностр. лит., 1962). [Пер. с англ.: R.H. Bube *Photoconductivity of solids* (N.Y.; London, John Wiley & Sons, Inc., 1960)].
- [10] М.К. Шейнкман, И.В. Маркевич, В.А. Хвостов. ФТП, **5** (10), 1904 (1971).
- [11] А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкман. *Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$*  (М., Наука, 1986).
- [12] Л.Ю. Леонова, В.Г. Клюев, Т.В. Волошина, А.Н. Латышев. Журн. науч. и прикл. фотографии, **46** (5), 54 (2001).
- [13] Х.А. Аарна, П.Л. Кукк. В сб.: *Проблемы физики соединений  $A^{II}B^{VI}$*  (Вильнюс, 1972) с. 235.

Редактор Л.В. Беляков

## Recombination processes in pyrolytic CdS films

T.L. Maiorova, V.G. Kluyev

Voronezh State University,  
394006 Voronezh, Russia

**Abstract** We report on the results of investigations of photoelectrical properties of pyrolytic CdS films, pure and doped by alkaline metals. It has been established that this films have a long relaxation time of the photoconductivity at the room temperature ( $t = 10^3 - 10^4$  s). This phenomenon is due to a presence of internal potential barriers between the different conductivity areas. The activation energy of the stored conductivity relaxation is 0.68 eV. By the method of the thermal stimulated conductivity, the presence of the three levels of electron localization has been determined for the investigated films. So there are a vacancy of sulfur (0.48 eV), oxygen instead of sulfur (0.5 eV), an adatom of alkaline metal (0.53 eV). As a result of recombination processes investigations we have constructed the energy model of the levels in the band-gap of the pyrolytic CdS films doped by alkaline metals.