

УДК 621.382:546.21

Смытына В. А.

ЭЛЕКТРОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОВЫШЕНИЯ
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЛЕНОК CdSe

Увеличение $\alpha = I_0/I_t$ (I_0 — фототок, I_t — 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 α обусловлено лишь уменьшением I_t 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 на 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 α 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 α до 10^2 при одновременном уменьшении I_t в 50—60 раз.

Последующее нагревание образца в вакууме до 420 К восстанавливает исходное значение α и I_t , характерные для свеженанесенной пленки. Это указывает на то, что наблюдаемые изменения α и I_t являются результатом электронно-молекулярных процессов на поверхности кристаллитов: при хемосорбции кислорода α растет, I_t уменьшается и при его десорбции восстанавливаются исходные значения этих параметров. Спектральное распределение фототока свеженанесенных 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 сверхдлинного роста I_0 на люкс-амперных характеристиках и температурного гашения I_0 , что

действительно наблюдается (рис. 2, кривая 2 и рис. 3 соответственно). Из зависимости I_0 от T находим, что гашение I_0 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_Φ (рис. 1, кривая 2).

Непосредственно после напыления наклон локс-амперной характеристики, измеренной в вакууме в области больших L , изменяется от

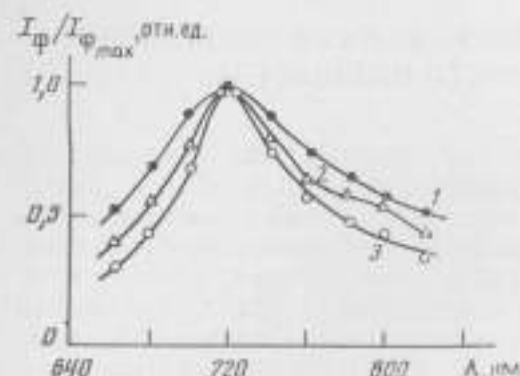


Рис. 1. Спектральные распределения фототока пленки селенида кадмия, измеренные непосредственно после напыления в вакууме (1), экспозиции в атмосфере кислорода в течение 30 мин (2) и отжига в вакууме при 720 К в течение 30 мин (3)

показывает, что происходящий при этом рост α обусловлен не только уменьшением I_0 , но и увеличением времени жизни фотоэлектронов. Это связано с тем, что в результате возрастания концентрации электронов, захваченных на уровни, создаваемые хемосорбированным кислородом N_1 (рис. 4, б), на поверхности кристаллов происходит существенное увеличение поверхностного потенциального барьера.

На реальной поверхности твердого тела концентрации 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

$$E_{fn} = kT \ln \{ N_1 / (n_0 + \Delta n) \exp(-\Delta\phi/kT) \}$$

и дном зоны проводимости увеличивается ($\Delta\phi = 2de^2 N_1 / \epsilon n_0$, $\Delta n = I_0 \tau_n$ — концентрация фотовозбужденных электронов). Одновременно изменяется положение уровней N_1 , N_2 , N_3 относительно уровней F и D (рис. 4, б). При этом в области пространственного заряда уровни N_1 переходят в класс уровней прилипания, уровни N_2 настолько удаляются от уровня F , что при используемых L их не удается перевести в класс центров быстрой рекомбинации. Кроме того, в приповерхностной области уровни N_3 становятся центрами медленной рекомбинации. Все это ведет к росту времени жизни фотоэлектронов τ_n .

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

связано с тем, что в запрещенной зоне имеется неоднородное распределение ловушек, концентрация которых N_1 резко возрастает при приближении ко дну зоны проводимости (рис. 4, а). При относительно небольших интенсивностях линейное возрастание тока контролируется моноэнергетическими центрами быстрой рекомбинации N_2 . В области больших L , при которых уровень F попадает в область, где расположены N_1 , будет наблюдаться зависимость $I_0 \sim L^\alpha$ ($\alpha < 0,5$), если концентрация дырок p_0 сопоставима с концентрацией N_1 , перешедших в класс центров медленной рекомбинации.

