

УДК 621.315.592

# Фотопроводимость пиролитических пленок сульфида кадмия, легированных Cs

© Т.Л. Майорова<sup>†\*</sup>, В.Г. Клюев, Т.В. СамофаловаВоронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия\* Воронежская государственная лесотехническая академия,  
394087 Воронеж, Россия

(Получена 18 октября 2010 г. Принята к печати 18 октября 2010 г.)

Проведено исследование влияния примеси Cs на рекомбинационные процессы в пиролитических пленках CdS. Для таких структур, как чистых, так и легированных, наблюдается эффект запасенной проводимости. Введение примеси Cs приводит к увеличению фототока по сравнению с чистыми образцами в 5–10 раз, а также к увеличению времени релаксации неравновесной проводимости от 300 до  $10^4$  с. Запасенная проводимость обусловлена потенциальными барьерами между областями разной проводимости, связанными с неоднородностью исследуемых поликристаллических структур. При этом кинетика релаксации неравновесной проводимости легированных пленок CdS соответствует случаю квадратичной рекомбинации. Определено, что высота потенциального барьера, ответственного за запасенную проводимость, увеличивается в процессе релаксации неравновесной проводимости в диапазоне от 0.33 до 0.44 эВ.

## 1. Введение

Сульфид кадмия широко известен своими свойствами и является одним из перспективных материалов для создания фоторегистрирующих и сенсорных устройств, оптических приборов, излучающих в широком диапазоне длин волн видимой и ближней инфракрасной областей спектра, а также для применения в оптоэлектронике.

В проведенных ранее работах [1–4] наблюдался ряд привлекательных фотоэлектрических свойств пиролитических пленок сульфида кадмия. В частности, обнаружено, что исследуемые структуры обладают эффектом фотопамяти [4]. Время релаксации тока после выключения фотовозбуждения при комнатной температуре достигает  $10^4$  с и более.

Данная работа продолжает цикл исследований фотоэлектрических свойств пиролитических пленок сульфида кадмия. Уделяется внимание исследованию влияния примеси щелочного металла, например цезия, на рекомбинационные процессы в исследуемых структурах с целью установления механизма наблюдаемых эффектов.

## 2. Методика эксперимента

Образцы получали методом пиролиза — распылением растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку. Температура подложки поддерживалась равной  $450^\circ\text{C}$ . Данный метод описан в работе [1]. Для синтеза пленок CdS использовались нейтральные координационные соединения, содержащие противоионы во внутренней сфере:  $\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2$ . Примесь Cs вводилась в форме хлорида щелочного металла в раствор для напыления с таким расчетом, чтобы

концентрация Cs составляла  $C_{\text{Cs}} = 10^{-5} - 10^{-3}$  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 [5].

Исследования фото- и термостимулированной проводимости проводились на установке, позволяющей регистрировать токи в диапазоне  $I = 10^{-9} - 10^{-12}$  А в широком интервале температур  $T = 77 - 323$  К. Образцы возбуждались светодиодом ( $\lambda = 465$  нм, интенсивность света  $J = 8$  кд). Предварительно на пленки термическим испарением в вакууме наносились пленочные серебряные контакты.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

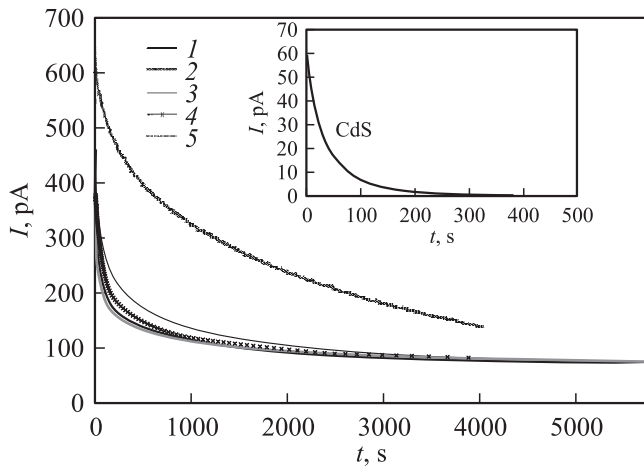
### 3.1. Кинетика релаксации фототока

В работе проводились исследования релаксации фотопроводимости пиролитических пленок сульфида кадмия, легированных Cs.

