

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНОК $ZnS_{1-x}Se_x$

М.А. ДЖАФАРОВ, Э.Н. ЗАМАНОВА, Г.Я. ГЕЙДАРЗАДЕ,
И.Т. ПОЛАДОВА, Р.А. ГАСАНОВА

Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева

НАН Азербайджана

AZ- 1143, Баку, пр. Г. Джавида 33

$ZnS_{1-x}Se_x$ təbəqələri iki üsulla: sulu məhlulda kimyəvi çökdürmə üsulu və lengmür monolayı altında yetişdirmə üsulu ilə alınıb. Fotokeçiricilik spektrləri tədqiq edilib, göstərilib ki, kimyəvi çökdürülmüş təbəqələrdə yüksək fotohəssaslıq və fotokeçiriciliyin uzunmüddətli relaksasiyası, təbəqələrdəki dənələrin ölçülərinin azalması ilə fotokeçiriciliyin qırmızı sərhəddinin qısa dalğalar tərəfə sürüşməsi müşahidə olunur. Lengmür monolayı altında yetişdirilmiş təbəqələrin fotohəssaslığı zəif, nümunələrin qalınlığı az, $ZnS_{1-x}Se_x$ klasterlərin ölçüləri isə böyükdür. Bu nümunələrdə uzunmüddətli relaksasiyanın olmaması isə onların əsasında yaradılmış detektorların işə düşmə qabiliyyətinin itiləşdirir.

Плѐнки $ZnS_{1-x}Se_x$ получены двумя способами: методом химического осаждения из водного раствора и методом выращивания под ленгмюровским монослоем. Исследованы спектры фотопроводимости. Показано, что химически осажденные плѐнки обладали высокой fotocувствительностью и долговременной релаксацией фотопроводимости, с уменьшением размеров зѐрен в плѐнках наблюдался эффект сдвига красной границы фотопроводимости в область более коротких длин волн. Плѐнки, выращенные под ленгмюровским монослоем обладали слабой fotocувствительностью, меньшей толщиной образцов, большими размерами кластеров $ZnS_{1-x}Se_x$. Отсутствие долговременных релаксаций фотопроводимости улучшает быстрдействие детекторов, созданных на их основе.

$ZnS_{1-x}Se_x$ films obtained by two methods: methods chemical deposition from water solution and method growth up lenqmur monolayer. Investigated photoconductivity specters. It is shown, that chemical deposited films have high photosensitive and longtime relaxation photoconductivity, with decrease dimensions particles in films observed shift red edge photoconductivity to the side shortwave lengts. Films growths up lengmure monolayer have less photosensitive, small thickness samples, big dimensions clusters $ZnS_{1-x}Se_x$. Undetermined longtime relaxation photoconductivity improves sharpness sensors on they bases.

ВВЕДЕНИЕ

В основе большинства полупроводниковых сенсоров для детектирования примесных молекул в газовых средах лежит регистрация вызванных адсорбцией изменений интегральных характеристик поверхности (темновой и фотопроводимости, потенциала поверхности и др.). Поскольку адсорбция молекул разного химического состава, но с одинаковыми активными группами приводит к одинаковым изменениям электрофизических параметров поверхности, то основной проблемой остаѐтся обеспечение селективности полупроводниковых сенсоров. В последние годы появилась серия работ, в которых предлагается использовать проводящие слои $ZnS_{1-x}Se_x$, как основу для создания селективных газовых датчиков. Однако, чувствительность таких систем по отношению к воздействию органических молекул в реальной воздушной атмосфере оказалась довольно низкой. В связи с этим, значительный практический интерес представляют поликристаллические плѐнки $ZnS_{1-x}Se_x$, обладающие хорошей fotocувствительностью и высокой адсорбционной способностью [1,2]. В настоящее время интенсивно развивается метод формирования сверхтонких полупроводниковых плѐнок под ленгмюровским монослоем. В то же время в литературе отсутствуют данные о фотоэлектрических свойствах таких систем. Цель данной работы заключалась в изучении и сравнении фотоэлектрических свойств поликристаллических плѐнок $ZnS_{1-x}Se_x$, полученных двумя способами: методом химического

осаждения из водного раствора и методом выращивания под ленгмюровским монослоем жирной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Первый способ заключался в непосредственном осаждении плѐнок $ZnS_{1-x}Se_x$ из водного раствора, содержащего соль цинка, оксид селена и тиомочевину на стеклянные подложки. Для измерений использовались образцы толщиной 100 нм – 1.0 мкм. Средний размер