Наблюдаемое увеличение I_0 после хемосорбции кислорода по-

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

$$\Delta\psi > E_{nl} - E_{fn} - kT \ln (S_{ps} N_s S_{ns} / S_{pl} N_l S_{nl})$$

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_{Φ} не обнаруживаются. Линейность люкс-амперных характеристик отожженного образца и отсутствие максимума

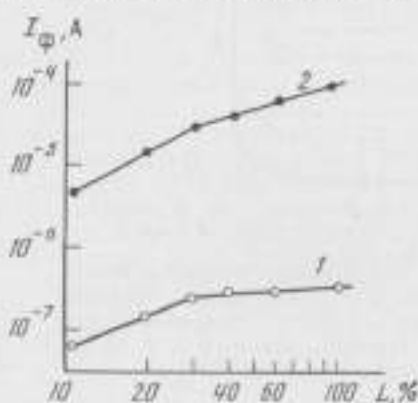


Рис. 2

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)

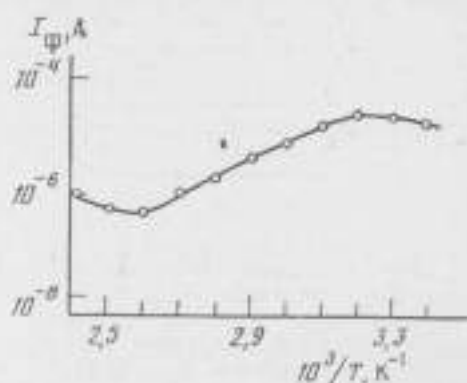


Рис. 3

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

на спектральном распределении I_{Φ} 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 -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 – междузольный 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

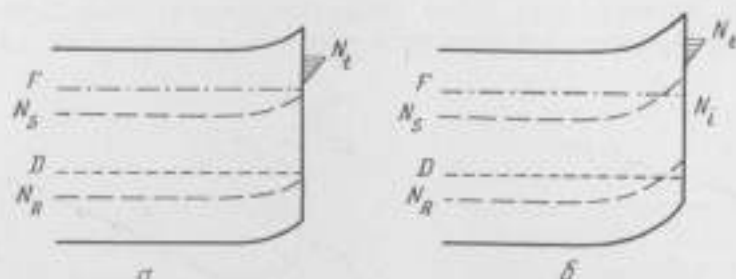


Рис. 4. Зонная диаграмма свеженаносленной (а) и выдержанной в атмосфере кислорода (б) пленки селенида кадмия (F — квазиуровень Ферми, D — демаркационный уровень, N_s — центры быстрой рекомбинации, N_a — центры медленной рекомбинации, N_i — уровень ловушек для электронов, N_t — уровень хемосорбированного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

ВЫВОДЫ

Анализ влияния кислорода на фотопроводимость полупроводника типа CdSe, проведенный с учетом взаимосвязи между центром адсорбции и формой хемосорбции кислорода, позволяет объяснить и сенсибилизацию и десенсибилизацию 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. 504.
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., Babe 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. Babe 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. Schubert R., Böer K. W. Deposition of oxygen and its influence on the electrical properties of CdS single crystal platelets // J. Phys. Chem. Solids. 1974. 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 И. П., Смыктына В. А. Влияние хемisorбции кислорода на потенциальный барьер на поверхности тонких слоев CdSe // Вопросы физики твердого тела. Киев: Вища шк., 1978. С. 120.
11. Белецкий Г. Л., Любченко А. В., Шейкман М. К. Исследование люминесценции $\alpha=0,93$ мкм в монокристаллах CdSe в ее связи с фотопроводимостью // Физика и техника полупроводников. 1968. Т. 2. Вып. 4. С. 540.
12. Белецкий Г. Л., Любченко А. В., Шейкман 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., Murre R., Pere E., Semiza D. Photoelectronic properties of photoconducting CdSe // Phys. Stat. Sol. 1973. V. 20. N 2. P. 477.
14. Смыктына 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. Смыктына В. А. Свойства реальной поверхности тонких пленок селенида кадмия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 9. С. 1470.
18. Смыктына В. А. Доворно-акценторные комплексы в тонких слоях селенида кадмия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 12. С. 1977.
19. Smyktyna V. A. The chemisorption forms and the center nature of oxygen chemisorption on CdSe thin films // II Nuovo Cimento. 1981. V. 63B. N 2. P. 642.
20. Смыктына В. А., Сердюк В. В. Нестабильность свойства 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
5.11.1985