

0-783346

На правах рукописи



ГАПАНОВИЧ МИХАИЛ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ИЗО- И ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ С
УЧАСТИЕМ ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ
ТОКА В CdTe**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2010

Работа выполнена в:

Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор

Новиков Геннадий Федорович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Один Иван Николаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук

Шевалеевский Олег Игоревич.

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эммануэля РАН, г. Москва

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Личкова Нинель Васильевна

Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых
материалов РАН, г. Черноголовка

Ведущая организация:

Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, г. Москва

Защита состоится «24» июля 2010 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.082.01 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской обл., проспект Академика Семенова., д. 1, Корпус 1/2 Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН

Автореферат разослан «22» июля 2010 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Г.С. Безручко

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000727201

ВВЕДЕНИЕ

Диссертация посвящена исследованию природы центров, создаваемых легированием при изо- и гетеровалентном замещении, и их влияния на кинетику реакций с участием носителей тока, генерируемых светом в теллуриде кадмия. Основные экспериментальные результаты получены методами импульсной СВЧ-фотопроводимости, катодолюминесценции, рентгенофазового анализа, оптической спектроскопии.

Актуальность работы. Системы на основе твердых растворов $A^{II}B^{VI}$ в последнее десятилетие интенсивно исследуются. Например, поликристаллический CdTe является дешевым и перспективным материалом для солнечной энергетики, так как этот полупроводник имеет ширину запрещенной зоны $E_g \sim 1.5$ eV при комнатной температуре, т.е. оптимален для преобразования солнечного излучения. Однако КПД создаваемых в настоящее время фотопреобразователей на основе гетероперехода CdS/CdTe составляет около 16 %, что значительно меньше теоретически возможного (~30 %). Другое перспективное направление практического использования поликристаллического CdTe - создание на его основе детекторов рентгеновского и γ -излучения, поскольку большие атомные номера компонент материала $Z = 48$ (Cd) и $Z = 52$ (Te) обеспечивают более высокую квантовую эффективность по сравнению с детекторами на основе кремния.

Поскольку в основе создания детекторов и фотопреобразователей лежат процессы разделения и рекомбинации генерируемых излучением носителей заряда, отсутствие сведений о количественных характеристиках процессов с участием заряженных частиц в твердых растворах на основе теллурида кадмия, а также их связях с особенностями структуры существенно ограничивает возможности проведения оценок предельных характеристик устройств и, в результате, сдерживает прогресс в данной области. В то же время указания на влияние структуры и химического состава на характер процессов с участием заряженных частиц имеются. В частности, известно, что при введении изо- и гетеровалентных заместителей могут сильно меняться электрофизические свойства, в частности, электропроводность, подвижности (μ) и времена жизни (τ) генерированных излучением носителей тока. Поэтому изучение влияния условий синтеза на кинетику электрон-ионных процессов в твердых растворах на основе теллурида кадмия, проведенное в данной работе с использованием импульсного метода СВЧ-фотопроводимости, представляется актуальным.

Цель работы состояла в том, чтобы, на основании данных, полученные разными методами (в частности, методами СВЧ-фотопроводимости и катодолюминесценции) получить количественные данные о влиянии центров, создаваемых легированием на реакции с участием избыточных носителей тока в теллуриде кадмия

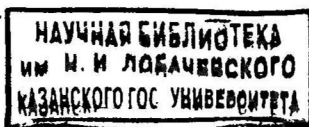
Научная новизна.

Методом твердофазного синтеза в контролируемых условиях получен широкий набор твердых растворов на основе CdTe (образцы в системах CdTe – CdI₂, CdTe – GaTe, CdTe – Ga₂Te₃, CdTe – InTe, CdTe – In₂Te₃, CdTe – In₄Te₃, CdTe–CdSe, CdTe – CdS, CdTe – ZnTe, CdTe – ZnSe, CdTe – Ag₂Te). Уточнены границы твердых растворов на основе CdTe. Модифицирована методика синтеза пленок теллурида кадмия из щелочных растворов, связанная с использованием дополнительных растворимых анодов при комнатной температуре, с помощью которой получены нанокристаллические образцы. Путем сопоставления данных, полученных методами СВЧ-фотопроводимости, катодолюминесценции (КЛ) и РФА выявлены условия конкуренции процессов гибели носителей тока первого (реакция захвата) и второго (рекомбинация зарядов) порядка кинетики. Анализ температурных зависимостей кинетики гибели фотогенерированных носителей тока позволил выявить вклад в рекомбинацию туннельных процессов. Обнаружено влияние изовалентного (системы CdTe–CdS, CdTe–CdSe, CdTe–ZnTe, CdTe–ZnSe) и гетеровалентного (CdTe–CdI₂, CdTe–GaTe, CdTe–Ga₂Te₃, CdTe–InTe, CdTe–In₂Te₃, CdTe–In₄Te₃, CdTe–Ag₂Te) замещения на времена жизни фотогенерированных носителей тока.

Практическое значение работы. Установленные закономерности и предложенные подходы к описанию и исследованию физико-химических процессов могут быть использованы при исследованиях свойств различных микродисперсных систем. Продемонстрированные результаты по влиянию легирования на фотопроводимость и люминесцентные свойства теллурида кадмия могут быть использованы при разработке различных фотовольтаических устройств, таких как рентгеновские детекторы и солнечные батареи, а также для создания люминесцентных и фоточувствительных материалов с заданными свойствами. Обнаруженное влияние увеличения времен жизни фотогенерированных носителей заряда при легировании теллурида кадмия иодом либо галлием может быть использовано для управления соотношением процессов рекомбинации и захвата фотогенерированных носителей тока.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез и исследование фазового состава образцов на основе теллурида кадмия с изо- и гетеровалентным замещением (CdTe – CdI₂, CdTe – GaTe, CdTe – Ga₂Te₃, CdTe – InTe, CdTe – In₂Te₃, CdTe – In₄Te₃, CdTe–CdSe, CdTe – CdS, CdTe – ZnTe, CdTe – ZnSe, CdTe – Ag₂Te)
2. Исследование кинетики гибели неравновесных носителей тока в полученных образцах твердых растворов.



