

УДК 543.272.1.04 : 539.216.2

СМЫНТИНА 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 ($\alpha = I_\Phi/I_t$) 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 $\alpha = I_\Phi/I_t$ (I_Φ — фототок, I_t — 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-

ловлено уменьшением I_t в результате хемосорбции кислорода, при которой на поверхностных состояниях адсорбционного происхождения локализуются электроны из зоны проводимости. С другой стороны, возможно уменьшение α , если кислородные центры выполняют роль центров быстрой рекомбинации. В этом случае происходит уменьшение времени жизни фотовозбужденных электронов [3—7]. В то же время даже оценочные расчеты [8] показывают, что на поверхности кристаллитов CdS кислородные центры не следует рассматривать как центры рекомбинации, так как электроны за время жизни не могут попасть из области пространственного заряда на поверхность.

Исследования изменений α выполнены на тонких пленках селенида и сульфида кадмия (толщина 0,6 и 0,5 мкм, соответственно). Использованы пленки, полученные термическим напылением в вакууме на неподогретые подложки из стекла (CdSe) и методом электрогидродинамического распыления жидкости (CdS, 570 и 730 К). Технологии получения пленок CdSe и CdS описаны ранее в [9, 10]. Свеженапыленные пленки CdSe и предварительно обезгаженные пленки CdS в вакууме обладают низкой фоточувствительностью $\alpha = 1,5 \div 5$ при освещении светом длиной волны, соответствующей максимуму собственного поглощения.

После заполнения измерительной камеры газовой смесью, содержащей 20% об. O₂ и 80% об. N₂ особой чистоты (точность приготовления $\pm 0,01\%$ об.) и установления стационарного значения тока величина I_t оказывается уменьшенной в несколько десятков раз, а α в случае пленок CdS возрастает во столько же раз (у пленок CdSe наблюдается увеличение α в 10² и более раз). Таким образом, увеличение α и уменьшение I_t обусловлены хемосорбцией кислорода на поверхности кристаллитов пленок CdSe и CdS. Это подтверждается тем, что высокопроводящее исходное состояние образцов с темновой электропроводностью и незначительной величиной α легко восстанавливается, если образцы подвергнуть в дальнейшем прогреву в вакууме при 420—470 К.

Анализ изменений α и I_t показывает, что увеличение чувствительности по крайней мере образцов CdSe обусловлено не только уменьшением темнового тока, но и увеличением времени жизни фотоэлектронов. При хемосорбции кислорода на поверхности увеличивается концентрация отрицательного заряда и растет запорный изгиб зон. Поэтому увеличение времени жизни фотовозбужденных электронов может произойти в области пространственного заряда как в результате уменьшения концентрации центров быстрой рекомбинации N_s (за счет перехода части их в класс центров прилипания), так и вследствие увеличения концентрации центров медленной рекомбинации (благодаря переходу части центров прилипания для дырок в класс центров медленной рекомбинации). Этот процесс иллюстрируется рис. 1.

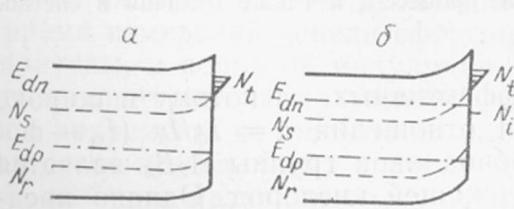


Рис. 1. Зонная диаграмма свеженапыленной (а) и выдержанной в атмосфере кислорода (б) пленки селенида кадмия. E_{dn} , E_{dp} — демаркационные уровни для электронов и дырок, соответственно. N_s — центры быстрой рекомбинации, N_r — центры медленной рекомбинации, N_t — уровень ловушек для электронов, N_i — уровень хемосорбированного кислорода

Если в исходном состоянии в образце демаркационный уровень для электронов E_{dn} располагается ближе к дну зоны проводимости, чем уровень центров быстрой рекомбинации, а уровень центров медленной рекомбинации E_r ниже демаркационного уровня для дырок, то для

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

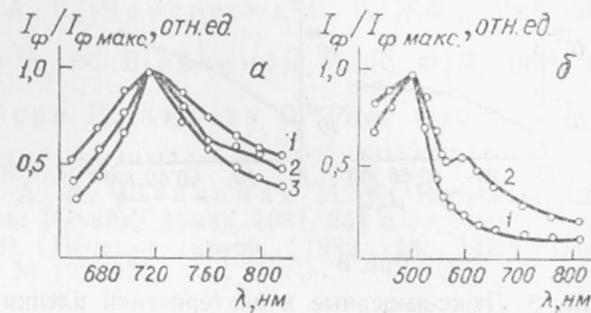
$$\Delta\phi > E_r - E_s - \kappa T \ln(S_s N_s n / S_r N_r p)$$

($S_s, N_s; S_r, N_r$ — 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 спект-

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 -центраторам 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 свеженапыленных 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 вакансия халькогена—вакансия 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 вакансия 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-

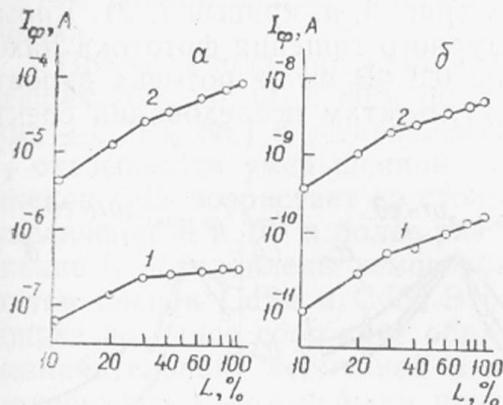


Рис. 3

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)

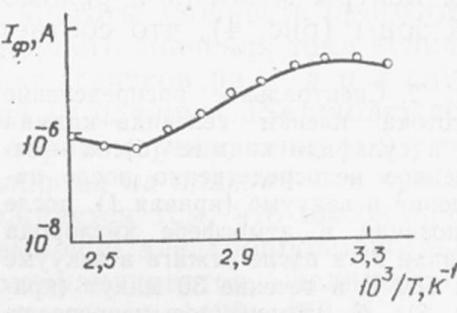


Рис. 4

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 различиями 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 запорному 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 запорный изгиб зон) увеличение N_r приведет к уменьшению α .

Наблюдаемое несоответствие между результатами исследований влияния кислорода на α , полученными разными авторами, могут быть обусловлены различиями 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., Böeg 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. Shubert R., Böeg K. W. J. Phys. Chem. Solids, 1971, **32**, 77.
9. Смынтына В. А., Сердюк В. В. В кн.: Полупроводниковые пленки и слоистые структуры. — Киев: Наукова думка, 1977, с. 85—89.
10. Смынтына 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., Murgi R., Pere E., Semisa D. Phys. Stat. Sol. (a), 1973, **20**, № 2, p. 477.
13. Смынтына 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. Смынтына В. А. Изв. АН СССР, Неорган. матер., 1982, **18**, 1479; Изв. АН СССР, Неорган. матер., 1983, **19**, № 12, 1977.
16. Smyntyna V. A. Il Nuovo Cimento, 1981, **63B**, № 2, 642.

Одесский госуниверситет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию 27.12.85.