

УДК 621.382:546.21

Смынтына В. А.

ЭЛЕКТРОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОВЫШЕНИЯ  
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЛЕНОК CdSe

Увеличение  $\alpha = I_{\text{ф}}/I_{\text{т}}$  ( $I_{\text{ф}}$  — фототок,  $I_{\text{т}}$  — темновой ток) селенида кадмия после взаимодействия его с кислородом наблюдали еще в начале 50-х годов [1, 2], и с тех пор остается дискуссионной роль кислорода в процессах повышения фоточувствительности полупроводников. Существуют несколько предположений о природе этого явления, одно из которых сводится к тому, что увеличение  $\alpha$  обусловлено лишь уменьшением  $I_{\text{т}}$  в результате захвата электронов на уровне хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводников [1, 2]. Противоречивы представления о поверхностных кислородных уровнях как центрах рекомбинации. В [3–7] при хемосорбции кислорода наблюдали уменьшение времени жизни фотоэлектронов и в связи с этим предполагали, что хемосорбирующиеся частицы приводят к увеличению темпа рекомбинации носителей тока. В то же время оценочные расчеты показали [8], что из области пространственного заряда у поверхности фотоэлектроны за время жизни не успевают попадать на поверхность для участия в рекомбинации и, таким образом, кислородные центры не могут рассматриваться как центры рекомбинации.

В настоящей работе представлен механизм повышения фоточувствительности пленок селенида кадмия, объясняющий увеличение  $\alpha$  за счет электронно-молекулярных процессов на их поверхности, происходящих при хемосорбции кислорода, которая в свою очередь, увеличивая высоту потенциального барьера, приводит к изменению положения собственных центров медленной рекомбинации относительно квазиуровня Ферми ( $F$ ) и демаркационного уровня ( $D$ ) в приповерхностном слое полупроводника.

Пленки селенида кадмия толщиной 0,6 мкм непосредственно после термического напыления на стеклянные подложки в «открытом» вакуумном объеме обладали низкой фоточувствительностью ( $\alpha = 1,5–1,8$ ;  $L = 10$  лк, белый свет). После разгерметизации по мере увеличения экспозиции пленок в кислороде при комнатной температуре происходит увеличение  $\alpha$  до  $10^3$  при одновременном уменьшении  $I_{\text{т}}$  в 50–60 раз.

Последующее нагревание образца в вакууме до 420 К восстанавливает исходное значение  $\alpha$  и  $I_{\text{т}}$ , характерные для свеженапыленной пленки. Это указывает на то, что наблюдаемые изменения  $\alpha$  и  $I_{\text{т}}$  являются результатом электронно-молекулярных процессов на поверхности кристаллитов: при хемосорбции кислорода  $\alpha$  растет,  $I_{\text{т}}$  уменьшается и при его десорбции восстанавливаются исходные значения этих параметров. Спектральное распределение фототока свеженапыленных пленок имеет характерный для селенида кадмия максимум в области 720 нм (рис. 1, кривая 1).

Увеличение экспозиции образца в атмосфере кислорода, т. е. рост концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности кристаллитов, делает все более ярко выраженным максимум фототока в области 720 нм (рис. 1, кривая 2), а в области более длинных волн все более четко проявляется примесный максимум с краем поглощения при  $\lambda = 830$  нм. Образование примесного максимума может быть связано с проявлением действия центра медленной рекомбинации, расположенного на 1,48 эВ ниже дна зоны проводимости. Присутствие центра медленной рекомбинации может быть обнаружено по наличию участка сверхлинейного роста  $I_{\text{ф}}$  на люкс-амперных характеристиках и температурного гашения  $I_{\text{ф}}$ , что

действительно наблюдается (рис. 2, кривая 2 и рис. 3 соответственно). Из зависимости  $I_{\phi}$  от  $T$  находим, что гашение  $I_{\phi}$  происходит в результате перехода в класс дырочных ловушек центров медленной рекомбинации, отстоящих на 0,3 эВ от потолка валентной зоны (рис. 3), что согласуется с данными, полученными из исследований спектрального распределения  $I_{\phi}$  (рис. 1, кривая 2).