3. Исследование природы центров создаваемых легированием (I, Ga, In) в образцах твердых растворов на основе теллурида кадмия
4. Модель, описывающая кинетику гибели неравновесных носителей тока на больших временах при низких температурах в нелегированных образцах теллурида кадмия р- и n- типа

Личный вклад автора. В работе представлены результаты исследований, полученные лично автором или при его непосредственном участии. Автор проводил синтез образцов, анализ их фазового состава, исследовал СВЧ-фотопроводимость полученных образцов, участвовал в обсуждении результатов эксперимента, формулировании выводов и написании публикаций.

Анализ спектров катодолюминесценции проведен совместно с к.ф.-м.н. Чукичевым М.В. (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), эксперимент в 9-ГГц диапазоне проводился совместно с к.ф.-м.н. Рабенюк Е.В., эксперимент в 36-ГГц диапазоне проводился совместно с к.ф.-м.н. Радычевым Н.А. и Марининым А.А.

Апробация работы. Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК МО и науки и 15-ти тезисах докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, библиографии. Объем диссертации – 154 страниц текста, включая 91 рисунок, 13 таблиц и библиографию из 100 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ГЛАВ

В главе 1 дан обзор литературы по свойствам системы Cd – Te – X. Представлены общие характеристики исследуемых систем. Собраны сведения о методиках синтеза, дефектной структуре, физико-химических свойствах и процессах в теллуриде кадмия и твердых растворах на его основе, необходимые для получения образцов, а также анализа полученных экспериментальных данных. Показана необходимость получения количественных данных по элементарным процессам в твердых растворах на основе теллурида кадмия. Дана постановка задачи.

Глава 2 методическая, посвящена вопросам синтеза образцов и методикам исследования.

Методом твердофазного синтеза получен широкий набор веществ для исследования – твердых растворов на основе CdTe (образцы в системах CdTe – CdI₂, CdTe – GaTe, CdTe – Ga₂Te₃, CdTe – InTe, CdTe – In₂Te₃, CdTe – In₄Te₃, CdTe-CdSe, CdTe – CdS, CdTe – ZnTe, CdTe – ZnSe, CdTe – Ag₂Te).

Высокочистые монокристаллы CdTe получали методом Бриджмена, они содержали (мас.%) Cu и Ag < 1·10⁻⁶, Mn, Fe, Co, Ni – 1·10⁻⁶, Ti,

V, Cr, Al, Mg – $3 \cdot 10^{-6}$, Sb, Bi, Pb – $5 \cdot 10^{-6}$. Кадмий использовался марки «Кд-000». Теллуриды галлия GaTe и Ga₂Te₃ готовили из особоочистых галлия марки «Гл-000» и теллура марки В4 «Экстра». Для синтеза теллуридов индия использовался индий марки Ин-000. Иод использовался марки «ОСЧ», Монокристаллические сульфид и селенид кадмия были марки «ОСЧ».

Серии образцов твердых растворов на основе CdTe с добавками от 0.001 до 2 мол. % (по 5-10 шт.) синтезировали спеканием смесей точно известного состава (по разрезам CdTe – CdI₂, CdTe – GaTe, CdTe – Ga₂Te₃, CdTe – CdSe, CdTe – CdS) в вакуумированных кварцевых ампулах. Ампулы (~0.5 см³) при отжиге находились в безградиентной зоне в системах CdTe – CdI₂ (737°C), CdTe – CdSe(737°C), CdTe – CdS (737°C), CdTe – InTe (630°C), CdTe – In₂Te₃ (630°C), CdTe – GaTe (737°C), CdTe – Ga₂Te₃ (737°C), CdTe-ZnSe (737°C), CdTe-ZnTe (737°C) (в скобках указаны температуры синтеза). Время отжига – 720 часов (соединения индия) и 600 часов. После отжига ампулы подвергали закалке с указанной температурой.

При различных условиях из водных и неводных растворов электролитов методом катодного осаждения получено большое количество образцов пленок теллурида кадмия, методом катодного осаждения.

Модифицирована методика синтеза пленок теллурида кадмия из щелочных растворов. Модификация связана с использованием дополнительных растворимых анодов при комнатной температуре. Используя данную методику, получены образцы с кристаллитами порядка нескольких нанометров ($E_g \sim 2$ эВ).

Методы исследования вынесены в Приложение к диссертации.

Ниже дана их краткая характеристика.

1. Метод **СВЧ-фотопроводимости**. Использовался резонаторный метод (диапазоны частот 10 и 36 ГГц) с регистрацией отраженной мощности. Образец малого объема размещался в центре резонатора, в пучности электрического поля. При включении импульса света фотоотклик ΔP сначала нарастал, а затем после окончания лазерного импульса, пройдя максимальное значение ΔP_{\max} , спадал до нуля. Контролировали как изменение добротности нагруженного резонатора под действием света ΔQ_L , так и сдвиг резонансной частоты δf_0 . Как правило, условия эксперимента выбирались такими, чтобы коэффициент отражения СВЧ волны был $\leq 6\%$. При таком условии и при отсутствии сдвига резонансной частоты изменения отраженной мощности ΔP были пропорциональны изменениям проводимости образца $\Delta \sigma$ [1]. Так как в общем случае форма частотной зависимости фотоотклика зависит от соотношения действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (здесь $j = \sqrt{-1}$), а эти величины в разных степенях входят в выражение для сдвига резонансной частоты [2]

$$-\frac{\delta f_0}{f_0} \propto \delta \varepsilon' + \frac{(\delta \varepsilon'')^2}{\varepsilon' + 2}, \quad (1)$$

то анализ частотных зависимостей регистрируемого сигнала в разные моменты времени после окончания импульса света позволял разделять вклады в фотоотклик $\Delta P = \Delta P_Q + \Delta P_{f_0}$ изменений добротности (ΔP_Q) и сдвига резонансной частоты (ΔP_{f_0}).