Экспериментально установлено, что такие структуры являются фоточувствительными. Исследуемые 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 [6].

Параллельные исследования фотолюминесценции и фотопроводимости показали, что эти рекомбинационные процессы происходят за счет захвата свободных электронов [7]. В работе [1] показано, что фотолюминесценция пиролитических пленок сульфида кадмия обусловлена захватом свободных электронов на соответствующие

<sup>†</sup> E-mail: mtl084@yandex.ru



**Рис. 1.** Релаксация неравновесной проводимости пленок CdS, легированных Cs, Cs<sub>2</sub>, ат%: 1 — 5 · 10<sup>-5</sup>, 2 — 1 · 10<sup>-3</sup>, 3 — 1 · 10<sup>-4</sup>, 4 — 5 · 10<sup>-4</sup>, 5 — 1 · 10<sup>-5</sup>; на вставке — чистый CdS.

центры рекомбинации „вакансионной“, „галогенидной“ и „кислородной“ полос. Введение примеси щелочного металла, в данном случае цезия, приводит к увеличению фототока по сравнению с чистыми образцами в несколько раз, аналогично увеличению интенсивности фотолюминесценции исследуемых структур [3]. Величину фототока исследуемых пленок как чистых, так и легированных можно оценить из рис. 1.

На рис. 1 представлены релаксационные кривые неравновесной (фотовозбужденной) проводимости исследуемых пленок сульфида кадмия, легированных цезием. Время релаксации при комнатной температуре составляет 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> с. Этот эффект фотопамяти (длительной релаксации неравновесной проводимости) обусловлен образующейся в процессе синтеза неоднородной структурой образцов, в результате чего появляются внутренние потенциальные барьеры, разделяющие области разной проводимости и препятствующие рекомбинации неравновесных носителей заряда [4]. Неоднородность исследованных пленок связана прежде всего с их поликристалличностью. 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 понижаться в процессе формирования кристаллита.

На кривых зависимости тока от времени можно выделить этап быстрой релаксации: после выключения фотовозбуждения уменьшение проводимости происходит с той же скоростью, что и в однородном полупроводнике за счет рекомбинации электронов и дырок, не разделенных полем внутреннего потенциального барьера. Далее процесс представляет собой медленную релаксацию неравновесной проводимости. Для исследуемых пленок этот этап описывается нелинейным законом. Это случай так называемой квадратичной рекомбинации,

который имеет место, когда концентрация равновесных носителей заряда очень мала. Исследуемые нами пленки обладают весьма малыми темновыми токами:  $I_d \approx 1-10$  пА при напряженности поля 10<sup>4</sup> В/м. При возбуждении электроны переводятся из валентной зоны в зону проводимости. При этом концентрация неравновесных электронов и дырок оказывается одинаковой и интенсивность рекомбинации пропорциональна второй степени концентрации неравновесных носителей заряда. Процесс релаксации фотовозбужденной проводимости определяется в этом случае гиперболой:

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\beta k J}{\gamma}} \frac{1}{t \sqrt{\gamma \beta k J + 1}}, \quad (1)$$

где  $\Delta n$  — концентрация неравновесных носителей заряда;  $\beta$  — квантовый выход, т.е. число пар, образуемых одним квантом;  $k$  — коэффициент поглощения света;  $J$  — интенсивность света (измеряемая числом квантов в секунду на единицу площади);  $\gamma$  — коэффициент рекомбинации [8].

В данной ситуации (случай квадратичной рекомбинации) время жизни носителей заряда не является постоянной величиной, сохраняющей свое значение во времени. В связи с этим имеет смысл пользоваться понятием мгновенного времени жизни носителей заряда  $\tau_m$ , которое в общем случае при увеличении времени ( $t \rightarrow \infty$ ) стремится к бесконечности [9]. Это связано с тем, что при весьма малом числе электронов столь же мало и число дырок. Поэтому вероятность рекомбинации становится очень малой и время жизни резко растет, хотя и не до бесконечности. Кроме того, в нашем случае вероятность рекомбинации в процессе релаксации уменьшается также за счет постепенного восстановления высоты потенциального барьера между низкоомной и высокоомной областями, обусловленными неоднородностью исследуемых поликристаллических структур [4].

