

Влияние соотношения компонентов в гетерогенном материале CdS-PbS на его фотоэлектрические характеристики и их стабильность во времени

© А.В. Козловский¹, Н.А. Чуфарова², Д.Р. Байбикова¹, А.А. Сердобинцев¹, С.В. Стецюра¹

¹ Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: kozlowsky@bk.ru

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 29 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Изучено влияние соотношения компонентов CdS и PbS на морфологию поверхности, оптические и фотоэлектрические характеристики пленок, полученных гидрохимическим осаждением. Показано, что в зависимости от преобладания CdS или PbS в пленке существенно изменяется морфология поверхности, с особенностями строения которой коррелируют изменения оптических характеристик и характер изменения фотоэлектрических характеристик. Увеличение стабильности фотоэлектрических характеристик демонстрируют только образцы с преобладанием CdS. При преобладании PbS наблюдается фотогашение и медленная релаксация темного тока после освещения.

Ключевые слова: гетерофазные структуры, ограниченная растворимость, оптические и фотоэлектрические характеристики, ИК гашение.

DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56959.5200C

Полупроводниковые материалы и структуры на основе сульфидов металлов занимают важное место в современной электронике, что связано с разнообразием их электрических и оптических свойств. Одним из таких соединений является CdS, который применяется в фотоэлектрических преобразователях и других устройствах микро- и оптоэлектроники. Однако фотодegradация полупроводников группы A^{IV}B^{VI} приводит к недолговечности приборов на их основе [1]. Стабильность фотоэлектрических характеристик и деградационную стойкость поликристаллических пленок A^{IV}B^{VI} можно увеличить добавлением соединений группы A^{IV}B^{VI}, например PbS. Интерес представляют как структуры с преобладанием CdS [2–4], так и с преобладанием PbS [5,6].

Цель работы — изучение гетерогенных пленочных материалов на основе компонентов CdS и PbS, условно обозначаемых CdS-PbS, в зависимости от соотношения компонентов в готовой пленке и установление особенностей изменения фототока, возникающих под действием освещения разных спектральных диапазонов.

Были изготовлены пленочные образцы с разным соотношением компонентов CdS и PbS, полученные гидрохимическим осаждением (ГХО) [7]. Метод ГХО не требует применения сложной вакуумной техники и высоких температур, что является его преимуществом перед другими технологиями. Пленки CdS-PbS осаждались на стеклянную подложку из цитратно-аммиачной реакционной смеси, содержащей соли двух образующих ее металлов и различные лиганды, участвующие в комплексообразовании. Концентрация водного раствора

химически чистого ацетата кадмия Cd(CH₃COO)₂ изменялась в пределах от 0.06 до 0.12 М, концентрация соли свинца Pb(CH₃COO)₂ при этом оставалась постоянной (0.04 М). В качестве халькогенизатора использовалась тиомочевина N₂H₄CS.

Химический элементный состав готовых пленок, перенесенных на стеклянную подложку, контролировался с помощью энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Mira II. Также в режиме вторичных электронов исследовалась морфология поверхности, изменяющаяся при варьировании соотношения компонентов PbS и CdS. Было получено, что в исследуемых структурах, где концентрация ацетата кадмия при синтезе составляла 0.06–0.08 М, преобладает фаза PbS (82–88%). Использование 0.10–0.12 М ацетата кадмия при синтезе приводит, соответственно, к равному соотношению фаз (1:1) и к преобладанию CdS (до 67%). На рис. 1 показаны СЭМ-изображения поверхности исследуемых образцов, из которых видно, что при преобладании фазы CdS на поверхности и в объеме пленки образуются множественные наноразмерные и субмикронные преципитаты PbS (рис. 1, а), что связано с малой растворимостью в твердом состоянии PbS в CdS (до 0.06%). Аналогичная картина наблюдается при равных концентрациях CdS и PbS. В случае преобладания PbS (рис. 1, б, в) практически весь CdS растворяется в PbS (предельная растворимость до 30 мол%) и на поверхности пленки твердого раствора замещения Pb_xCd_{1-x}S наблюдаются лишь единичные преципитаты CdS.