Временное разрешение и нижняя граница полосы частот были соответственно 5 нс и 0.05 МГц для 36 ГГц, 60 нс и 20 МГц для 10 ГГц. Фотопроводимость возбуждали импульсами азотного лазера ЛГИ-505 (длина волны $\lambda = 337$ нм, длительность импульса $\tau_{\text{имп}} = 8$ нс) и комплекс лазеров Lambda Physik LPX-100 и FL 3002 (длина волны $\lambda = 440$ нм, длительность импульса $\tau_{\text{имп}} = 20$ нс).

2. **Катодолюминесценция** (КЛ). Энергия электронного пучка 35 кэВ, сила тока 5 мкА. Спектры снимались при 77 и 298 К.

3. **Оптическое поглощение**. Для снятия спектров использовался спектрометр Shimadzu UV-3101РС.

4. **РФА** проводился на дифрактометре ДРОН-4, излучение Cu-K α , а также в камере Гинье – де-Вольфа).

Данные РФА позволили заключить, что полученные методом твердофазного синтеза образцы являются твердыми растворами на основе теллурида кадмия. В системах Cd – Ga – Te, Cd – In – Te, Cd – Te – I уточнены границы твердых растворов на основе теллурида кадмия.

Методом РФА определен фазовый состав пленок, полученных методом катодного осаждения (Рис. 1). Анализ спектров поглощения позволил определить ширину запрещенной зоны данных образцов (Рис. 2).

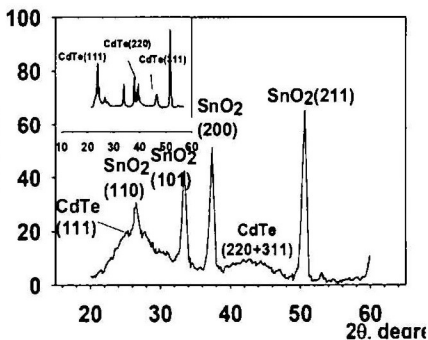


Рис. 1. Данные РФА для пленки CdTe с наноразмерными кристаллитами. На вставке представлена рентгенограмма микрокристаллической пленки

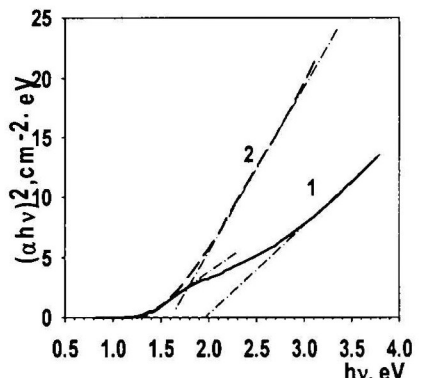


Рис. 2. Спектры поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$. 1 - нанокристаллические, 2 - микрокристаллические пленки.

Глава 3 посвящена кинетике гибели неравновесных носителей тока в нелегированном CdTe. Описано исследование монокристаллических и поликристаллических образцов. Показано, что при отжиге нелегированных образцов теллурида кадмия в парах кадмия увеличиваются амплитуды фотооткликов, а также времена жизни электронов до первого захвата ловушками.

Из литературных данных известно, что основными точечными дефектами в образцах теллурида кадмия, содержащих сверхстехиометрический теллур являются вакансии кадмия V_{Cd}'' , которые являются глубокими электронными ловушками. Содержание вакансий теллура и кадмия для образцов с предельным отклонением от стехиометрии составляет соответственно $2 \cdot 10^{19}$ и $5.7 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Наличие глубоких ловушек, вакансий кадмия, является основной причиной быстрой (быстрее временного разрешения установки) гибели свободных электронов в исходном веществе. Это подтверждает, прежде всего, тот факт, что наблюдается СВЧ-фотоотклик в CdTe, отожженном в парах кадмия (CdTe<Cd>). При отжиге исходного поликристаллического CdTe в парах кадмия происходит уменьшение количества сверхстехиометрического теллура в нем и, как следствие, вакансий кадмия V_{Cd}'' .

Анализ временной эволюции частотных зависимостей амплитуды фотоотклика в соответствии с (1) позволил разделить вклады в фотоотклик изменений добротности резонатора и изменений его резонансной частоты и определить времена жизни свободного электрона в образцах.

Пример частотной зависимости для момента времени 100 нс показан на Рис. 3, а раздельная кинетика для вкладов в фотоотклик добротности и сдвига резонансной частоты на Рис. 4. Видно из Рис. 4 что с момента времени 300 нс кривые 1 и 2 параллельны. Это свидетельствует об установлении равновесия по электронам между ловушками и зоной проводимости к данному моменту времени [3]. Обнаружено, что время жизни свободных фотогенерированных носителей тока увеличивается от 200 до 400 нс при переходе от поликристаллических образцов к монокристаллическим. При этом форма частотной зависимости становится более симметричной, что свидетельствует о возрастании вклада свободного электрона в комплексную диэлектрическую проницаемость.

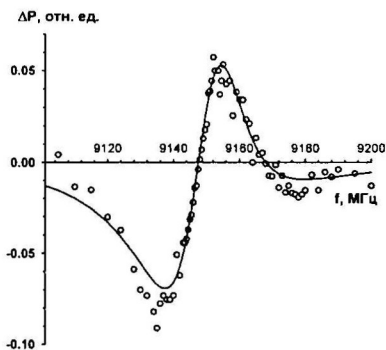


Рис. 3. Зависимость фотоотклика от частоты СВЧ-генератора для момент времени $t = 100$ нс от начала лазерного импульса в поликристаллическом CdTe, содержащем, синтезированного при меньшем избытке теллура в веществе. Сплошная линия – теоретический расчет. Частота 9 ГГц, $\lambda = 440$ нм, $I_0 = 10^{14}$ квант·см⁻² за импульс.

