

СМЫНТЫНА В. А., ТУРЕЦКИЙ А. Е., ЧЕМЕРЕСЮК Г. Г.

**ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК A_2B_6 ,
СТИМУЛИРОВАННАЯ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ЯВЛЕНИЯМИ**

Изучен механизм изменения величины отношения фототока к темновому току ($\alpha = I_{\text{ф}}/I_{\text{т}}$) при взаимодействии с кислородом тонких пленок сульфида и селенида кадмия, полученных, соответственно, электрогидродинамическим распылением жидкости и термическим напылением в вакууме. Увеличение α может быть обусловлено не только уменьшением уровня темнового тока в результате хемосорбции кислорода на поверхности кристаллитов образцов, но и дополнительно к этому увеличением времени жизни фотоэлектронов в области пространственного заряда, приводящим к повышению фоточувствительности слоев. При этом происходит перераспределение рекомбинационных потоков на s - и r -центрах в сторону увеличения вклада r -центров. При определении роли кислорода в процессах очувствления полупроводников необходимо учитывать природу центров, ответственных за рекомбинационные процессы, а также отличия в составе поверхности слоев.

Одним из наиболее простых и эффективных, а потому и широко распространенных методов увеличения отношения $\alpha = I_{\text{ф}}/I_{\text{т}}$ ($I_{\text{ф}}$ — фототок, $I_{\text{т}}$ — темновой ток) для полупроводников группы A_2B_6 является термообработка их в атмосфере, содержащей кислород. Однако представления о механизме очувствления полупроводников достаточно дискуссионны. Более того, после установления факта очувствления A_2B_6 в результате взаимодействия с кислородом [1, 2], в последующем наблюдали и уменьшение α при аналогичных обработках [3—7]. Поэтому до настоящего времени существуют противоречия в определении роли кислорода в процессах очувствления. Увеличение α может быть обус-

наблюдения очувствления необходимо, чтобы в результате хемосорбции поверхностный потенциал ϕ увеличился на

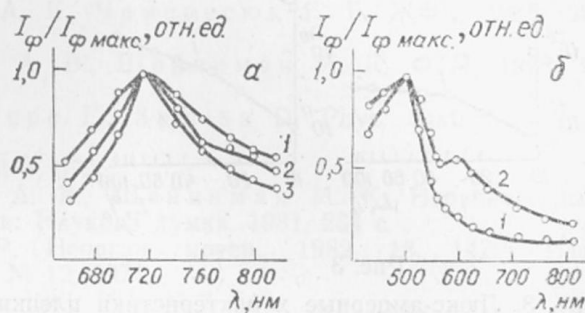
$$\Delta\phi > E_r - E_s - kT \ln(S_s N_s n / S_r N_r p)$$

($S_s, N_s; S_r, N_r$ — сечение захвата электронов и концентрация центров быстрой и медленной рекомбинации, соответственно; n, p — концентрация электронов и дырок).

Из этой модели следует, что после хемосорбции кислорода экспериментально должно проявляться действие центров медленной рекомбинации, например, на спектральном распределении фототока или по температурному гашению фототока.

Действительно, в образцах CdSe кроме максимума собственного поглощения при $\lambda = 720$ нм, характерного и для исходных пленок (рис. 2, а, кривая 1), после очувствления их в результате хемосорбции кислорода появляется примесный максимум в области $\lambda = 830$ нм (рис. 2, а, кривая 2). Это обусловлено действием центров медленной рекомбинации, расположенных на 1,48 эВ ниже дна зоны проводимости. Присутствие центров медленной рекомбинации обнаруживается и по появлению участка сверхлинейного роста фототока на люкс-амперных характеристиках слоев селенида кадмия (рис. 3, а, кривые 1, 2). Кроме того, в случае пленок CdSe из температурного гашения фототока находим центры медленной рекомбинации на 0,3 эВ выше потолка валентной зоны (рис. 4), что соответствует результатам исследований спек-

