

УДК 621.382 : 546.21

Смынтына В. А.

**НАСЫЩЕНИЕ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ
СОПРОТИВЛЕНИЕ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ
ФОТОТОКА ПЛЕНОК CdSe**

Насыщение и появление участков отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) на вольтамперных характеристиках (ВАХ) исследуют достаточно интенсивно в связи с возможностью практического применения этих явлений. Показано, что особенности ВАХ можно объяснить различными механизмами. В полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ наиболее часто проявляются эффекты, связанные с неоднородным распределением рекомбинационных центров [1, 2], обусловленные захватом носителей тока на центры с отталкивающим кулоновским барьером [3, 4] и акусто-электрическими явлениями [5, 6], а также происходящие в результате температурного гашения фототока [7—10]. Вместе с тем во многих случаях не учитывают взаимодействия поверхности полупроводника с окружающей средой. Такое взаимодействие может проявляться в изменении интенсивности хемосорбционно—десорбционных процессов в результате, например, джоулевого разогрева образца. Существенной может оказаться роль поверхностных явлений в случае тонких пленок, толщина которых сопоставима с дебаевской длиной экранирования.

В настоящей работе исследован механизм возникновения участков насыщения и ОДС на ВАХ пленок селенида кадмия с учетом стимулированных температурой электронно-молекулярных процессов на их поверхности.

Вольтамперные характеристики фототока пленок селенида кадмия исследовали в интервале напряжений от 10 до 600 В. Температуру образца задавали с помощью регулятора типа БСА. В качестве источника постоянного напряжения использовали устройства типа Б, величину сигнала регистрировали с помощью усилителя ИМТ-0,5 и двухкоординатного самописца ЛКДП-4. Источником монохроматического света служил монохроматор ДМР-2, а для светового зонда применяли свет с $\lambda = 580$ нм от монохроматора УМ-2. Ширина межэлектродного промежутка образцов была 0,7—1 мм, ширина светового зонда — 0,03 мм. Освещение образца белым светом производили от лампы накаливания через нейтральные фильтры.

Использовали пленки селенида кадмия толщиной 0,7—0,8 мкм, полученные методом термического напыления порошка исходного материала на неподогретую подложку из ситалла в «открытом» вакуумном объеме. Исходное остаточное давление в технологической камере перед началом напыления составляло 1,3—2 мПа.

Фототок I_ϕ освещенного белым светом образца селенида кадмия при комнатной температуре линейно зависит от напряжения до $U \leqslant 100$ В. В области $U > 100$ В наблюдается насыщение на ВАХ (рис. 1, кривая 1). Повышение температуры измерений сопровождается увеличением I_ϕ во всей исследованной области (рис. 1, кривые 2, 3), а протяженность участка насыщения на ВАХ уменьшается до полного его исчезновения (кривая 3).

Исследования распределения сопротивления по длине межэлектродного промежутка образцов позволили установить, что при $U > 50$ В примерно посередине образца образуется область повышенного сопротивления — домен (рис. 2). Увеличение U до 350 В способствует росту сопротивления в области домена.

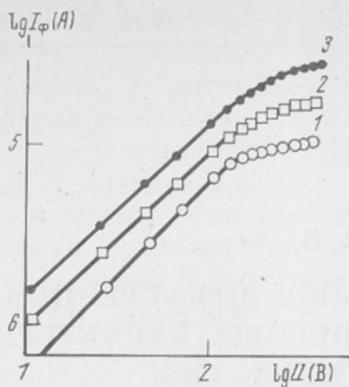


Рис. 1

Рис. 1. Вольтамперные характеристики фототока пленки селенида кадмия, освещенной белым светом, при 16 (1), 125 (2), 225° С (3)

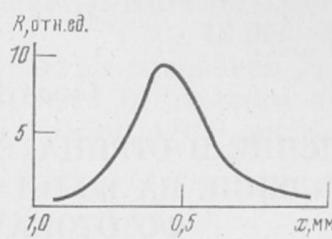


Рис. 2

Рис. 2. Распределение сопротивления в межэлектродном промежутке пленки селенида кадмия при напряжении 50 В (длины волн основной подсветки — 630 нм, светового зонда — 580 нм)