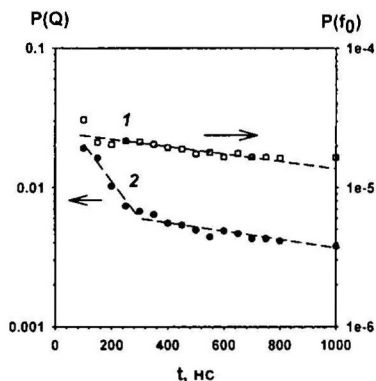


Рис. 4. Вклады в СВЧ-фотоотклик изменения добротности (1) и сдвига резонансной частоты (2) для поликристаллического CdTe, синтезированного при меньшем избытке теллура в веществе. Частота 9 ГГц, $\lambda = 440$ нм, $I_0 = 10^{14}$ квант·см⁻² за импульс.

Изучены спектры катодолюминесценции поликристаллических образцов CdTe (Рис. 5). В спектре КЛ исходного теллурида кадмия р-типа наблюдается два широких пика с максимумами около 820 нм и 841 нм, при этом интенсивность второго пика выше. При отжиге в парах кадмия исчезает пик с максимумом около 841 нм, а максимум пика 820 нм смещается до 812 нм. В спектре теллурида кадмия п-типа наблюдается пик с максимумом около 793 нм и плечо около 797 нм.

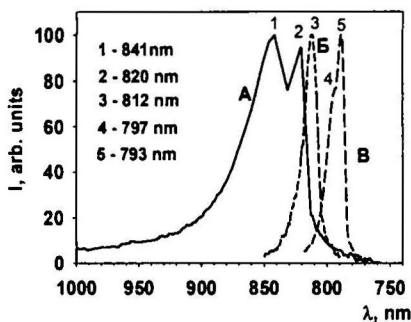


Рис. 5. Спектры КЛ поликристаллических образцов CdTe. А – p-CdTe, Б – p-CdTe после отжига в парах кадмия, В – n-CdTe

результаты исследования влияния изовалентного замещения на кинетику гибели неравновесных носителей тока в CdTe, легированном изовалентными примесями (S, Se и Zn).

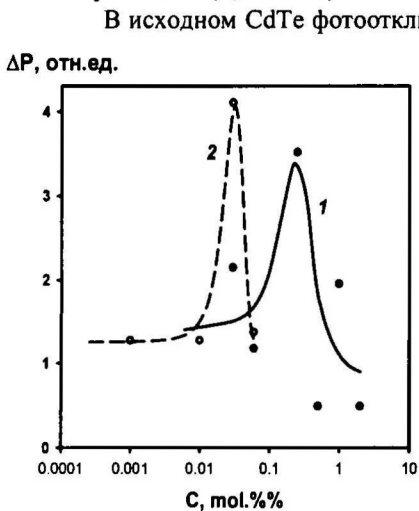


Рис. 6. Зависимости амплитуды СВЧ-фотооткликов для отдельных серий образцов, легированных Se(1) и S(2). Частота 9 ГГц, $\lambda=337$ нм, $I_0 = 10^{14}$ квант·см⁻² за импульс (для CdS); $\lambda=440$ нм, $I_0 = 7.6 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻² за импульс (для CdSe)

Пик 841 нм исчезал в спектре КЛ при отжиге образцов p-типа в парах кадмия, это позволило заключить, что основным точечным дефектом в теллуриде кадмия p-типа является вакансия кадмия V_{Cd} , служащая глубокой ловушкой для электрона. Наличие данного дефекта существенно уменьшает время жизни фотогенерированных носителей заряда.

В главе 4 представлены результаты исследования влияния изовалентного замещения на кинетику гибели неравновесных носителей тока в CdTe, легированном изовалентными примесями (S, Se и Zn). В исходном CdTe фотоотклик, ΔP , был слишком мал для регистрации. Форма, амплитуда и характеристическое время спада СВЧ-фотоотклика менялись при легировании и были очень чувствительны к условиям приготовления образцов. С ростом концентрации вводимых примесей амплитуда фотоотклика сначала росла, а затем при концентрации примесей 0.25 (CdS) и 0.03 мол.% (CdSe) наблюдался максимум, и далее фотоотклик снова становился трудно регистрируемым даже при предельно высоких интенсивностях света. Такой эффект наблюдался в пределах всех серий образцов. Примеры двух серий показаны на Рис. 6.

Зависимость $\tau_{1/2}$ в системе CdTe – CdSe также имела небольшой максимум на концентрации 0.03 мол.%, в то время как в образцах CdTe – CdS наблюдался только увеличение характеристического времени с ростом кон-

центрации CdS.

Естественно связать увеличение $\tau_{1/2}$ с ростом концентрации добавок с уменьшением скорости захвата электрона ловушками, вызванного преобразованием «старых» ловушек в «новые» при введении CdSe и CdS. При этом возрастает роль процессов гибели электрона второго порядка (рекомбинация свободных электронов и дырок), о чем свидетельствует нелинейная зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности света (Табл. 1). При дальнейшем увеличении концентрации добавок (0.01-0.3 мол. %), по-видимому, процесс преобразования ловушек переходит в процесс создания новых ловушек, из-за чего время спада уменьшается. В связи с тем, что при измерениях в диапазоне 9 ГГц экспериментальные значения времен $\tau_{1/2}$ были близки к временному разрешению измерительного тракта, немонотонность зависимостей амплитуды фотоотклика (Рис. 6) и характеристического времени от концентрации добавки оказались связанными.

Табл. 1. Зависимость времени полуспада, $\tau_{1/2}$, в поликристаллическом CdTe от концентрации вводимого CdS и CdSe. 9 ГГц.

CdS: $\lambda = 337$ нм. $I_0 = 10^{14}$ квант·см⁻² за импульс.

CdSe: $\lambda = 440$ нм. $I_0 = 7.6 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻² за импульс

| [CdSe], mol. % | $\tau_{1/2}$, нс | $\Delta P^{\max}(I)$ | [CdS], mol. % | $\tau_{1/2}$, нс | $\Delta P^{\max}(I)$ |
|-------------------|-------------------|----------------------|------------------|-------------------|----------------------|
| 0,001 | 50 - 100 | линейная | 0.03 | 50 - 100 | линейная |
| 0.01 | 100 нс | линейная | 0.06 | 50 - 100 | линейная |
| 0.03 | 150 нс | нелинейная | 0.25 | 100 | нелинейная |
| 0.06 | < 50 нс | нелинейная | 1.0 | 150-200 | нелинейная |

Соотношение скоростей спада δf_0 и $\Delta(1/2Q_L)^{-1}$ с ростом концентрации добавки менялось от 1.2 до 2 для CdS и от 1.2 до 1.7 для CdSe. Это позволило в соответствии с соотношением (1) определить времена жизни свободного электрона в образцах. Для CdTe+0.25 мол.% CdS время жизни оказалось равным 300 нс.