Рис. 2. Спектральное распределение фототока пленки селенида кадмия (а) и сульфида кадмия (б): а — измеренное непосредственно после напыления в вакууме (кривая 1), после экспозиции в атмосфере кислорода (кривая 2) и после отжига в вакууме при 730 К в течение 30 минут (кривая 3); б — измеренное непосредственно после напыления в кислородсодержащей атмосфере (кривая 1) и после прогрева в вакууме при 470 К в течение 10 минут (кривая 2)



рального распределения фототока (рис. 2, а, кривая 2). Энергетическое положение этих уровней соответствует K -центрам медленной рекомбинации в CdSe, которыми служат вакансии кадмия [11—13]. О том, что K -центры являются собственными дефектами в структуре кристаллитов CdSe, свидетельствует их исчезновение после отжига образцов в вакууме (рис. 2, а, кривая 3).

Вместе с тем результаты измерений спектрального распределения фототока и люкс-амперных характеристик свеженанесенных пленок CdS (рис. 2, б, 3, б; кривые 1, 2) находятся в кажущемся противоречии с рассмотренным электронно-молекулярным механизмом очувствления. Действительно, в противоположность пленкам CdSe, в случае образцов CdS на спектральном распределении фототока после хемосорбции кислорода (кривая 2) исчезает примесный максимум ($\lambda = 600$ нм), связанный с присутствием в сульфиде кадмия центров медленной рекомбинации $E_g - E_r = 1,5$ эВ. Такими центрами в CdS являются вакансии кадмия или донорно-акцепторные комплексы с их участием [14]. Форма люкс-амперных характеристик пленок CdS не изменяется после десорбции кислорода, однако величина фототока возрастает в 10^2 раз (рис. 3, б, кривые 1, 2).

Обнаруженное несоответствие снимается, если учесть, что, во-первых, свойства объема и поверхности пленок типа CdSe определяются

концентрацией донорно-акцепторных комплексов вакансии халькогена—вакансии кадмия—междоузельный атом кадмия и, во-вторых, поверхность кристаллитов может быть обогащена: а) вакансиями халькогена или б) междоузельными атомами кадмия [15]. Следует также принять во внимание, что вакансии халькогена стимулирует диссоциацию молекулы O_2 на поверхности и служит центром хемосорбции для атомарного кислорода. Избыточные атомы металла — центры хемосорбции молекул O_2 [10, 16].

Если поверхность обогащена вакансиями халькогена, то атомарный кислород является основной формой хемосорбции. Атомы О заполняют вакансии серы или селена на поверхности, а затем диффундируют в объем пленки [16]. При этом происходит уменьшение концентрации мелких доноров. Одновременно неизбежно нарушается степень компенсации доноров акцепторами, характерная для равновесного состояния образца до хемосорбции кислорода. Для сохранения степени компенсации (вакансии халькогена компенсируются вакансиями кадмия) междоузельные атомы кадмия заполняют вакансии кадмия, которые являются центрами медленной рекомбинации [15]. В результате уменьша-

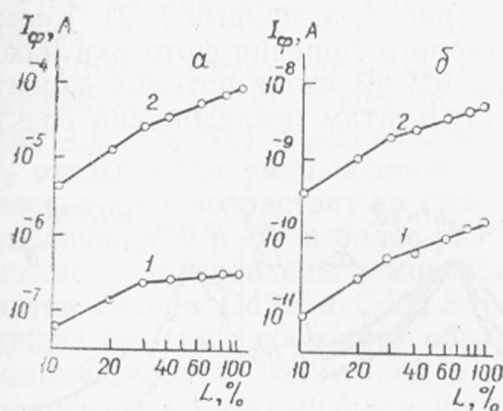


Рис. 3

Рис. 3. Люкс-амперные характеристики пленки селенида кадмия (а) и сульфида кадмия (б): а — измеренные непосредственно после напыления в вакууме (кривая 1) и после экспозиции в кислороде (кривая 2); б — измеренные непосредственно после напыления в кислородсодержащей атмосфере (кривая 1) и после прогрева в вакууме (кривая 2)