кристаллитов составлял 50–100 Å. Второй способ представляет собой формирование нанометрических структур $ZnS_{1-x}Se_x$ под ленгмюровским монослоем бегеновой кислоты. Монослой формировался нанесением раствора (0.5 мг/мл) бегеновой кислоты ($C_{21}H_{43}COOH$) в хлороформе на поверхность субфазы, содержащей $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора $ZnSO_4$ при комнатной температуре. Величина рН = 5.5 достигалась путѐм добавления азотной кислоты. Для получения упорядоченной структуры монослоя в реакционный сосуд добавляли избыток жирной кислоты, не применяя барьерного сжатия. Рост кристаллитов $ZnS_{1-x}Se_x$ осуществлялся посредством химической реакции между находящимися в растворе катионами Zn^{2+} и анионами S^{2-}/HS^- , Se^{2-}/HSe^- , введѐнными в раствор из газообразного сероводорода, выделяющегося при гидролизе 0.02 М раствора Na_2S и SeO. Размеры выращенных кластеров варьировались в широком диапазоне (50 – 500 Å) в зависимости от времени экспонирования плѐнки в атмосфере H_2S . Структурные исследования проводились методами дифракции

электронов в электронографе ЭМР – 102. Для измерения спектров фотопроводимости отбирались образцы с

размерами кристаллитов 200–500 Å. Освещение образцов для измерения стационарной фотопроводимости осуществлялось лампой ДКСШ–500. Спектры фотопроводимости снимались при постоянном потоке падающих квантов $\sim 10^{14}$ квант $\text{с}^{-1}\text{см}^{-2}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые плёнки $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$, полученные методом химического осаждения, обладают низкой темновой проводимостью $\sigma_T \sim 10^{-9} - 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Величина фотопроводимости практически не зависит от условий осаждения и составляет около $10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. На данных плёнках обнаружена долговременная релаксация фотопроводимости с типичными временами $\tau \sim 10^3 - 10^7$ с. На рис. 1 представлена кинетика спада фототока для химически осажденных плёнок различной толщины. С ростом толщины плёнки τ растёт. Спектральные характеристики фототока для плёнок различной толщины, меняющейся в диапазоне 0.1 – 1.0 мкм (рис.2, кривые 2 – 4) в сравнении с монокристаллом (кривая 1) представлены на рис. 2. С ростом толщины плёнок в исследуемом диапазоне толщин растёт их фоточувствительность. Из рис. 2 видно, что у плёнок красная граница фоточувствительности сдвинута по сравнению с монокристаллом в коротковолновую область спектра фотопроводимости $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$. Такой достаточно сильный сдвиг может быть связан с проявлением квантовых размерных эффектов в пористых мелкокристаллических структурах, которыми являются эти плёнки. Из рисунка видно, что с уменьшением толщины плёнки сдвиг в коротковолновую область увеличивается. По данным электронографических измерений для тонких образцов (до 0.2 мкм) размер кристаллитов не превышает 50 Å , а для более толстых

(до 2 мкм) – 100 Å . Таким образом, наблюдаемый эффект сдвига красной границы фотопроводимости в область более коротких длин волн можно связать с уменьшением размеров зёрен в плёнках.

Плёнки, выращенные под ленгмюровским монослоем, имели темновую проводимость $\sigma_T \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и фотопроводимость около $10^1 - 1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. После выключения освещения наблюдался достаточно быстрый ($\tau \sim 1$ сек.), спад проводимости до темнового значения что объясняется явлениями на границах зёрен.

На рис.3 изображена спектральная характеристика фотопроводимости для плёнок, выращенных в течении 5 и 25 часов в атмосфере H_2S . Видно, что фоточувствительность больше для плёнки, обработанной газом в течении 25 час. При этом, длинноволновый край поглощения в обоих случаях лежит в области 500-510 нм, что, видимо, связано с большими размерами выросших кристаллитов $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ в этих плёнках. По данным электронографии и электронной просвечивающей микроскопии кластеры $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ в образцах, обработанных газом в течении 5 и 25 час образуют

