

ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ РЕЛАКСАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДИФФУЗИЕЙ КИСЛОРОДА ПО МЕЖЗЕРЕННЫМ ГРАНИЦАМ В ПЛЕНКАХ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Панов В. П., Панова Г. Д., Шейнман М. К.

Изучены химически осажденные из водных растворов тонкодисперсные пленки сульфида кадмия (средний размер зерна 80—300 Å) с малым содержанием посторонних фаз. Пленки обладают длительными фотовозбужденными долговременными релаксациями проводимости (ДРП) со временем спада до $5 \cdot 10^6$ и кратностью световой проводимости до 10^8 с при комнатной температуре. Возбуждение ДРП имеет концентрационный характер, так как подвижность при фотовозбуждении (лампа накаливания 300 Вт) возрастает от 1—10 до 20—50 см²/В·с.

Посредством лазерной импульсной масс-спектрометрической методики обнаружена десорбция кислорода в процессе фотовозбуждения лампой накаливания. Воздействие многочисленных лазерных импульсов не вызывает заметного уменьшения количества кислорода на поверхности, видимо, за счет диффузии его из объема пленки, в то время как для «очистки» от кислорода поверхности кристаллов сульфида кадмия достаточно 3—5 импульсов. Сильное компенсирующее влияние кислорода на проводимость проявляется в значительном (3—4 порядка) различии темновых проводимостей при разных давлениях атмосферы (кислорода). Мгновенное время жизни не зависит от времени спада ДРП и возрастает с увеличением толщины пленок. Показана невозможность реализации барьерного механизма ДРП в изученных пленках вследствие малого размера зерен и отсутствия иных крупных макронеоднородностей.

Предложена модель ДРП, основанная на диффузии кислорода по межзеренным границам. В темноте уменьшение давления атмосферы приводит к последовательному нарушению сорбционно-молекулярного равновесия между поверхностью и атмосферой, диффузионно-молекулярного равновесия между объемом пленки и приповерхностным слоем и электронного равновесия в объеме. Термодесорбционные и диффузионные потоки в темноте обеспечиваются заряженной (сильной) формой кислорода, и поэтому ДРП весьма длительны. Фотовозбуждение приводит к перезарядке кислородных центров на границах зерен и ослаблению связи кислорода. В результате коэффициент диффузии, а также коэффициент термической десорбции кислорода возрастают. Приведены выражения для нарастающей и спадающей ДРП, показывающие качественное соответствие экспериментальным результатам.

Практически на всех фоточувствительных материалах наблюдаются различного рода долговременные релаксации проводимости (ДРП). Наиболее часто обнаруживаются ДРП первого рода, возникающие после выключения возбуждения (освещения, электронного или рентгеновского облучения, резкого изменения температуры и т. д.). Частным случаем ДРП является так называемая остаточная проводимость (ОП), состоящая в аномально длительном (10^3 — 10^7 с) сохранении высокого по сравнению с равновесным значения проводимости после выключения возбуждения.

Интерес к исследованиям ДРП и ОП обусловлен как возможностью использования этих эффектов в различных системах памяти, так и необходимостью изучения причин нестабильности работы фотоэлектрических приборов.

К настоящему времени в большинстве случаев экспериментальные результаты по исследованию ДРП и ОП объясняются существованием коллективных рекомбинационных барьеров для основных носителей тока, образованных по границам электрически активных макронеоднородностей структуры [1]. Иные обсуждаемые механизмы ОП и ДРП, связанные с межпримесной рекомбинацией