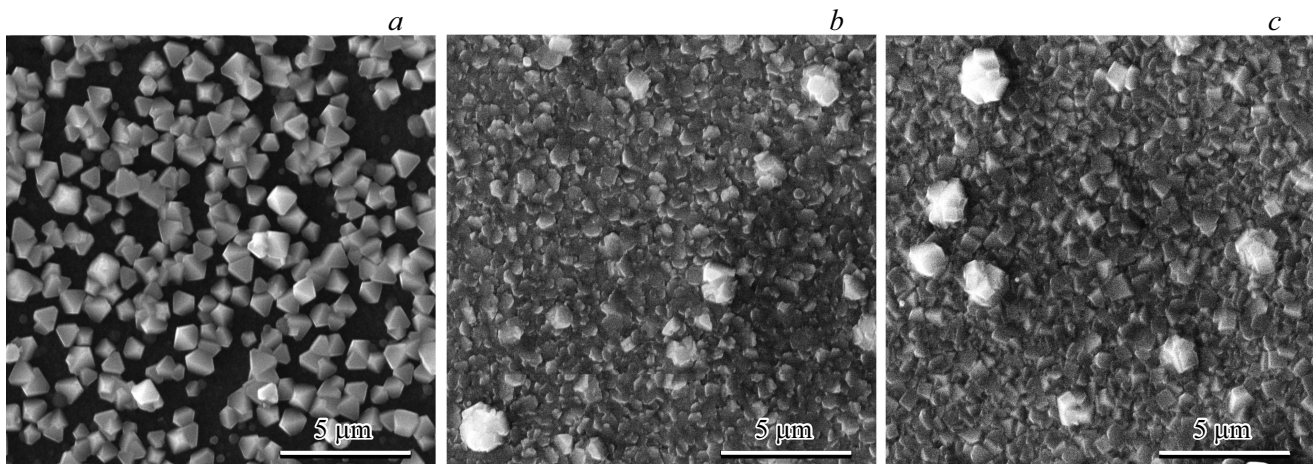


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов: *a* — CdS (67 мол%), PbS (33 мол%); *b* — CdS (18 мол%), PbS (82 мол%); *c* — CdS (12 мол%), PbS (88 мол%).

С помощью ИК фурье-спектрометра Shimadzu IRAffinity измерялись спектры отражения и пропускания полученных образцов в инфракрасном (ИК) диапазоне. При анализе спектров учитывались спектры отражения и пропускания для лабораторного бесцветного стекла, на которое наносились пленки. На рис. 2, *a* представлены спектры отражения исследуемых пленок в широком ИК диапазоне от 1 до 30 мкм. Спектры пропускания были измерены в наиболее актуальной для этих структур области длин волн 1–6 мкм (рис. 2, *b*). Из рис. 2, *a* следует, что пленки с преобладанием PbS являются более отражающими во всем рассматриваемом диапазоне, и на спектрах наблюдается интерференционная картина. Пленка с преобладанием CdS демонстрирует значительное отражение только в диапазоне от 5 до 8 мкм и ее спектры не являются интерференционными. Во многом спектр отражения в ИК области для пленки с преобладанием CdS обусловлен отражением от стеклянной подложки, но в среднем ИК диапазоне есть линии, обусловленные отражением от фоточувствительной гетерофазной пленки CdS-PbS, что совпадает с данными статьи [8].

Минимумы на спектрах оптического пропускания (рис. 2, *b*) в ИК области связаны с различными видами поглощения: собственное поглощение PbS имеет место на длине волны 3.1 ± 0.3 мкм (в зависимости от размера кристаллита), образование твердых растворов на его основе в достаточно широком диапазоне дает широкую полосу поглощения в среднем и ближнем ИК диапазонах. Для образца с преобладанием CdS поглощение в ближнем ИК диапазоне (до 1.8 мкм) обусловлено образованием твердых растворов на основе этого широкозонного полупроводника с PbS. Возникновение локальных минимумов на спектре пропускания может быть вызвано поглощением в наноразмерных преципитатах твердых растворов на основе PbS, образованных из-за весьма малой растворимости PbS в CdS.