Насыщение на ВАХ наблюдали только при измерениях в атмосфере сухого воздуха. Увеличение U , подаваемого на образец, помещенный в вакуум, приводило к сверхлинейному росту тока при $U > 50$ В. В этих условиях в области максимальных U наблюдали термическое разрушение пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При напряжении $U = 450$ В и длине волны основной подсветки $\lambda_{\phi} = 700$ нм мощность, выделяемая на образце, достигает значения 1 мВт. Без учета теплоотвода через контакты, подложку и открытую поверхность образца такой мощности может быть достаточно, чтобы повысить на несколько сотен градусов температуру пленки. В таком случае естественно предположить, что наблюдаемое насыщение на ВАХ и появление домена на середине межэлектродного промежутка обусловлено температурным гашением фототока [7—10]. Однако с указанным механизмом не согласуется наблюдаемый рост I_{ϕ} при увеличении температуры T во всей области использованных U (рис. 1). В соответствии с представлениями о температурном гашении фототока, при увеличении T насыщение на ВАХ должно начинаться при все меньших U , что экспериментально не наблюдается. Кроме того, если после образования домена при $U \geq 50$ В образец был отключен из цепи, а через 24 ч снова включен, то такой же по форме домен может быть обнаружен и при $U \approx (1-10)$ В. Поскольку образовавшаяся неоднородность может сохраняться в течение длительного времени, становится ясным, что она не является температурно-электрическим доменом.

Насыщение на ВАХ появляется в результате стимулированного температурой увеличения сопротивления средней части межэлектродного промежутка, причем это изменение необратимо, т. е. при тех же условиях эксперимента не может быть ликвидировано. Если же образец после образования домена поместить в высокий вакуум и прогреть до 230° С, его исходные свойства восстанавливаются, и снова наблюдается равномерное распределение сопротивления между электродами.

Эти факты и то, что насыщение на ВАХ с образованием домена проявляется только в атмосфере сухого воздуха, позволяют считать обоснованным предположение о хемосорбционной природе наблюданного явления.

Действительно, известно, что повышение температуры стимулирует дополнительную хемосорбцию молекулярного кислорода, с одной стороны, и, с другой — приводит к диссоциации молекулы O_2 и к переходу от молекулярной к атомарной форме хемосорбции [11]. Как сам процесс хемосорбции, так и диссоциация имеют активационный характер [11]. Это обусловлено тем, что для завершения акта хемосорбции электрону из зо-

ны проводимости необходимо преодолеть поверхностный потенциальный барьер, а молекуле O_2 — барьер химической природы (например, разрыв одной валентной связи внутри молекулы $O=O$). При переходе к атомарной форме хемосорбции на поверхности полупроводника происходит разрыв и второй валентной связи между атомами в хемосорбированной молекуле кислорода.

Таким образом, I_Φ будет возрастать при увеличении U до тех пор, пока температура слоя не станет достаточно высокой для стимуляции хемосорбции молекулярного и атомарного кислорода. Поскольку температура середины межэлектродного промежутка наибольшая, там процессы хемосорбции начнутся раньше, чем в остальной части образца. При хемосорбции электроны проводимости захватываются на созданные кислородом уровни акцепторного типа и сопротивление средней части образца растет, т. е. образуется хемосорбционно-электрический домен (ХЭД).

Образование ХЭД приводит к перераспределению падения напряжения между электродами в сторону увеличения части его, падающей на домене. Поэтому при дальнейшем увеличении U выделяемая мощность будет концентрироваться на все меньшей части образца и вызывать дальнейшее увеличение ее температуры и тем самым стимулировать дополнительную хемосорбцию кислорода. В условиях теплообмена с окружающей средой в некотором интервале U в результате установления равновесия между этими процессами на ВАХ будет наблюдаться участок насыщения (рис. 1).

С ростом температуры растет и вероятность возвращения в зону проводимости электрона, захваченного на кислородный уровень на поверхности. Энергия активации хемосорбции и диссоциации молекулы O_2 , хемосорбированной на поверхности пленки селенида кадмия, не превышает 0,4 эВ, а энергия активации десорбции хемосорбированных молекулы и атома кислорода составляет соответственно 0,75—0,8 и 1,2 эВ [12]. Следовательно, в области низких U джоулев разогрев пленки будет стимулировать хемосорбционный процесс и насыщение на ВАХ. При достаточно больших U выделяемая мощность, а следовательно, и температура пленки становятся настолько значительными, что преобладающим процессом становится десорбция хемосорбированных ранее частиц. В таком случае с ростом температуры измерений должно происходить сужение области насыщения на ВАХ до полного его исчезновения, что наблюдается экспериментально (рис. 1, кривые 2, 3).