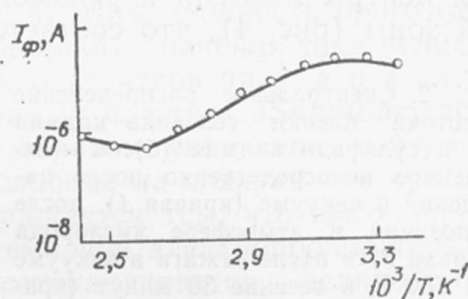


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость фототока от температуры пленки селенида кадмия, выдержанной в атмосфере кислорода в течение 60 минут

ется время жизни фотоэлектронов и увеличение α в образцах CdS должно быть обусловлено только изменениями I_T , что наблюдается экспериментально.

Если поверхность обогащена избыточными атомами кадмия, то основной формой хемосорбции является молекулярный кислород и реализуется механизм увеличения α , описанный выше для случая пленок CdSe.

Сопоставляя механизм изменения α для пленок CdS и CdSe, следует заключить, что разногласия в определении роли кислорода в процессах очувствления полупроводников обусловлены также отличиями состава поверхности исследованных образцов, неучтенными другими авторами при анализе результатов.

Рассмотренная модель справедлива для достаточно тонких пленок и монокристаллических пластинок полупроводников. Очевидно, что и до хемосорбции кислорода благодаря заборному изгибу зон, обусловленному биографическим зарядом поверхности, часть центров прилипания

может уже находиться в классе центров медленной рекомбинации. Если они и определяют время жизни фотоэлектронов в исходных образцах, то после хемосорбции кислорода (или другого воздействия, увеличивающего заборный изгиб зон) увеличение N_r приведет к уменьшению α .

Наблюдаемое несоответствие между результатами исследований влияния кислорода на α , полученными разными авторами, могут быть обусловлены отличиями в исходном состоянии поверхности образцов и находят естественное объяснение в рамках рассмотренного выше механизма очувствления пленок CdSe и CdS. При этом причиной очувствления может быть как уменьшение концентрации N_s , так и увеличение концентрации N_r , либо совместное действие обоих факторов. Уменьшение α происходит за счет увеличения N_r , если центры медленной рекомбинации определяют время жизни фотоэлектронов в исходном состоянии образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwarz E. Proc. Phys. Soc., 1950, **B63**, 624.
2. Schwarz E. Proc. Phys. Soc., 1951, **B64**, 824.
3. Berger H., Böer K. W., Weber R.-H. Z. Phys., 1960, **158**, s. 501.
4. Mark P. J. Phys. Chem. Solids, 1964, **25**, 911.
5. Mark P. J. Phys. Chem. Solids, 1965, **26**, 959.
6. Robinson A. L., Bube R. H. J. Electrochem. Soc., 1965, **112**, 1002.
7. Bube R. H. J. Electrochem. Soc., 1966, **113**, 793.
8. Schubert R., Böer K. W. J. Phys. Chem. Solids, 1971, **32**, 77.
9. Смынтна В. А., Сердюк В. В. В кн.: Полупроводниковые пленки и слоистые структуры. — Киев: Наукова думка, 1977, с. 85—89.
10. Смынтна В. А., Турецкий А. Е., Чемересюк Г. Г. ЖФХ, 1985, **59**, № 1, 127.
11. Беленький Г. Л., Любченко А. В., Шейнкман М. К. ФТП, 1968, **2**, № 4, 540; ФТП, 1968, **2**, № 10, 1534.
12. Manfredotti C., Murri R., Pere E., Semisa D. Phys. Stat. Sol. (a), 1973, **20**, № 2, p. 477.
13. Смынтна В. А. ФТП, 1983, **17**, № 4, 679.
14. Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. — Киев: Наукова думка, 1981, 264 с.
15. Смынтна В. А. Изв. АН СССР, Неорган. матер., 1982, **18**, 1479; Изв. АН СССР, Неорган. матер., 1983, **19**, № 12, 1977.
16. Smyntna V. A. Il Nuovo Cimento, 1981, **63B**, № 2, 642.

Одесский госуниверситет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию 27.12.85.