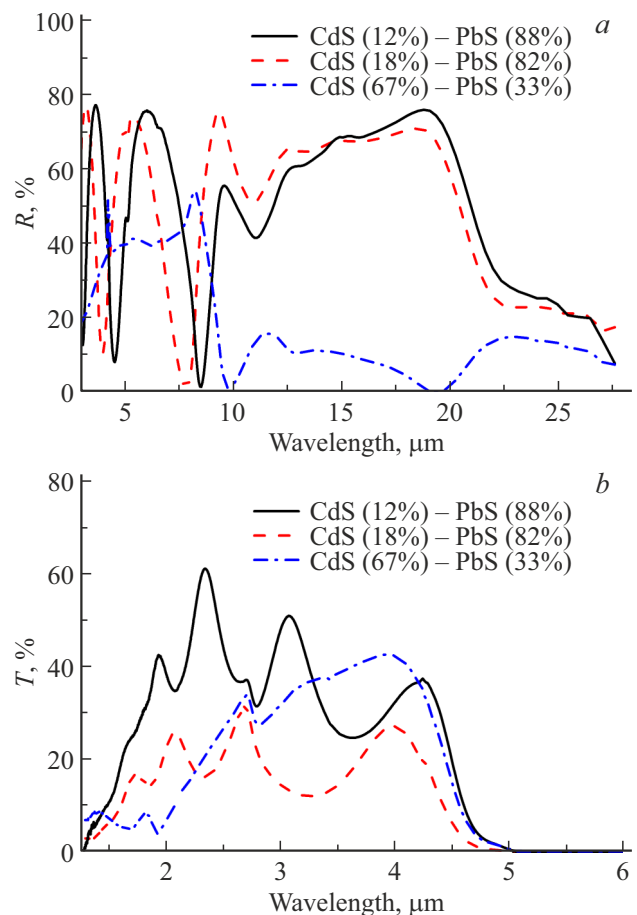


Рис. 2. Спектры отражения (*a*) и пропускания (*b*) в ИК диапазоне для пленочных образцов на стеклянной подложке.

Фотоэлектрические характеристики исследовались на зондовой станции PM-5 (Cascade Microtech) при помощи анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500a. Измерения вольт-амперных характери-

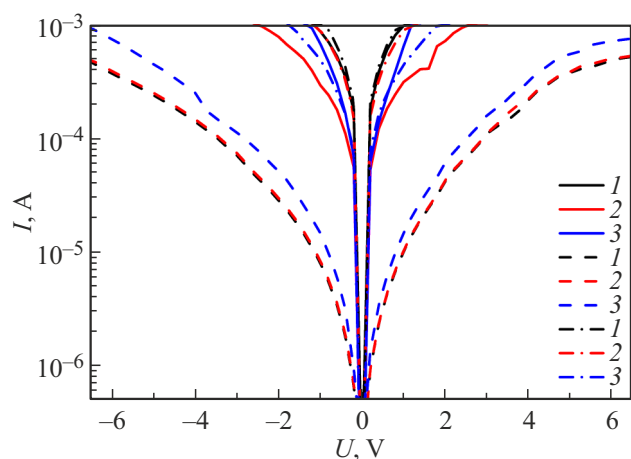


Рис. 3. ВАХ образцов: сплошные линии — CdS (18 мол%), PbS (82 мол%); штрихпунктирные линии — CdS (12 мол%), PbS (88 мол%); пунктирные линии — CdS (67 мол%), PbS (33 мол%); 1 — в темноте, 2 — при ИК засветке, 3 — при облучении светом видимого диапазона. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

стик (ВАХ) проводились в темноте и при освещении в режиме поперечной фотопроводимости. Освещение осуществлялось с помощью белого светодиода на основе люминофора (пиковая длина волны 465 нм) и ИК светодиода ($\lambda = 940 \pm 50$ нм) при одинаковой интенсивности излучения (≈ 3 мВт/см²). ВАХ для каждого образца измерялись в следующей последовательности: 1) измерение ВАХ образца в темноте; 2) измерение ВАХ при ИК засветке; 3) измерение ВАХ при облучении светом видимого диапазона.

На рис. 3 показаны типичные наборы ВАХ при разных режимах освещения для гетерофазных образцов с преобладанием фазы CdS или PbS. Для образцов с высоким содержанием фазы PbS наблюдается некая разновидность „гашения“ собственной фотопроводимости, которая проявляется в уменьшении фототока по отношению к „темновому“ току при облучении светом из видимого диапазона после ИК облучения. При этом для образцов с преобладанием фазы CdS фототок по значениям превышает „темновой“ ток в соответствии с „классической“ моделью фотопроводимости.

Кроме того, для образцов с высоким содержанием PbS кинетические зависимости тока показали, что даже после кратковременной засветки в течение 10 мин одновременно ИК и белым светом „темновое“ сопротивление уменьшается на 3–5% и медленно релаксирует к исходному значению в течение нескольких часов. Образцы, представляющие собой пленку CdS с многочисленными преципитатами PbS, демонстрировали высокую стабильность во времени темнового тока после аналогичной засветки.

Наблюдаемые различия в изменениях токов при освещении светом ИК и видимого диапазонов для двух

групп образцов типа CdS-PbS можно объяснить одновременным привлечением двухуровневой модели Роуза [9] и различным типом фотохимических реакций (ФХР) в этих образцах [10], связанных с перезарядкой энергетических уровней при ИК освещении и дрейфом подвижных дефектов.