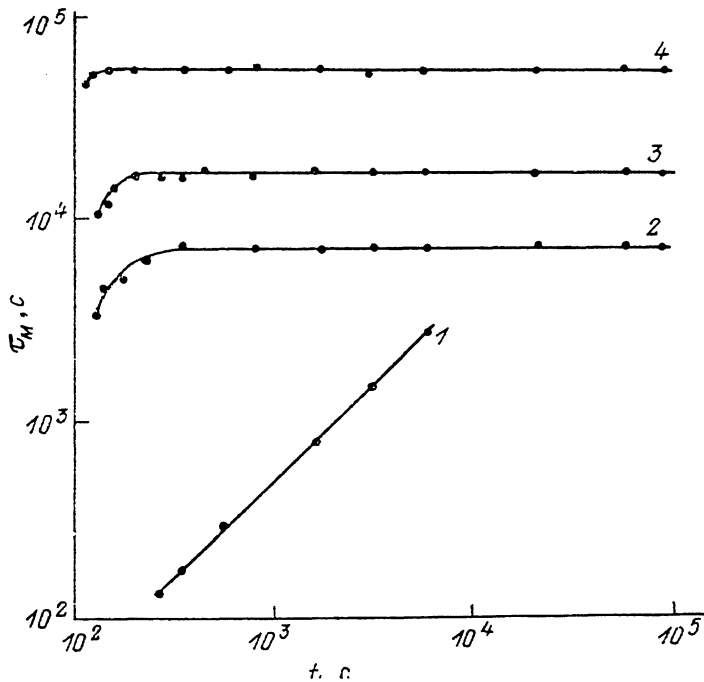


Рис. 1. Зависимость мгновенного времени жизни электронов τ_M от времени фотовозбуждения t при различных дозах возбуждения θ .

Доза возрастает в порядке нумерации кривых.

и перестройкой структурных дефектов, реализуются при низких температурах [2-4]. В области высоких температур $250 < T < 350$ К наблюдаются закономерности ДРП, не укладывающиеся в рамки вышеназванных моделей [5-7]. При высоких температурах ОП и ДРП могут обуславливаться процессами рекомбинационно-стимулированного образования и преобразования центров [8, 9], а также стимулированной десорбции [10] и миграции дефектов в полупроводниках [11].

В данной работе обсуждается совокупность нетривиальных закономерностей ДРП и ОП, обнаруженная у высокодисперсных пленок сульфида кадмия. Предлагается ранее не рассматриваемая модель возбуждения ДРП и ОП, основанная на возможности фотодесорбции кислорода с поверхности и последующей стимулированной светом диффузии кислорода по межзеренным границам из объема пленки.

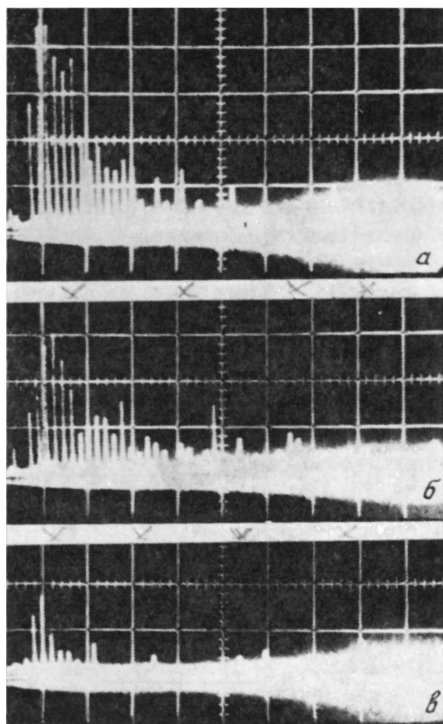
Исследовались пленки сульфида кадмия толщиной 0.1—2.0 мкм, осажденные при температуре 70—90 °С на стеклянные подложки из водных растворов по методу [12]. Режимы осаждения пленок подбирались из условия минимального содержания посторонних фаз. Средний размер кристаллитов в пленках составлял 100—200 Å. Измеренная адсорбционным способом удельная поверхность пленок составляет 10—20 м²/кг, что приводит, согласно глобулярной модели пористого тела [13], к размерам пор 10—25 Å.