упорядоченную и практически сплошную плёнку и имеют линейные размеры 200 и 500 Å соответственно. В связи с этим, отсутствие долговременных релаксаций фотопроводимости на данных плёнках может быть связано с большей упорядоченностью структуры плёнок и большими размерами кластеров $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$, чем в химически осаждённых плёнках. Измеренная темновая проводимость исходной (и не фоточувствительной) плёнки бегената цинка имела значение $\sigma_T \sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

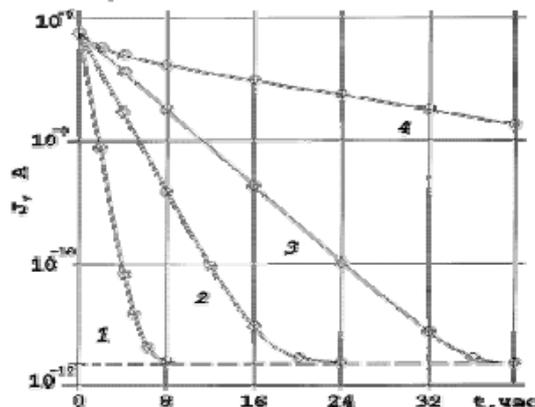


Рис. 1. Кинетика спада фототока для химически осаждённых плёнок $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ различной толщины: 1-200 нм, 2-300 нм, 3-400 нм, 4- 600 нм

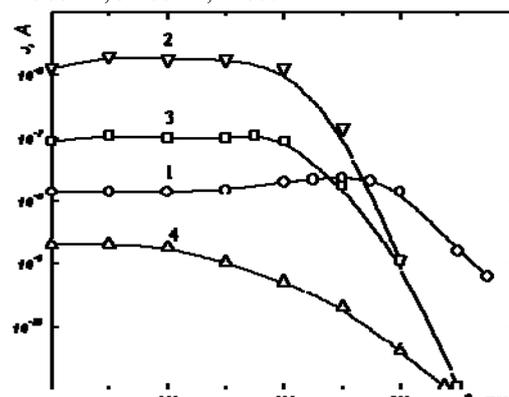


Рис. 2. Спектральные характеристики фототока химически осаждённых плёнок $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ различной толщины в сравнении с монокристаллом: 1- монокристалл, 2- 1 мкм, 3- 0.3 мкм, 4- 100 нм.

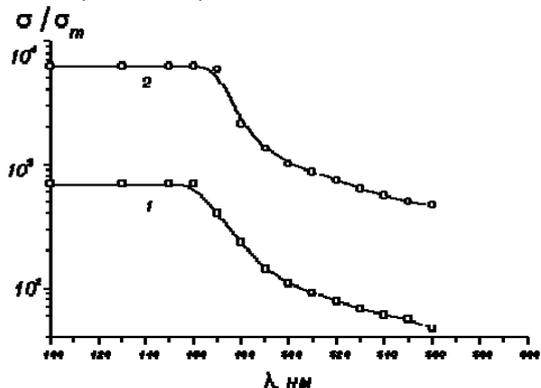


Рис. 3. Спектр фоточувствительности плёнок $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$, выращенных под ленгмюровским монослоем в течении: 1 – 5 час, 2 – 25 час.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведённые эксперименты показали, что спецификой химически осаждённых плёнок является высокая фоточувствительность и долговременная релаксация фотопроводимости. Наблюдаемый эффект сдвига красной границы фотопроводимости в область более коротких длин волн можно связать с уменьшением размеров зёрен в плёнках. Плёнки, выращенные под ленгмюровским монослоем, оказались менее

фоточувствительными, что вероятно обусловлено меньшей толщиной образцов. При этом, данным методом можно вырастить плёнки с большими размерами кластеров $ZnS_{1-x}Se_x$ (до 500 \AA), чем методом химического осаждения. Отсутствие долговременных релаксаций фотопроводимости на плёнках, выращенных под ленгмюровским монослоем, имеет большое значение для достижения быстродействия газовых датчиков.

[1]. *М.А. Джафаров*, Технологические особенности получения наноразмерных пленок соединений A^2B^6 . Fizikanın müasir problemləri. I Respublika Konfransı, 6-8 dekabr, Bakı, 2007. s.142-144.

[2]. *Э.Н.Заманова*, Получение и физические свойства барьеров Шоттки типа $Al/ZnS_{1-x}Se_x$. Fizikanın müasir problemləri. I Respublika Konfransı, 6-8 dekabr, Bakı, 2007. s. 162-163.