С учетом хемосорбционно-десорбционных процессов на поверхности концентрацию электронов в зоне проводимости полупроводниковой пленки можно представить в виде

$$n = f\tau_n - (n_a - n_g) \quad (1)$$

Здесь f — интенсивность фотовозбуждения, $\tau_n = 1/(US_aN_a)$ — время жизни фотоэлектронов относительно центров адсорбционного происхождения, $n_a = N_a e^{-E_a/kT}$ — концентрация фотоэлектронов, захваченных хемосорбированным кислородом, $n_g = n_a e^{-E_g/kT}$ — концентрация электронов, возвращенных в зону проводимости с кислородных уровней поверхности, N_a — концентрация нейтральных физически адсорбированных молекул O_2 на поверхности полупроводниковой пленки, E_a — энергия активации хемосорбции, учитывающая высоту поверхностного потенциального барьера и величину барьера химической природы, E_g — энергия активации десорбции кислорода (энергетическое расстояние кислородного уровня от дна зоны проводимости на поверхности полупроводника), S_a — сечение захвата электронов на кислородные центры. Тогда вольтамперная характеристика фототока может быть записана в виде

$$I_\Phi = \frac{U}{A} e \mu_\Phi \left[\frac{f}{US_a N_a} - N_a e^{-\frac{E_a}{k(T_0 + \Delta T)}} (1 - e^{-\frac{E_g}{k(T_0 + \Delta T)}}) \right] \quad (2)$$

(A — постоянная, учитывающая геометрические размеры образца, $\Delta T = 0,24 U^2/(cmR)$; R, c, m — сопротивление, теплоемкость, масса образца).

Поскольку $U \sim T_{1/2}$, а N_a экспоненциально убывает с температурой [11], из (2) видно, что при увеличении U в результате изменения ΔT на ВАХ могут наблюдаться участки не только насыщения, но и отрицательного дифференциального сопротивления.

На ВАХ, полученных при освещении пленки селенида кадмия монохроматическим светом обнаружена область отрицательного дифференциального сопротивления (рис. 3). Особенностью полученного семейства кривых является смещение участка ОДС на ВАХ в область малых напряжений

с уменьшением λ_Φ . Характерным является и то, что с ростом λ_Φ величина ОДС уменьшается.

Из этого следует, что наблюдаемые особенности ВАХ обусловлены поверхностными процессами, поскольку наиболее четко они проявляются при фотовозбуждении узкой приповерхностной области образца. Если воспользоваться значениями коэффициента поглощения для селенида кадмия из работы [13], можно получить, что интенсивность света с $\lambda_\Phi = 500$ нм уменьшится в 10 раз на глубине $d \sim 0,1$ мкм. Хемосорбционные процессы на поверхности будут существенно влиять на токоперенос в таком узком поверхностном канале, так как для исследованных образцов с концентрацией электронов $(3-4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ дебаевская длина экранирования составляет $\sim 0,5$ мкм. Очевидно, чем уже токопроводящий канал

3. Ridley B. K., Watkins T. W. Зависимость скорости захвата от электрического поля и возможность возникновения отрицательного сопротивления в полупроводниках. Proc. Phys. Soc., 1961, v. 78, № 5, pt. 1, p. 710.
4. Boer K. W., Voss P. Стационарные домены в CdS с высокой напряженностью электрического поля.— Phys. status solidi, 1968, v. 28, № 1, p. 855.
5. Бонч-Бруевич В. Л., Эпштейн Э. М. О звукорекомбинационной неустойчивости в полупроводниках.— ФТТ, 1966, т. 3, с. 943.
6. Ridley B. K., Walkinson J. M. A theory of acustoelectric domaing in piezoelectric semiconductors.— J. Physics (Solid State Physics Proc. Phys. Soc.), 1969, v. 2, № 7, p. 1299.
7. Калашников С. Г., Коган М. С., Вдовенков В. А. Некоторые свойства электрических доменов в германии *n*-типа с медью.— Физика и техника полупроводников, 1967, т. 1, с. 116.
8. Падо Г. С., Пустовойт В. И., Токарев Е. Ф. Электрические домены в монокристаллах CdSe при джоулевом нагреве — ФТТ, 1968, т. 6, с. 1743.
9. Пустовойт В. И., Падо Г. С., Калашников С. Г. Температурно-электрические домены в CdSe.— Физика и техника полупроводников, 1969, т. 3, с. 832.
10. Пустовойт В. И., Падо Г. С., Калашников С. Г., Токарев Е. Ф. Температурно-электрическая неустойчивость в монокристаллах селенида кадмия.— Физика и техника полупроводников, 1969, т. 3, с. 1028.
11. Волькенштейн Ф. Ф. Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973.
12. Smyntyna V. A. The chemisorption forms and the center nature of oxygen chemisorption on the CdSe thin films surfaces. Il Nuovo Cimento, 1981, v. 63B, № 2, p. 642.
13. Parsons R. B., Wardzynski W., Yoffe A. D. Proc. Royal Soc. ser. A, 1961, v. 262, p. 120.

Одесский государственный
университет им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
23.X.1984