Измерение ДРП производилось на образцах с планарной геометрией индиевых контактов. Фотовозбуждение осуществлялось лампой накаливания мощностью 300 Вт с тепловым и нейтральными фильтрами.

Относительное количество нейтральных частиц кислорода в приповерхностном слое пленки контролировалось посредством импульсной времяпролетной методики [14]. В качестве зондирующего применялся 50-наносекундный импульс лазера ГОР-100М.

Рис. 2. Осциллограммы энергетического распределения десорбированных лазерным импульсом молекул кислорода, полученные после различного времени фотовозбуждения.

Время фотовозбуждения, ч: а — 0, б — 3, в — 5.



После длительной выдержки в темноте в обычных комнатных условиях (температуре, давлении и влажности воздуха) пленки обладают низкой темновой проводимостью 10^{-7} — 10^{-8} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ при подвижности электронов 1—10 см 2 /В·с. При фотовозбуждении проводимость сначала быстро (в течение нескольких секунд) возрастает на 4—6 порядков, после чего увеличивается более медленно еще на 2—4 порядка, достигая значения 10^1 — 10^2 Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$. Подвижность электронов при этом возрастает незначительно, составляя 10—50 см 2 /В·с. Таким образом, возбуждение световой проводимости носит концентрационный характер.

После выключения фотовозбуждения обнаруживается весьма медленный спад проводимости (ДРП) до равновесных значений, длящийся в некоторых случаях при комнатной температуре 30—40 сут. Согласно барьерной модели ОП [1], столь высокие значения кратности изменения проводимости (10^6) и времени ее спада ($3 \cdot 10^6$ с) возможны при существовании в пленках значительных дрейфовых (0.54 эВ) и рекомбинационных (0.57 эВ) барьеров. При оценках время спада фотопроводимости в безбарьерном полупроводнике принималось равным 10^{-3} с. Однако на границах зерен размером 100—200 Å в исследованных пленках невозможно образование барьеров указанной величины. Действительно, концентрация свободных электронов в пленках, оцененная по величине световой проводимости и фотохолловской подвижности, составляет 10^{24} м $^{-3}$. Если заряд барьеров на границах сферических кристаллитов создается поверхностными акцепторными состояниями, как это обычно допускается в барьерной модели, а концентрация свободных электронов в объеме зерен равна концентрации доноров, то высота барьеров не может превышать 10^{-2} эВ.

При оценке величины барьера на поверхности кристаллита предполагалось, что нейтральная область внутри кристаллита практически отсутствует и точка нулевого потенциала располагается в центре кристаллита. Полученная величина барьера соответствует плотности акцепторных состояний на поверхности зерна $2 \cdot 10^{15}$ м $^{-2}$. При увеличении плотности поверхностных состояний уменьшение количества свободных электронов будет приводить к понижению уровня Ферми в объеме зерна за счет нарушения его электронейтральности. Однако рекомбинационный барьер $\Delta\varphi = \varphi_s - \varphi_0$, где φ_s и φ_0 — соответственно потенциальные энергии электрона на поверхности и в центре зерна, увеличиваться не может. Таким образом, несмотря на возможность сильной модуляции проводимости, барьерные ДРП и ОП в мелкодисперсной системе невозможны.

Образование коллективных барьеров на границах зерен в столь высокодисперсной структуре невозможно также и по другим соображениям. Концентрация кристаллитов в пленках $6 \cdot 10^{23}$ — $2 \cdot 10^{24}$ м $^{-3}$ оказывается порядка кон-