Действие добавки ZnSe на СВЧ-фотопроводимость существенно отличалось от действия CdSe и CdS. Например в системе CdTe-ZnSe (0.2 и 2 мол. %) наблюдался двухкомпонентный спад СВЧ-фотопроводимости

Табл. 2. Характеристические времена спадов «быстрой», τ^6 , и «медленной», τ^M , компонент спадов СВЧ-фотопроводимости поликристаллического CdTe-ZnSe. Частота 9 ГГц, $\lambda = 440$ нм. $I_0 = 7.6 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻² за имп..

| [ZnSe], mol. % | τ^6 , мкс | τ^M , мкс |
|----------------|----------------|----------------|
| 0.2 | 2 | 300 |
| 2 | 5 | 1000 |

с необычно большими временами спадов компонент (Табл. 2). С ростом концентрации ZnSe времена спадов обеих компонент увеличива-

лись. Анализ частотных зависимостей фотоотклика позволил сделать вывод, что фотоотклик обусловлен электронами, повторно освобожденными из ловушек теплом. Эффект такого «аномального» уменьшения скорости спада фотоотклика у образцов, легированных совместно Zn и Se, по-видимому, обусловлен образованием большого количества мелких ловушек, из-за образования которых время жизни свободного электрона становилось меньше временного разрешения прибора. При этом увеличивалось время жизни электрона, испытавшего многочисленные перезахваты. Такое «увеличение времен жизни» электрона в системах CdTe – ZnSe может быть использовано при разработке фотовольтаических устройств.

В поликристаллических образцах CdTe-ZnTe на большой серии образцов сигнал не регистрировался. По-видимому, причиной этого была высокая темновая проводимость, снижающая добротность резонатора.

В **главе 5** представлены результаты исследования влияния гетеровалентного (I, Ga, In) замещения в решетке теллурида кадмия на кинетику гибели неравновесных носителей тока и спектры катодоллюминесценции CdTe.

На Рис. 7 и Рис. 8 показаны спады СВЧ-фотопроводимости для серии образцов с разной концентрацией CdI₂ (от 2 до 0.015 мол. %) и GaTe (от 0.015 до 0.250 мол. %). Из рисунков видно, время полуспада фотоотклика после выключения импульса света увеличивалось с ростом уровня легирования (Табл. 3).

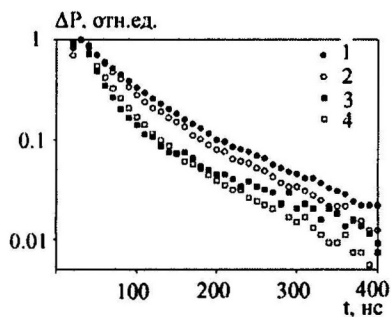


Рис. 7. Спады СВЧ-фотопроводимости на частоте 36 ГГц для твердых растворов на основе CdTe, содержащих CdI₂: 0.125 % (1), 0.25 % (2), 0.016 % (3), 0.032 % (4). Момент времени «t=0» отсчитывается от начала импульса лазера. Частота 36 ГГц, $\lambda = 337$ нм, $I_0 = 6 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻² за импульс.

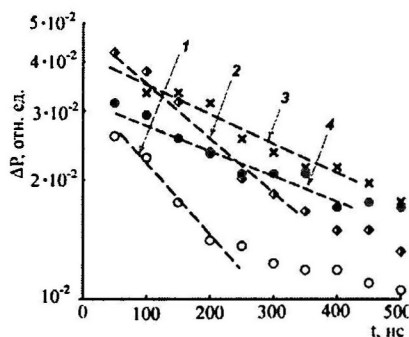


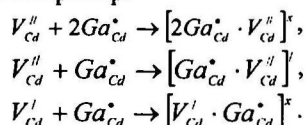
Рис. 8. Зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности света для твердых растворов на основе CdTe при содержании GaTe 0.015 % (1), 0.032 % (2), 0.125 % (3), 0.250 % (4). Частота 9 ГГц, $\lambda = 337$ нм, $I_0 = 6 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻² за импульс.

Для минимальных концентраций легирующей добавки CdI_2 (0.016 мол.%) время характеристического спада было ограничено разрешающим временем прибора ($\tau_{пр} = 50$ нс). С ростом содержания легирующей добавки наблюдался экспоненциальный спад со временем спада $\tau \approx 180$ нс. Амплитуда быстрой компоненты уменьшалась, спады постепенно переходили из двухкомпонентных в однокомпонентные, близкие к степенным. При высоких интенсивностях света зависимость амплитуды от I_0 становилась нелинейной, а время спада фотоотклика уменьшалось. На основании анализа этих данных определена константа скорости бимолекулярной электрон-дырочной рекомбинации: $K_r = (3 \pm 1) 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Табл. 3. Зависимость характеристического времени полуспада СВЧ-фотопроводимости от химического состава твердых растворов на основе CdTe в системе CdTe-CdI₂. Частота 9 ГГц, $\lambda = 440$ нм, $I_0 = 4 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻² за импульс.

| Содержание CdI ₂ в твердом растворе на основе CdTe, мол.% | Время полуспада СВЧ-фотоотклика, нс |
|--|-------------------------------------|
| 0.016 | 50 |
| 0.031 | 50 |
| 0.063 | 50 – 100 |
| 0.130 | 150 – 200 |
| 0.250 | 150 – 200 |
| 0.350 | 50 |