Таким образом, в нелинейном случае релаксационный процесс характеризуется бесконечным набором значений мгновенного времени жизни носителей заряда. Однако если предположить, что на протяжении некоторого времени релаксация неравновесной проводимости происходит в условиях постоянного времени жизни, то экспериментальные результаты удобно представить в виде зависимости величины  $\ln[I/I_{st}]$  от времени. При этом экспоненциальные участки примут вид прямых, наклон которых соответствует времени жизни носителей заряда. Это позволит получить зависимость мгновенного времени жизни носителей заряда от времени.

Анализ экспериментальных результатов позволил установить, что сложные кривые релаксации неравновесной проводимости хорошо аппроксимируются гиперболой вида:

$$I = \frac{I_0}{(1 + At)^\alpha}. \quad (2)$$

Параметры функции, описывающей кинетику релаксации неравновесной проводимости пиролитических пленок CdS, легированных Cs

Концентрация Cs, ат%	$I_0$ , пА	A	$\alpha$	Время жизни		
				в начальный момент нелинейного релаксационного процесса		при $t = 3600$ с
				$t_1$ , с	$\tau_1$ , с	$\tau_m$ , с
$1 \cdot 10^{-5}$	239	0.024	0.238	66	450	$1.53 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^{-5}$	368	0.036	0.139	42	500	$2.60 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-4}$	340	0.011	0.380	38	350	$0.97 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^{-4}$	303	0.017	0.319	35	290	$1.15 \cdot 10^4$

В таком случае зависимость мгновенного времени жизни носителей заряда от времени имеет вид

$$\tau_m = \frac{1}{A\alpha} + \frac{1}{\alpha}t. \quad (3)$$

Параметры функции, описывающей экспериментальные кривые кинетики релаксации фототока исследуемых пленок CdS, легированных цезием, представлены в таблице. Кроме того, в таблице представлены значения мгновенного времени жизни носителей заряда для исследуемых структур, обладающих эффектом фотопамяти, которые соответствуют начальному моменту нелинейного релаксационного процесса  $t_1$  и спустя 1 ч.

Известно, что для образцов сульфида кадмия в отсутствие потенциального барьера, ответственного за остаточную проводимость, время жизни носителей заряда  $\tau_0 \approx 10^{-3}$  с (при комнатной температуре) [10]. Тогда, согласно формуле

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E(t)}{kT}\right], \quad (4)$$

можно определить, как изменяется энергия активации в процессе релаксации неравновесной проводимости исследуемых пленок сульфида кадмия. Зависимость энергии активации от времени для исследуемых пленок представлена на рис. 2. При этом энергия активации принимает значения в диапазоне  $E = 0.33 - 0.44$  эВ.

Следует отметить, что релаксация неравновесной проводимости пленок CdS, легированных Cs в концентрации  $10^{-3}$  ат%, отличается от случаев для пленок с меньшей концентрацией. Анализ части экспериментальной кривой, соответствующей этапу медленной релаксации, позволил определить, что фототок в данном случае убывает по закону

$$I[A] = 1.41 \cdot 10^{-10} \exp[-0.0029t] + 4.35 \cdot 10^{-10} \exp[-0.0003t]. \quad (5)$$

Таким образом, процесс медленной релаксации неравновесной проводимости пленок CdS, легированных Cs в концентрации  $10^{-3}$  ат%, соответствует случаю так называемой линейной рекомбинации, характеризующемуся

двумя значениями времени жизни носителей заряда, отличающимися друг от друга на порядок.