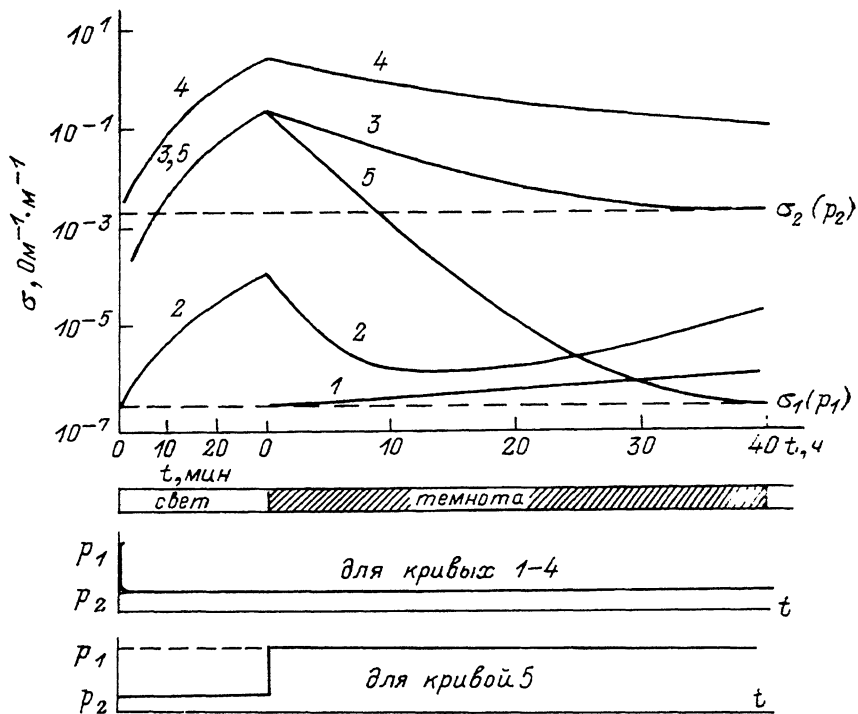


Рис. 3. ДРП после изменения давления атмосферы в темноте (1) и при фотовозбуждении (2—5). Дозы возбуждения $\theta_2 < \theta_3 < \theta_4$. Для кривой 5 — $\theta_3 = \theta_2$.

концентрации доноров 10^{24} м^{-3} , т. е. на один кристаллит приходится в среднем около одного донора. Так как при сильной степени компенсации проводимости концентрация поверхностных акцепторных состояний на границах зерен должна быть порядка концентрации доноров, акцепторные центры можно считать практически равномерно распределенными по объему пленки. При такой ситуации теряет смысл понятие «коллективных» барьеров.

Результаты, представленные на рис. 1, также противоречат барьерному механизму возбуждения ОП: мгновенное время жизни $\tau_{\text{м}}$ слабо зависит от времени в процессе релаксации ОП и возрастает с дозой фотовозбуждения. Заметим, что, согласно барьерной модели, $\tau_{\text{м}}$ должно линейно возрастать со временем [1].

Масс-спектрометрические измерения показали, что при оптическом возбуждении имеет место фотодесорбция, в результате которой количество частиц кислорода на поверхности пленок уменьшается (рис. 2). Дополнительные опыты обнаружили различное поведение монокристаллов сульфида кадмия и исследуемых пленок. Для кристаллов оказывается достаточным воздействие нескольких (3—5) лазерных импульсов без дополнительного стационарного фотовозбуждения для того, чтобы в результате «очистки» поверхности фотодесорбция кислорода прекратилась. Однако воздействие десятком импульсов такой же частоты следования и мощности не вызывало заметного уменьшения количества кислорода на поверхности пленок. Вероятно, кислород на поверхности пленок пополняется в промежутках времени между импульсами за счет его диффузии из нижележащих слоев пленки.

Сильное компенсирующее влияние кислорода на проводимость пленок проявляется в существенной разнице равновесных значений проводимости, соот

ветствующих различным давлениям воздуха (кислорода). Например, отношение равновесных проводимостей σ_1 и σ_2 соответственно при атмосферном давлении p_1 и в вакууме (10^{-3} Па= p_2) при комнатной температуре достигает 4—5 порядков величины (рис. 3). Для достижения равновесной проводимости достаточно образец нагреть при данном давлении до температуры 160—180 °С, отжечь при указанной температуре 20—30 мин и медленно охладить до комнатной температуры.