Непосредственно после напыления наклон люкс-амперной характеристики, измеренной в вакууме в области больших  $L$ , изменяется от  $\sim 1$  до значений меньше 0,5. Это

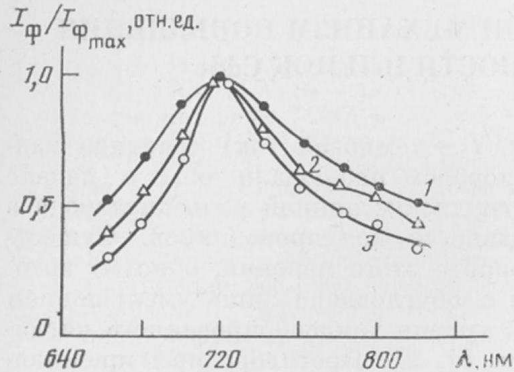


Рис. 1. Спектральные распределения фототока пленки селенида кадмия, измеренные непосредственно после напыления в вакууме (1), экспозиции в атмосфере кислорода в течение 30 мин (2) и отжига в вакууме при 720 К в течение 30 мин (3)

связано с тем, что в запрещенной зоне имеется неоднородное распределение ловушек, концентрация которых  $N_t$  резко возрастает при приближении к дну зоны проводимости (рис. 4, а). При относительно небольших интенсивностях линейное возрастание тока контролируется моноэнергетическими центрами быстрой рекомбинации  $N_s$ . В области больших  $L$ , при которых уровень  $F$  попадает в область, где расположены  $N_t$ , будет наблюдаться зависимость  $I_{\phi} \sim L^{\alpha}$  ( $\alpha < 0,5$ ), если концентрация дырок  $p_s$  сопоставима с концентрацией  $N_t$ , перешедших в класс центров медленной рекомбинации.

Наблюдаемое увеличение  $I_{\phi}$  после хемосорбции кислорода по-

казывает, что происходящий при этом рост  $\alpha$  обусловлен не только уменьшением  $I_{\tau}$ , но и увеличением времени жизни фотоэлектронов. Это связано с тем, что в результате возрастания концентрации электронов, захваченных на уровни, создаваемые хемосорбированным кислородом  $N_i$  (рис. 4, б), на поверхности кристаллов происходит существенное увеличение поверхностного потенциального барьера. На реальной поверхности твердого тела концентрация биографических поверхностных состояний такова, что дальнейшее ее увеличение практически не влияет на энергетическое положение уровня  $F$  [9]. В то же время заполнение электронами вновь образованных центров приводит к существенному увеличению поверхностного потенциального барьера (на 0,2–0,6 эВ [10]). При относительно низких заполнениях поверхностных уровней электронами их энергетическое расстояние от дна зоны проводимости практически не зависит от напряженности поля в приповерхностной области пространственного заряда. Поэтому расстояние между квазиуровнем Ферми для электронов

$$E_{fn} = kT \ln [N_c / (n_0 + \Delta n) \exp(-\Delta\phi/kT)]$$

и дном зоны проводимости увеличивается ( $\Delta\phi = 2\pi e^2 N_i^2 / \epsilon n_0$ ,  $\Delta n = f\tau_n$  — концентрация фотовозбужденных электронов). Одновременно изменяется положение уровней  $N_t$ ,  $N_s$ ,  $N_R$  относительно уровней  $F$  и  $D$  (рис. 4, б). При этом в области пространственного заряда уровни  $N_s$  переходят в класс уровней прилипания, уровни  $N_t$  настолько удаляются от уровня  $F$ , что при используемых  $L$  их не удастся перевести в класс центров быстрой рекомбинации. Кроме того, в приповерхностной области уровни  $N_R$  становятся центрами медленной рекомбинации. Все это ведет к росту времени жизни фотоэлектронов  $\tau_n$ .

Если в результате хемосорбции в приповерхностной области пространственного заряда действительно имеет место увеличение  $\tau_n$ , то отношение между концентрациями фотовозбужденных электронов после и до хемосорбции соответственно должно быть  $\Delta n_2 / \Delta n_1 > 1$ . Пусть в случае,

соответствующем  $\Delta n_i$ , время жизни фотоэлектронов определяется только центрами быстрой рекомбинации  $\tau_{n1}$ , а после хемосорбции контролируется центрами медленной рекомбинации  $\tau_{n2}$ . Тогда, если  $E_{fn}$  располагается ближе к дну зоны проводимости, чем  $E_s$ , то неравенство  $\tau_{n2} > \tau_{n1}$  выполняется при

$$\Delta\phi > E_R - E_s - kT \ln (S_{ps}N_sS_{nr}/S_{pr}N_rS_{ns})$$

Если непосредственно после напыления в вакууме пленки селенида кадмия отжигать при 720 К в течение 30 мин, то наблюдавшиеся на свеженанесенных образцах особенности спектральных, люкс-амперных и температурных зависимостей  $I_\phi$  не обнаруживаются. Линейность люкс-амперных характеристик отожженного образца и отсутствие максимума