В случае больших концентраций примеси, когда концентрация хотя бы одного типа ловушек не мала по сравнению с равновесными концентрациями носителей заряда, влияние ловушек на процесс рекомбинации может быть весьма существен. При рекомбинации через ловушки интенсивность рекомбинации пропорциональна первой степени концентрации носителей заряда, т.е. реализуется случай линейной рекомбинации. При этом время жизни носителей заряда остается постоянным в течение процесса релаксации и определяется только темпом захвата носителей заряда, который весьма мал из-за существования потенциального барьера. Наличие

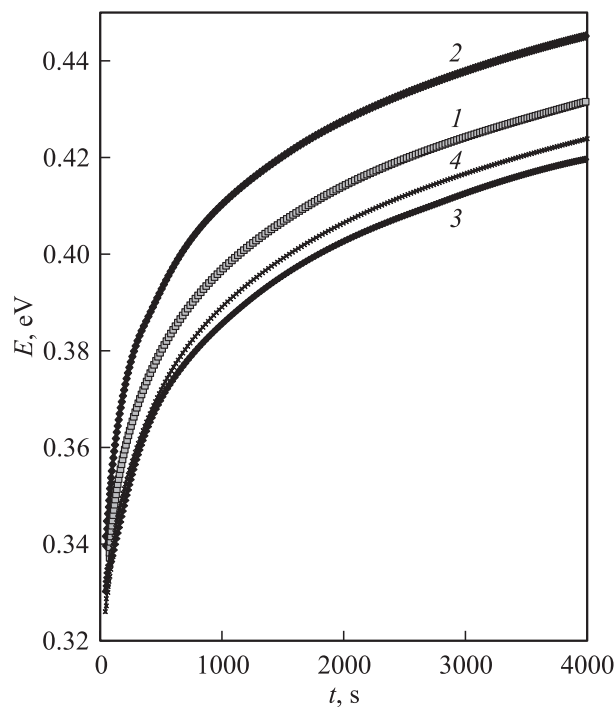


Рис. 2. Зависимости энергии активации, ответственной за запасенную проводимость, от времени релаксации для пленок CdS, легированных Cs,  $C_{Cs}$ , ат%: 1 —  $1 \cdot 10^{-5}$ , 2 —  $5 \cdot 10^{-5}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{-4}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{-4}$ .

двух экспонент в законе, описывающем кинетику релаксации фототока для пленок CdS, легированных Cs в концентрации  $10^{-3}$  ат%, свидетельствует об определяющем участии в рекомбинационных процессах двух типов центров захвата (ловушек) с разными сечениями, создающими уровни различной энергии в запрещенной зоне.

Таким образом, релаксация фототока таких образцов характеризуется двумя значениями времени жизни носителей заряда, а также энергии активации:  $\tau_1 = 345$  с,  $E_1 = 0.33$  эВ и  $\tau_2 = 3.3 \cdot 10^3$  с,  $E_2 = 0.39$  эВ.

В работе также были проведены исследования чистых, нелегированных пиролитических пленок CdS. На вставке к рис. 1 представлена кинетика релаксации неравновесной проводимости чистых пленок CdS. Как видно, в данном случае фототок уменьшается с течением времени гораздо быстрее, чем в случае легированных образцов (процесс длится всего 5–6 мин). Однако и в данном случае имеет смысл говорить об остаточной проводимости. При этом процесс медленной релаксации неравновесной проводимости чистого CdS соответствует случаю линейной рекомбинации:

$$I[A] = 5.12 \cdot 10^{-11} \exp[-0.021t] \quad (6)$$

и характеризуется временем жизни носителей заряда  $\tau = 48$  с, а также энергией активации  $E = 0.28$  эВ.

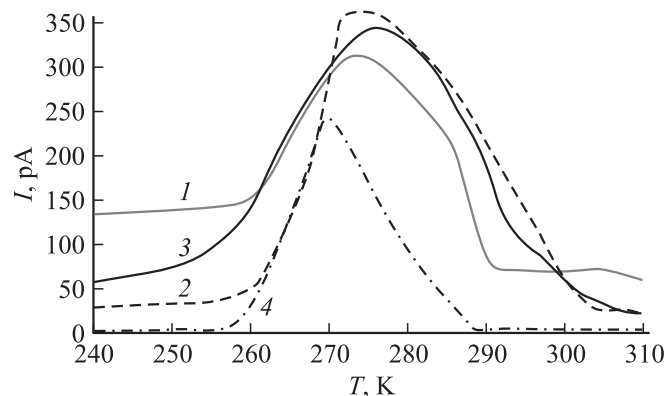
Наблюдаемая и в этом случае остаточная проводимость обусловлена, как уже отмечалось ранее, неоднородностью образцов, которая, вообще говоря, свойственна всем пиролитическим пленкам. Полученное значение энергии активации  $E = 0.28$  эВ, по-видимому, соответствует средней величине потенциальных барьеров, обусловленных структурной неоднородностью образцов.