Если в темноте давление воздуха уменьшать резко от $p_1=10^5$ до $p_2=10^{-3}$ Па, то при комнатной температуре проводимость очень медленно возрастает и за многие часы (сутки) невозможно достичь нового равновесного состояния σ_2 . Однако переход в новое равновесное состояние σ_2 из состояния σ_1 можно достичь значительно быстрее (без отжига образца), если после резкого изменения давления образец подвергнуть фотовозбуждению достаточно большой дозы (кривые 3, 4). При малых дозах воздействие света оказывается недостаточным для перевода системы в новое равновесное состояние, и после спада наблюдается медленный рост проводимости (кривая 2). Когда после фотовозбуждения в вакууме давление воздуха увеличивается до p_1 , то спад проводимости ускоряется (кривая 5) и с течением времени устанавливается состояние σ_1 .

Наблюдаемую значительную модуляцию проводимости, вызванную изменением давления кислорода над поверхностью пленки, невозможно объяснить акцепторным действием кислорода только на внешней поверхности однородной пленки. Действительно, поверхностный изгиб зон φ_s (поверхностный барьер) не может превышать величину $E_s - E_F$, где E_s — энергетическая глубина поверхностных акцепторных уровней, E_F — глубина залегания уровня Ферми. При концентрации доноров 10^{24} м⁻³ и $E_s=1$ эВ выполняется условие $E_F \ll E_s$, откуда следует, что максимальная величина φ_s равна E_s . При данных параметрах ширина области у поверхности полностью обедненной электронами составляет $L_s=3 \cdot 10^{-2}$ мкм, что соответствует плотности заполненных электронами поверхностных состояний $3 \cdot 10^{16}$ м⁻².

Поскольку L_s меньше толщины пленки (0,1—2,0 мкм), кратность световой проводимости не может превышать 1,1, что значительно меньше наблюдаемой в эксперименте (до 10^3).

Проблема сильной модуляции проводимости при адсорбции кислорода на кристаллах сульфида кадмия обсуждалась в рамках модели обогащенного поверхностного слоя [15]. Согласно этой модели, глубокая модуляция обеспечивается в результате того, что проводимость кристаллов контролируется обогащенным основными носителями приповерхностным слоем, толщина которого меньше дебаевской длины экранирования. Наши эксперименты, однако, показали, что объем пленок играет не пассивную роль в процессах, определяющих механизм ДРП. Для ряда серий образцов, полученных при различных режимах осаждения, обнаружена сильная зависимость $\tau_s = (d \ln \sigma / dt)^{-1}$ от толщины пленок d . Из рис. 4 видно, что при увеличении толщины пленок скорость ДРП уменьшается. Это, по нашему мнению, указывает на диффузионный механизм ДРП.

Для объяснения результатов рассмотрим слой поликристаллического полупроводника *n*-типа, имеющего ионизированные доноры и сложные акцепторные центры, представляющие собой биографические дефекты с локализованными на них частицами кислорода. Эти дефекты, играющие роль ловушек для кислорода, располагаются как на внешней поверхности, так и на границах зерен. Из-за малых размеров зерен барьеры на границе зерен отсутствуют. Кислород однородно распределен по объему пленки.

Допустим, что незаполненные кислородом биографические дефекты не обладают способностью к захвату электронов. По аналогии с существующими представлениями о прочности связи адсорбированного на поверхности атома [16] будем полагать, что захват электрона заполненным кислородным центром