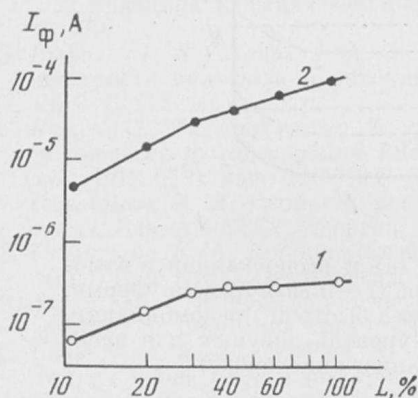


Рис. 2

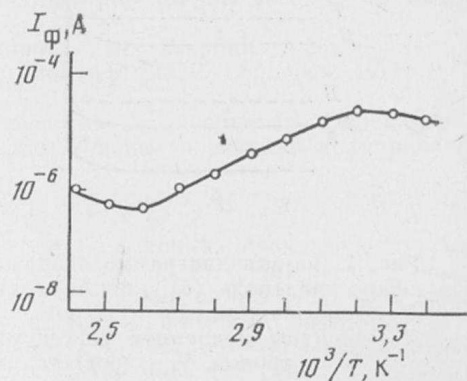


Рис. 3

Рис. 2. Люкс-амперные характеристики пленки селенида кадмия, измеренные непосредственно после напыления в вакууме (1) и после экспозиции в кислороде в течение 60 мин (2)

Рис. 3. Температурная зависимость фототока от температуры пленки селенида кадмия, выдержанной в атмосфере кислорода в течение 60 мин

на спектральном распределении  $I_\phi$  в области примесного поглощения свидетельствует о том, что проявляющиеся уровни медленной рекомбинации являются собственными дефектами кристаллической решетки селенида кадмия.

Определенное из рис. 1 и 3 энергетическое положение этих уровней (0,24–0,3 эВ) позволяет заключить, что они представляют собой  $k$ -центры медленной рекомбинации. В качестве  $k$ -центров в селениде кадмия проявляют себя вакансии кадмия [11–14].

После отжига не обнаруживаются и  $N_i$  центры, которые, по-видимому, также являются собственными дефектами кристаллитов. В рамках рассмотренной модели несущественно, где расположены центры: на поверхности кристаллитов или в области пространственного заряда у поверхности.

Рассмотренная модель согласуется с результатами работ [15, 16], где масс-спектрометрически наблюдали фотодесорбцию кислорода с поверхности слоев сульфида кадмия, в результате которой происходило включение в процесс рекомбинации  $s$ -центров быстрой рекомбинации и уменьшалось время жизни электронов. Однако результаты, представленные в [15, 16], не соответствуют данным [3–7], где наблюдали увеличение времени жизни электронов после десорбции кислорода. Это противоречие снимается, если учесть, что поверхность монокристаллов и пленок может быть обогащена либо (1) вакансиями халькогена, либо (2) избыточными атомами металла [17]. При этом свойства поверхности и объема кристаллитов определяются концентрацией донорно-акцепторных комплексов вакансии селена – вакансии кадмия – межузельный атом кадмия с избытком в первом случае вакансий халькогена, во втором случае – атомов металла [18]. Следует также принять во внимание, что вакансии халькогена стимулирует диссоциацию молекулы  $O_2$  на поверхности полупроводни-

ка и служит центром адсорбции уже для атомарного кислорода. Молекулярный кислород хемосорбируется на избыточных атомах металла [19].

В случае (1) атом кислорода хемосорбируется и заполняет вакансию халькогена и диффундирует в объем полупроводника [20], уменьшая при этом концентрацию мелких доноров. Кроме того, нарушается равновесная степень компенсации доноров акцепторами, для сохранения которой межузельные атомы кадмия заполняют вакансии кадмия. Последние являются центрами медленной рекомбинации [11–14], и уменьшение их концентрации ведет к уменьшению времени жизни электронов и к

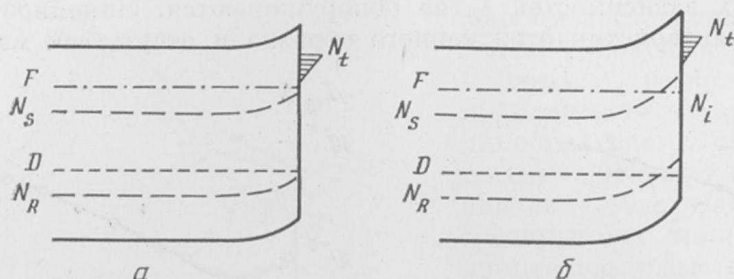


Рис. 4. Зонная диаграмма свеженанпыленной (а) и выдержанной в атмосфере кислорода (б) пленки селенида кадмия ( $F$  — квазиуровень Ферми,  $D$  — демаркационный уровень,  $N_s$  — центры быстрой рекомбинации,  $N_R$  — центры медленной рекомбинации,  $N_t$  — уровень ловушек для электронов,  $N_i$  — уровень хемосорбированного кислорода)

потере фоточувствительности полупроводника при хемосорбции кислорода, как это наблюдали в [3–7]. Это согласуется с результатами анализа механизма фоточувствительности монокристаллов сульфида кадмия [21].