Для легированных образцов величина потенциального барьера может увеличиваться за счет внесения примеси щелочного металла, в результате чего возникают дополнительные уровни в запрещенной зоне.

Действительно, введение примеси, например Cs, обуславливает наличие дефектов типа  $Cs_i^+$  и увеличение числа дефектов  $V_s^{++}$ ,  $Cl_s^+$  в исследуемых структурах. За счет этого при большой концентрации примеси различие проводимости между низкоомной ( $n$ ) и высокоомной ( $n'$ ) областями, обусловленное разной концентрацией основных носителей заряда в этих областях, увеличивается. А значит, и потенциальный барьер, ответственный за остаточную фотопроводимость, будет больше для легированных пленок, чем для чистых пиролитических пленок сульфида кадмия.

При этом величина фототока чистых пленок на порядки меньше величины фототока легированных образцов также из-за малой концентрации носителей заряда в отсутствие примеси.

Наблюдаемые эффекты подтверждаются также исследованиями термостимулированной проводимости.



**Рис. 3.** Спектры термостимулированной проводимости пленок CdS, легированных Cs,  $C_{Cs}$ , ат%: 1 —  $1 \cdot 10^{-5}$ , 2 —  $1 \cdot 10^{-4}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{-4}$ .

### 3.2. Термостимулированная проводимость

Методом термостимулированной проводимости получена информация об энергетических уровнях электронных ловушек в пиролитических пленках CdS. Наблюдаемые уровни отождествляются с дефектами  $V_s^{++}$ ,  $O_s$ ,  $Me_{sur}^+$  [4].

Однако наличие потенциального барьера, обуславливающего остаточную проводимость, приводит к тому, что пики кривой термостимулированной проводимости затягиваются в сторону высоких температур и накладываются друг на друга. В результате спектр термостимулированной проводимости представляет собой широкую полосу. Это происходит за счет того, что при росте температуры выше температуры ионизации донорных уровней электроны могут рекомбинировать через барьер — ток падает, при этом высота барьера по мере рекомбинации растет. В результате оба процесса (рекомбинации и роста потенциального барьера) приводят к сильно затянутому и размытому участку релаксации термостимулированного тока. Ионизация следующих более глубоких уровней на фоне этих процессов приводит к появлению нескольких, накладывающихся друг на друга максимумов термостимулированной проводимости.

Так, в спектрах термостимулированной проводимости образцов, легированных другими щелочными металлами, время релаксации для которых меньше  $10^3$  с, удается выделить три максимума, соответствующих уровням 0.48, 0.53 и 0.55 эВ, обусловленных центрами  $V_s^{++}$ ,  $O_s$ ,  $Me_{sur}^{++}$  [4]. А для исследуемых пленок CdS, легированных Cs, время релаксации фототока для которых более  $10^4$  с, в спектрах термостимулированной проводимости уже наблюдается один широкий максимум (рис. 3). Учитывая влияние потенциального барьера, анализ спектров термостимулированной проводимости исследуемых образцов сульфида кадмия, легированных Cs, позволил определить только самый мелкий из трех указанных энергетический уровень электронных ловушек  $E_t = 0.50$  эВ.

При этом максимум термостимулированной проводимости для пленок, кинетика релаксации фототока для которых описывается гиперболическим законом ( $C_{Cs} = 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$  ат%), имеет форму бимолекулярного типа термостимулированной проводимости [11], а максимум термостимулированной проводимости пленок, кинетика релаксации которых описывается экспоненциальным законом ( $C_{Cs} = 10^{-3}$  ат%), имеет форму, соответствующую мономолекулярному типу, уширенному со стороны высоких температур за счет эффекта фотопампации.