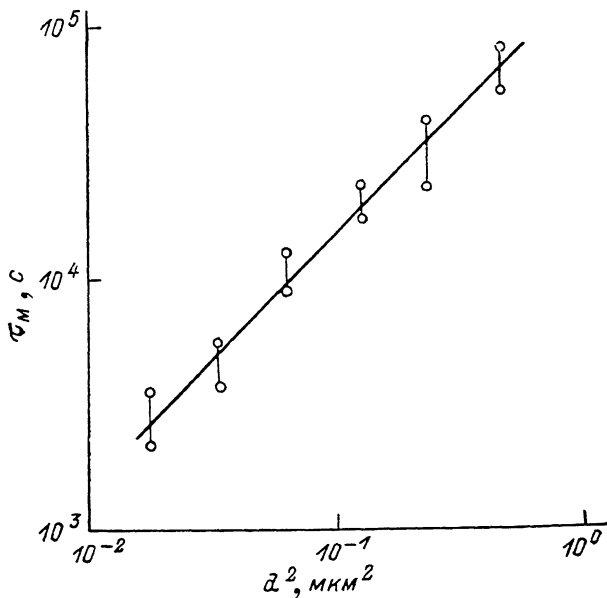


Рис. 4. Зависимость τ_M от квадрата толщины пленок d^2 .

приводит к прочной связи частиц кислорода с дефектом (заряженные дефекты с концентрацией N^-); без электрона связь кислорода с дефектом слабая (N^0). В равновесии преобладает заряженная форма кислородных центров, которая обуславливает малую диффузионную подвижность кислорода.

Если система находится в состоянии термодинамического равновесия, уменьшение давления атмосферы приведет к последовательному нарушению сорбционно-молекулярного равновесия между поверхностью и атмосферой (характеристическое время τ_c), диффузионно-молекулярного равновесия (τ_d) между объемом пленки и приповерхностным слоем и, как следствие, электронного равновесия в объеме (τ_e). В темноте термодесорбционные и диффузионные потоки кислорода обусловлены в основном N^- -формой кислорода. При возвращении давления атмосферы к прежнему значению процессы установления равновесия будут протекать в последовательности: захват электронов оставшимися N^0 -центрами (их концентрация мала), установление сорбционного равновесия и затем диффузионного равновесия (N^-). Электронное равновесие будет устанавливаться по мере диффузионного поступления кислорода в объем пленки. Если $\tau_e < \tau_c < \tau_d$, то время спадающей ДРП будет определяться коэффициентом диффузии заряженной формы кислорода D^- .

В процессе фотовозбуждения происходит перезарядка центров за счет захвата фотодырок, в результате чего концентрация N^0 -центров возрастает как на поверхности, так и в объеме слоя. При достаточно сильном фотовозбуждении общий диффузионный поток кислорода в объеме пленки, а также термодесорбционный поток на поверхности будут обусловлены N^0 -формой кислорода. В результате коэффициент диффузии кислорода, а также коэффициент термической десорбции на поверхности возрастают.

После выключения фотовозбуждения процессы установления равновесия протекают в качественном отношении аналогично тому, как это было рассмотрено выше для случая повышения давления в темновых условиях. Во всех случаях соотношение N^- - и N^0 -форм кислорода будет определяться условиями возбуждения (температура, давление, доза и спектральный состав освещения).

Решение диффузионного уравнения (2-й закон Фика) для модели диффузии

из бесконечного источника в слой конечной толщины в предположении сорбционно-молекулярного равновесия и электронного квазиравновесия в системе в случае слабого заполнения центров кислородом приводит к следующим выражениям для нарастающей проводимости σ_n и спадающей σ_c фотовозбужденных ДРП:

$$\sigma_n = \frac{e\mu\eta kI}{2\gamma_n N_s^0} \left(\ln \frac{8N_s^0}{\pi N_{ct}^0} - \frac{\pi^2 D^0}{4d^2} t \right) \exp\left(\frac{\pi^2 D^0}{4d^2} t\right), \quad (1)$$

$$\sigma_c(t) - \sigma_p = \frac{\delta e\mu}{\pi^2} (N_s^- - N_p^-) \exp\left(-\frac{\pi^2 D^-}{4d^2} t\right), \quad (2)$$