При хемосорбции молекулярного кислорода на избыточных атомах кадмия в случае (2) реализуется ситуация, изображенная на рис. 4, в которой происходит увеличение чувствительности  $\alpha$  полупроводника.

#### ВЫВОДЫ

Анализ влияния кислорода на фотопроводимость полупроводника типа CdSe, проведенный с учетом взаимосвязи между центром адсорбции и формой хемосорбции кислорода, позволяет объяснить и сенсбилизацию и десенсбилизацию полупроводника с помощью единой модели, включающей в себя как коллективные эффекты (перераспределение рекомбинационных потоков между  $r$ - и  $s$ -центрами из-за изменения поверхностного потенциального барьера), так и локальное взаимодействие кислорода с центром адсорбции (изменение состава основного донорно-акцепторного комплекса).

#### Литература

1. Schwarz E. Photoresistors on cadmium selenide // Proc. Phys. Soc. 1950. V. B63. N 8. P. 634.
2. Schwarz E. Photoresistors on cadmium selenide // Proc. Phys. Soc. 1951. V. B64. N 9. P. 821.
3. Berger H., Böer K. W., Weber E.-H. About gas atmosphere influence on photoconductivity spectral distribution on CdS single crystals // Z. Phys. 1960. B. 158. N 5. S. 501.
4. Mark P. Photoinduced chemisorption on insulated CdS crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. N 9. P. 911.
5. Mark P. Role of chemisorption on current flow of insulating CdS crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. N 6. P. 959.
6. Robinson A. L., Bube R. H. Photo-Hall studies of oxygen adsorption effects on photoconductivity of sintered layers // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. N 10–11. P. 1002.
7. Bube R. H. Basic significance of oxygen chemisorption on photoelectronic properties of CdS and CdSe // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. N 8. P. 793.
8. Shubert R., Böer K. W. Deposition of oxygen and its influence on the electrical properties of CdS single crystal platelets // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. N 1. P. 77.

9. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978.
10. Заговская Н. П., Смынгына В. А. Влияние хемосорбции кислорода на потенциальный барьер на поверхности тонких слоев CdSe // Вопросы физики твердого тела. Киев: Вища шк., 1976. С. 120.
11. Бельский Г. Л., Любченко А. В., Шейнкман М. К. Исследование люминесценции  $\alpha=0,93$  мкм в монокристаллах CdSe и ее связи с фотопроводимостью // Физика и техника полупроводников. 1968. Т. 2. Вып. 4. С. 540.
12. Бельский Г. Л., Любченко А. В., Шейнкман М. К. Механизм люминесценции  $\alpha=0,82$  мкм в CdSe монокристаллах и параметры центров свечения // Физика и техника полупроводников. 1968. Т. 2. Вып. 8. С. 1534.
13. Manfredotti C., Murry R., Pepe E., Semiza D. Photoelectronic properties of photoconducting CdSe // Phys. Stat. Sol. 1973. V. 20. N 2. P. 477.
14. Смынгына В. А. Центры медленной рекомбинации в монокристаллических пленках селенида кадмия // Физика и техника полупроводников. 1983. Т. 17. Вып. 4. С. 679.
15. Быкова Т. Т., Лазнева Э. Ф. Фотоактивированная десорбция кислорода с поверхности сульфида и селенида кадмия // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 3. С. 473.
16. Быкова Т. Т., Лазнева Э. Ф. Роль неравновесных неосновных носителей заряда в процессе фотодесорбции кислорода с CdSe // Физика и техника полупроводников. 1972. Т. 6. Вып. 7. С. 1369.
17. Смынгына В. А. Свойства реальной поверхности тонких пленок селенида кадмия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 9. С. 1479.
18. Смынгына В. А. Донорно-акцепторные комплексы в тонких слоях селенида кадмия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 12. С. 1977.
19. Smyntyna V. A. The chemisorption forms and the center nature of oxygen chemisorption on CdSe thin films // Il Nuovo Cemento. 1981. V. 63B. N 2. P. 642.
20. Смынгына В. А., Сердюк В. В. Нестабильность свойств поверхности и объема тонких слоев CdSe // Электрон. техника. Сер. Материалы. 1977. Вып. 5. С. 75.
21. Woods J. Photochemical effects and effect of oxygen on photoconducting cadmium sulphide crystals // J. Electron. and Control. 1958. V. 5. N 5. P. 417.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
5.II.1985