Установлено, что этот эффект связан с образованием по механизму самокомпенсации ассоциатов вида $\dot{E}_{Cd} \cdot V_{Cd}$ и $I_{Te} \cdot V_{Cd}$, которые имеют меньшее сечение захвата, чем имевшиеся в нелегированном теллуриде «старые» ловушки, вакансии кадмия. Такое изменение энергетического распределения ловушек приводит к увеличению времен жизни фотогенерированного электрона. Можно предположить разные варианты формирования ассоциатов. Например:



Сделанные выводы подтвердились исследованиями КЛ. В спектре КЛ исходного теллурида кадмия наблюдается два широких пика с максимумами в 825 нм и 865 нм, при этом интенсивность первого пика выше. При легировании иодидом кадмия полоса с максимумом 865 нм исчезает. При этом меняется интенсивность полосы, максимум которой для исходного теллурида кадмия лежит около 825 нм. Для образцов, содержащих 0.03 и 0.12 мол. % иодида кадмия максимумы этой полосы смещены в область низких энергий (890 нм), а ее интенсивность меньше, чем у аналогичной полосы исходного теллурида кадмия. С ростом уровня легирования интенсивность данной полосы растет. Для образца теллурида

кадия, содержащего 0.25 мол. % CdI_2 наблюдается также полоса с максимумом около 875 нм (Рис. 9). Возникновение полосы с максимумом около 890 нм в литературе приписывается образованию ассоциатов $\text{V}_{\text{Cd}}2\text{I}_{\text{Te}}$.

В спектре образцов, легированных GaTe интенсивность полосы 865 нм вначале уменьшалась (при содержании 0.125 мол. % GaTe) - образовалось плечо (Рис. 10), а затем при содержании 0.250 мол. % GaTe плечо при 865 нм пропадало. Полоса 865 нм обусловлена неглубоким акцепторным уровнем. В спектре легированных галлием образцов проявляется полоса (885–910 нм), связанная с глубоким уровнем, обусловленным галлием. Возникновение полосы в области 890–910 нм, как и в случае легирования галогенами, по всей видимости, связано с образованием ассоциатов, в данном случае $\text{Ga}^{\text{III}}_{\text{Cd}}\text{V}_{\text{Cd}}$. Природа различия в ширине спектров люминесценции в настоящее время не понятна. Возможно, это связано с различием в природе центров люминесценции в легированных и нелегированных образцах.

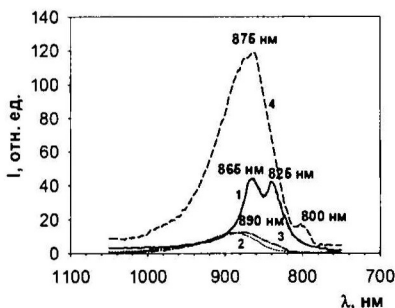


Рис. 9. Спектры катодолуминесценции исходного поликристаллического теллурида кадмия и образцов CdTe, содержащих различное количество CdI_2 при 77 К

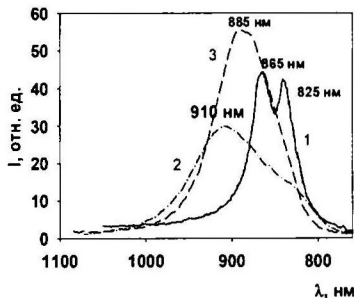


Рис. 10. Спектры катодолуминесценции теллурида кадмия, содержащего различное количество GaTe при 78 К, где 1 – CdTe, 2 – CdTe + 0.125 мол.% GaTe, 3 – CdTe + 0.25 мол.% GaTe.

Обнаружено, что в отличие от введения Ga в виде GaTe и In в виде InTe, при введении их в виде Ga_2Te_3 и In_2Te_3 наблюдалось уменьшение времен жизни фотогенерированных электронов. По-видимому, этот эффект возникает из-за образующихся дополнительных V_{Cd} , являющихся глубокими электронными ловушками. Увеличение времен жизни в твердых растворах на основе теллурида кадмия в системах CdTe – CdI_2 , CdTe – GaTe, CdTe – InTe делает данные материалы перспективными для создания различных фотовольтаических устройств.

Свойства фотоотклика в поликристаллических образцах CdTe, содержащих Ga₂Te₃, существенно отличались от свойств CdTe - GaTe. При малых концентрациях (0.002 - 0.030 мол.% Ga₂Te₃) наблюдался слабо выраженный СВЧ-фотоотклик, причем с ростом содержания легирующей добавки отклик уменьшался. При больших уровнях легирования (0.03 - 1 мол.% Ga₂Te₃) СВЧ-фотоотклик также, как и в исходном CdTe, становился нерегистрируемым. Это обстоятельство, по-видимому, связано с гораздо большим количеством теллура в Ga₂Te₃ (Ga:Te = 1:1.5) по сравнению с GaTe (Ga:Te = 1:1), который создает дополнительные ловушки. Такое предположение подтверждается результатами анализа формы зависимости фотоотклика от частоты СВЧ-генератора в этих образцах - фотоотклик был в основном обусловлен электронами, захваченными в ловушки.

В образцах CdTe - InTe фотоотклик был слабый, однако время полуспада было порядка нескольких микросекунд, в образцах CdTe-In₄Te₃ и CdTe-In₂Te₃ сигнал не регистрировался. Возможно, это связано с высокой темновой проводимостью образцов, либо слишком большим количеством ловушек, обуславливающим гибель носителей заряда за время, меньшее, чем разрешающее время прибора.

В **главе 6** представлены исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока при разных температурах. Характерным свойством спадов СВЧ-поглощения на больших временах оказались независимость скорости процесса от температуры и линейная зависимость

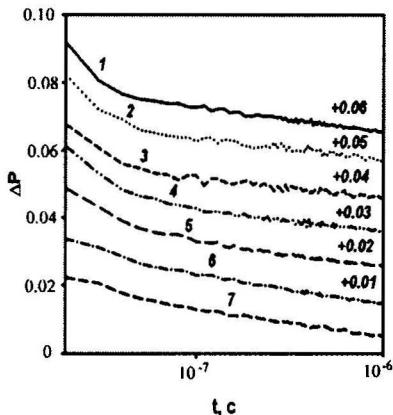


Рис. 11. Спады фотоотклика в легированном образце CdTe p-типа при температурах. 1 - 295K; 2 - 262K; 3 - 243K; 4 - 209K; 5 - 183K; 6 - 155K; 7 - 143K. Значения фотоотклика совмещены при $t=80$ нс и увеличены на значение, приведенное справа на графике. Отсчет времени от начала импульса лазера.