где e — заряд электрона, μ — подвижность электронов, η — квантовый выход, k — коэффициент поглощения, I — плотность светового потока, γ_n — коэффициент захвата электронов N^0 -центром, D^0, D^- — коэффициенты диффузии для нейтральной и заряженной форм кислорода, N_s^0 — концентрация N^0 -центров в объеме, которая достигается за время возбуждения $t \simeq \tau_s$, $N_{ct}^0 = \tau_s^0 \gamma_s^0 N_s^+ / \lambda^0 \tau^0 b_s^0$ — стационарная концентрация N^0 -центров в объеме при фотовозбуждении, τ^0, τ_s^0 — соответственно среднее время пребывания частиц кислорода на ловушке в объеме и на внешней поверхности пленки, γ_s^0 — коэффициент адсорбции кислорода, N_s^+ — концентрация центров локализации (ловушек) кислорода на поверхности, λ^0 — длина диффузионного скачка для кислорода, b_s^0 — вероятность термической десорбции кислорода, $N_s^- = N_d - \eta kI / N_{ct} + N_p^0$ — значение N^- , которое достигается через время $t \simeq \tau_p$ после выключения фотовозбуждения, N_d — концентрация доноров, N_p^- — равновесное (темновое) значение N^- . Параметры N_{ct}^0, N_s^0, N_p^- находятся путем решения исходной системы уравнений для стационарных и равновесных условий.

Из (2) следует, что для рассматриваемой модели τ_m для спадающей релаксации ДРП не зависит от времени и определяется как

$$\tau_m = \left(\sigma \frac{d\sigma}{dt} \right)^{-1} = \frac{4d^2}{\pi^2 D^-}.$$

Таким образом, временная асимметрия нарастающих и спадающих кривых ДРП связана с переключением диффузионных потоков с $J^0 (N^0)$ на $J^- (N^-)$, а постоянство τ_m обусловлено экспоненциальным характером спадающей ДРП.

Возможность реализации данной модели в химических пленках предопределена, по нашему мнению, пористой (рыхлой) тонкодисперсной структурой пленок, которая обычно формируется при низких температурах в невакуумных средах.

Более детальный анализ модели будет дан в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Шейнкман М. К., Шик А. Я. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 2. С. 211—234.
- [2] Saxena Ashok K. // Sol. St. Electron. 1982. V. 25. N 2. P. 127—131.
- [3] Волков Б. А., Осипов В. В., Панкратов О. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 7. С. 1387—1389.
- [4] Vicent G., Bois D., Chantre A. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 5. P. 3643—3649.
- [5] Савченко Н. Д., Довгошей Н. И. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 5. С. 982—985.
- [6] Воробьев Ю. В., Карханин Ю. И. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 6. С. 1865—1870.
- [7] Pawaskar C., Menzes C. // Japan. J. Appl. Phys. 1969. V. 9. N 2. P. 212—216.
- [8] Маркевич И. В., Шейнкман М. К. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 12. С. 3133—3140.
- [9] Ватова Е., Ембергенов Б., Корсунская Н. Е. и др. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 3. С. 484—485.
- [10] Shikalgar A. G., Pawar S. H. // Pramana J. Phys. 1981. V. 16. N 4. P. 315—318.
- [11] Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. П. // Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М., 1981. С. 202—215.
- [12] Мокрушин С. Г., Ткачев Ю. Д. // Коллоидный журнал. 1961. Т. 23. В. 4. С. 438—441.
- [13] Карнаухов А. П. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. В. 5. С. 1235—1239.
- [14] Лавнева Э. Ф., Туриев А. М. // ПТЭ. 1984. В. 4. С. 125—127.
- [15] Schubert R., Boer K. // J. Phys. a. Chem. Sol. 1971. V. 32. N 1. P. 77—92.
- [16] Нымы У. Х. // Ученые записки Тартуского ун.-та. 1975. № 346. С. 14—72.