Модель Роуза, как правило, применяют для объяснения ИК гашения в полупроводниках. Модель предполагает наличие двух типов энергетических уровней в запрещенной зоне — уровней прилипания (с большим сечением захвата для электронов) и рекомбинационного центра, у которого сечения захвата для электронов и дырок одинаковые. При определенной энергии фотонов предполагается захват электронов энергетическими уровнями прилипания, свободные дырки при этом будут захвачены уровнями рекомбинации, что приведет к эффекту гашения фотопроводимости. В исследуемых нами пленках с преобладанием PbS растворенный двухвалентный Cd образует „глубокие“ акцепторные уровни в запрещенной зоне PbS, которые в связи с малой шириной запрещенной зоны PbS легко перезаряжаются ИК излучением. Поскольку сечение захвата для электронов и дырок во многом зависит от заряда уровня, растворенные атомы Cd в PbS могут обеспечить наличие двух типов уровней, необходимых для реализации ИК гашения в соответствии с моделью Роуза. Поскольку на зависимостях рис. 3 для образцов с преобладанием фазы PbS наблюдается устойчивое снижение фототока ниже „темновых“ значений и после выключения ИК излучения, только под действием света видимого диапазона, то это говорит об образовании устойчивых ассоциатов доноров и акцепторов под действием ИК излучения, приводящих к образованию дополнительных уровней рекомбинации. Обратимый характер этих изменений, зафиксированный на кинетических зависимостях тока, также подтверждает это предположение.

В образцах с преобладанием CdS не образуется большого количества дополнительных уровней в запрещенной зоне в связи с очень малой растворимостью Pb, но образуются наноразмерные включения узкозонной компоненты PbS, являющиеся геттерами дефектов. Точечные дефекты из фазы CdS дрейфуют в поле гетероперехода на границах фаз CdS и PbS в узкозонную фазу и остаются в ней ввиду малости коэффициента диффузии и наличия энергетического барьера на границе фаз. Как было описано в работах [2,3], это приводит к существенной стабилизации фотоэлектрических характеристик указанных пленок.

Таким образом, показано, что в зависимости от преобладания CdS или PbS в гетерофазном полупроводнике не только меняется спектральный диапазон фоточувствительности, что предсказуемо, но и существенно изменяется морфология поверхности, с особенностями строения которой полностью коррелируют изменения оптических характеристик и характер изменения фотоэлектрических характеристик гетерофазных систем.

Увеличение стабильности фотоэлектрических характеристик демонстрируют только образцы с преобладанием CdS, а при преобладании PbS наблюдается фотогашение и медленная релаксация темнового тока после выключения освещения.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-00194. <https://rscf.ru/project/22-22-00194/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.К. Морозова, И.И. Аббасов. ФТП, **56** (5), 486 (2022). DOI: 10.21883/FTR.2022.05.52350.9793
- [2] А.Г. Роках. Изв. Саратовского ун-та, **15** (2), 53 (2015).
- [3] И.В. Маляр, С.В. Стецюра. ФТП, **45** (7), 916 (2010).
- [4] С.В. Стецюра, П.Г. Харитоновна. Нано- и микросистемная техника, **20** (5), 277 (2018). DOI: 10.17587/nmst.20.277-286
- [5] S. Rajathi, K. Kirubavathi, K. Selvaraju. J. Taibah University for Sci., **11** (6), 1296 (2017). DOI: 10.1016/j.jtusci.2017.05.001
- [6] H.S. AL-Jumaili. Appl. Phys. Res., **4**(3), 75 (2012). DOI: 10.5539/aprv4n3p75
- [7] Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, С.С. Туленин, Н.А. Форостяная. *Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов* (УрФУ, Екатеринбург, 2017) с. 79.
- [8] А.Г. Роках, Д.И. Биленко, М.И. Шишкин, А.А. Скапцов, С.Б. Вениг, М.Д. Матасов. ФТП, **48** (12), 1602 (2014).
- [9] А. Роуз. *Основы теории фотопроводимости* (М., Мир, 1966) с. 67.
- [10] А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкман. *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* (М., Наука, 1986) с. 109.

Редактор А.Н. Смирнов

Influence of components ratio in heterogeneous CdS-PbS material on photoelectric characteristics and their stability over time

A.V. Kozlowski¹, N.A. Chufarova², D.R. Baybikova¹, A.A. Serdobintsev¹, S.V. Stetsyura¹

¹ Saratov State University, 410012 Saratov, Russia

² Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russia

Abstract The effect of the ratio of CdS and PbS components on the surface morphology, optical and photoelectric characteristics of films obtained by hydrochemical deposition has been studied. It is shown that, depending on the predominance of CdS or PbS in the film, the surface morphology changes significantly, which correlates with changes in the optical and photoelectric characteristics. An increase in the stability of photoelectric characteristics is demonstrated only by samples with a predominance of CdS. When PbS predominates, photoquenching and slow relaxation of the dark current after illumination are observed.