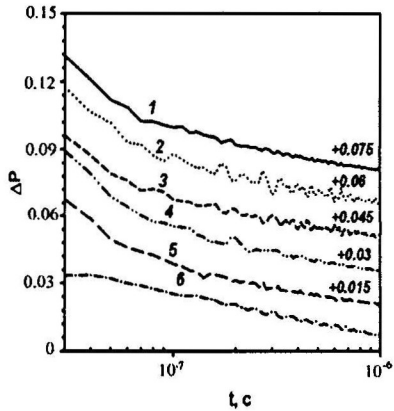


Рис. 12. Спады фотоотклика в образце n-типа при температурах. 1 - 295K; 2 - 285K; 3 - 230K; 4 - 206K; 5 - 195K; 6 - 133K. Значения фотоотклика совмещены при $t=200$ нс и увеличены на значение, приведенное справа на графике. Отсчет времени от начала импульса лазера

концентрации от логарифма времени (Рис. 11, Рис. 12). Предложена модель, описывающая кинетику гибели локализованных электронов во вторичных процессах в поликристаллических образцах полупроводников. Модель учитывает возможность подбарьерных переходов при рекомбинации зарядов, способных конкурировать с надбарьерными переходами при понижении температуры. Для описания кинетики гибели электронов во вторичных процессах достаточно рассмотреть квазистационарное приближение. В этом случае для концентрации электронов в зоне проводимости имеем

$$n = n_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_T} \frac{\tau_A}{\tau_e^0 + \tau_A} \right\}, \text{ где } \tau_e^0 - \text{ время жизни свободного электрона}$$

до захвата в ловушку, $\tau_T^{-1} = \tau_T^{-1}(x) = f_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mE} \cdot x}$, $\tau_A = f_0^{-1} e^{\frac{E}{k_B T}}$. (Здесь m – масса электрона, E – высота барьера или глубина ловушки, x – ширина барьера, A – концентрация ловушек, f_0 – частотный фактор). Данная модель согласуется с результатами низкотемпературных исследований СВЧ-фотопроводимости теллурида кадмия. Наблюдаемый в рамках такой модели закон спада концентрации носителей тока не зависит от температуры, но зависит от распределения барьеров по проницаемостям (по энергиям или по ширине). В зависимости от условий синтеза экспериментальные спады были либо экспоненциальны (узкое распределение барьеров), либо концентрация носителей тока спадала пропорционально логарифму времени (широкое распределение барьеров). В легированных образцах температурные зависимости и закономерности спадов свидетельствовали о широком распределении барьеров. Наблюдаемые небольшие различия в скорости спадов фотоотклика в образцах n - и p -типа (Рис. 11, Рис. 12) вызваны различиями в быстрых компонентах. Это не удивительно, если принять во внимание естественную близость свойств барьеров в обоих образцах. Напротив, в легированных образцах можно ожидать существенных различий в кинетике гибели зарядов из-за возможного влияния легирующих примесей на энергетическое и пространственное распределение барьеров, например, благодаря эффекту самокомпенсации

ВЫВОДЫ

1. Методом твердофазного синтеза получены поликристаллические образцы твердых растворов на основе теллурида кадмия с изо- и гетеровалентным замещением (I, Ga, In, Ag, S, Se, Zn). Благодаря модификации метода катодного осаждения получены нанокристаллические образцы пленок теллурида кадмия.
2. Впервые изучена кинетика гибели неравновесных носителей тока в образцах CdTe с изо- и гетеровалентным замещением. Проведенный

- анализ временной эволюции частотных зависимостей СВЧ-фотоотклика в образцах позволил выделить вклады свободного и локализованного электрона в фотоотклик и разделить временные интервалы для первичных (50-200 нс) и вторичных (более 200 нс) процессов с участием неравновесных носителей тока в CdTe, определить истинные времена жизни электронов до захвата ловушками.
3. В интервале концентраций 10^{17} - 10^{20} см⁻³ донорных гетеровалентных примесей (I, Ga, In) изучена природа центров, создаваемых легированием. Установлено, что образующиеся по механизму самокомпенсации ассоциаты вида $\Xi_{\text{Cd}}\text{-V}_{\text{Cd}}$ ($\Xi = \text{Ga, In}$) и $\text{I}_{\text{Te}}\text{-V}_{\text{Cd}}$ имеют меньшее сечение захвата, чем имеющееся в нелегированном p-CdTe вакансии кадмия, что приводит к увеличению времен жизни фотогенерированного электрона.
 4. Исследована природа центров, создаваемых легированием изовалентными примесями (S, Se, Zn). Обнаруженные немонотонные зависимости характеристик фотоотклика от концентрации вводимых примесей позволили предположить, что при введении изовалентных добавок S и Se (в виде CdS и CdSe) в теллурид кадмия могут образовываться разные дефекты при высоких и низких уровнях легирующей добавки.
 5. Предложена модель, учитывающая возможность подбарьерных переходов при рекомбинации зарядов, способных конкурировать с надбарьерными переходами при понижении температуры. В нелегированных образцах температурные зависимости и закономерности спадов СВЧ-фотооткликов свидетельствовали о широком распределении барьеров.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Один И.Н., Рубина М.Э., Гапанович М.В., Демидова Е.Д. Т-х-у фазовые диаграммы систем GaS+CdTe=CdS+GaTe, CdS-CdTe-InTe. // Журнал неорганической химии, 2005, Т.50. № 4. С.714-716.
2. Гапанович М.В, Радычев Н.А., Рабенюк Е.В., Войлов Д.Н., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Влияние легирования иодом на кинетику СВЧ-фотопроводимости теллурида кадмия. // Химия высоких энергий, 2007, Т. 41. №2. С.159-160.
3. Гапанович М В, Радычев Н.А., Рабенюк Е.В., Войлов Д.Н., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Кинетика электрон-ионных процессов в твердых растворах на основе теллурида кадмия в системе CdTe-CdI₂. // Неорганические материалы, 2007, Т. 43. №10. С.1190-1194
4. Один И.Н., Чукичев М.В., Гапанович М.В., Козловский В.Ф., Нуртазин А.А., Новиков Г.Ф. Синтез, рентгенографическое изучение и