#### 4. Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что введение примеси щелочного металла, например Cs, приводит к увеличению фототока по сравнению с чистыми образцами в 5–10 раз.

Для исследуемых пленок как чистых, так и легированных Cs наблюдается эффект остаточной проводимости. Введение цезия и увеличение его концентрации приводит к заметному увеличению времени релаксации неравновесной проводимости от 300 до  $10^4$  с. Это обусловлено увеличением величины потенциального барьера, разделяющего области разной проводимости и препятствующего рекомбинации неравновесных носителей заряда, за счет появления дополнительных уровней, таких как  $Cs_{sur}^+$ ,  $V_s^{++}$ ,  $Cl_s^+$ , число которых неоднородно распределяется в пленке.

Кинетика релаксации неравновесной проводимости легированных образцов определяется нелинейным (гиперболическим) законом. При этом высота потенциального барьера, ответственного за остаточную проводимость, увеличивается с течением времени релаксации в диапазоне  $E = 0.33 - 0.44$  эВ.

В случае больших концентраций примеси влияние ловушек на процесс рекомбинации весьма существен. В результате релаксация неравновесной проводимости описывается экспоненциальным законом с энергиями активации  $E_1 = 0.33$  эВ и  $E_2 = 0.39$  эВ, в начале и в конце релаксации соответственно.

Наличие потенциального барьера, ответственного за остаточную проводимость, оказывает существенное влияние на спектры термостимулированной проводимости. Характер наблюдаемой термостимулированной проводимости согласуется с предложенной в [4] моделью между областями разной проводимости.

#### Список литературы

- [1] Т.Л. Майорова, В.Г. Клюев, А.В. Наумов, В.Н. Семенов. ЖПС, **72** (4), 509 (2005).
- [2] Т.Л. Майорова, В.Г. Клюев, Т.Г. Болгова, А.В. Наумов, В.Н. Семенов. Вестн. ВГУ. Сер. Физика, математика, № 2, 37 (2005).
- [3] Т.Л. Майорова, В.Г. Клюев. ЖПС, **74** (3), 362 (2007).

- [4] Т.Л. Майорова, В.Г. Клюев. ФТП, **43** (3), 311 (2009).
- [5] А.В. Наумов, В.Н. Семенов, Е.Г. Гончаров. Неорг. матер., **37** (6), 647 (2001).
- [6] Я.А. Угай. Введение в химию полупроводников (М., Высш. шк., 1975) с. 302.
- [7] T.L. Mairova, V.G. Kluev, M. Fan Thi Khai, V.S. Bykovskaya. High Energy Chem., **43** (7), 599 (2009).
- [8] С.М. Рывкин. Фотозлектрические явления в полупроводниках (М., Физматгиз, 1963) гл. 1, с. 30.
- [9] С.М. Рывкин. ЖЭТФ, **20**, 139 (1950).
- [10] В.Б. Сандомирский, А.Г. Ждан, М.А. Мессерер, И.Б. Гуляев. ФТП, **7** (7), 1314 (1973).
- [11] Г.А. Бордовский. В кн.: Фотопроводящие окислы свинца (Л., 1976) с. 87.

Редактор Т.А. Полянская

#### The photoconductivity of the pyrolytic CdS films alloyed by Cs

T.L. Maiorova\*, V.G. Kluyev, T.V. Samofalova

Voronezh State University,  
394006 Voronezh, Russia

\* Voronezh State Forest Engineering Academy,  
394087 Voronezh, Russia

**Abstract** The investigation of the influence of Cs alloy on the recombination processes has been carried out for the pyrolytic CdS films. The effect of photomemory has been observed for the such structures both pure and alloyed. Cs impurity introduction lead to photocurrent increase in 5–10 times comparison with pure samples. Also it lead to increase of the nonequilibrium conductivity relaxation time from 300 to  $10^4$  s. The stored conductivity is due to the present of the internal potential barriers between the different conductivity areas, which related with the heterogeneity of the investigated polycrystalline structures. Hereat the nonequilibrium conductivity relaxation kinetic of alloyed CdS films corresponds to the case of the square-low recombination. It is determinated that the potential barrier increase from 0.33 to 0.44 eV along the nonequilibrium conductivity relaxation.