- люминесценция твердых растворов $[Cd_{1-x}In^{3+}_{0.5x}]Te$ ($0 < x < 0.046$). // Неорганические материалы, 2009, Т. 43. № 7. С.878-883.
5. Рабенко Е.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф., Один И.Н. Влияние самкомпенсации на время жизни электрона в теллуриде кадмия, легированном галлием. // Физика и техника полупроводников, 2009, Т.43. № 7. С.878-883.
 6. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Гапанович М.В. Роль подбарьерных переходов в процессах гибели избыточных носителей тока в полупроводниках A^nB^{VI} . // Физика и техника полупроводников, 2010, Т.44. Вып. 5. С. 600-605.

Тезисы:

1. Гапанович М.В., Радычев Н.А., Рабенко Е.В., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Кинетика СВЧ-фотопроводимости теллурида кадмия, легированного иодом. // Тезисы XXIV Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике, пансионат «Клязьма», Московская обл., 2006, с. 23
2. Гапанович М. В., Радычев Н.А., Войлов Д. Н., Рабенко Е.В., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Кинетика СВЧ-фотопроводимости теллурида кадмия, легированного иодом // XVIII Всероссийский Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе-2006г., г. Туапсе, 22 сентября-3 октября 2006 г., с.162.
3. Гапанович М. В., Радычев Н.А., Войлов Д. Н., Рабенко Е.В., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Кинетика гибели генерированных светом электронов в теллуриде кадмия, легированного иодом // III Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах "ФАГРАН-2006", 11-15 октября, 2006 г., Воронеж, том 1, с. 413-414.
4. Рабенко Е.В., Гапанович М.В., Радычев Н.А., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Влияние легирования галлием на кинетику гибели неравновесных носителей заряда в теллуриде кадмия. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 23 – 28 сентября 2007 г., Москва, Россия, с. 2039
5. Гапанович М.В., Рабенко Е. В., Радычев Н.А., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Кинетика гибели фотогенерированных носителей тока в теллуриде кадмия легированном галлием // X международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах» 2007, т.1, с.29-31
6. Радычев Н.А., Тихонина Н.А., Метелева Ю.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф. Зависимость константы скорости безызлучательной электрон-дырочной рекомбинации в полупроводниках типа A^nB^{VI} и A^nB^{VII} от энергии запрещенной зоны. // X международная конференция "Физико-химические процессы в неорганических материалах" 2007, Кемерово, т.1, с. 146-149

7. Гапанович М.В., Рабенек Е. В., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Влияние легирования серой на СВЧ-фотопроводимость теллурида кадмия. // XVIII Всероссийский Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе-2007 г., г. Туапсе, 22 сентября-3 октября 2007 г., с. 263-264
8. Gaпанovich M.V., Rabenек E.V., Novikov G.F. X-band detection of photodielectric effect in semiconductors solid solutions based on CdTe // "Meeting the Challenges of the 21st Century - Novel Applications of Broadband Dielectric Spectroscopy", NATO Advanced Research Workshop, Suzdal, Russia, 22 - 26.07.2007, Conference abstracts. CD:/P08.pdf
9. Гапанович М.В., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Получение и исследование свойств пленок CdS и CdTe. // XX Всероссийский Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе-2008 г., г. Туапсе, 15 – 25 сентября 2008 г., с. 136-137
10. Рабенек Е.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф., Один И.Н. Влияние легирования серой и селеном на кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в теллуриде кадмия. // IV Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН–2008»», г. Воронеж, 6-12 октября 2008 г., с. 476-480
11. Гапанович М.В., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Получение и исследование свойств нанокристаллических пленок CdTe. // IV Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН–2008»», г. Воронеж, 6-12 октября 2008 г., с. 340-342.
12. Маринин А.А, Радычев Н.А., Новиков Г.Ф., Гапанович М.В. Температурная зависимость СВЧ-фотопроводимости в теллуриде кадмия легированном галлием. // XXVI Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике, пансион «Юность», Московская обл., 2008г., с. 21
13. Гапанович М.В., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Получение и исследование фазового состава и спектров поглощения нанокристаллических пленок CdTe. // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009, г. Екатеринбург, 20-24 апреля 2009, с. 642.
14. Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Гапанович М.В., Рабенек Е.В. Подбарьерные переходы в процессах гибели избыточных носителей тока в теллуриде кадмия. // XXI Всероссийский Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе-2009 г., г. Туапсе, 22 сентября – 3 октября 2009 г
15. Гапанович М.В., Маринин А.А., Рабенек Е.В., Один И.Н., Новиков Г.Ф. Влияние легирования серебром на кинетику электрон-ионных процессов в теллуриде кадмия. // XXI Всероссийский Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе-2009 г., г. Туапсе, 22 сентября – 3 октября 2009 г.

Цитируемая литература

1. Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Рабенюк Е.В. Микроволновые измерения импульсной фотопроводимости и фотодиэлектрического эффекта. // Приборы и техника эксперимента, 2010, №2. С.83-89.
2. Chaplin K.S., Krongard R.R. The Measurement of Conductivity and Permittivity of Semiconductor Spheres by an Extension of the Cavity Perturbation Method. // IEEE Trans. Microwave Theory Tech., 1961, V.9 .1.6. P.545-551.
3. Deri R.J., Spoonhower J.P. Microwave photodielectric effect in AgCl. // Phys. Rev., B., 1982, V. 25. №4. P.2821-2827.

Для заметок

Для заметок

Заказ № 126-и/05/10 Подписано в печать 21.05.2010 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

