

Отрицательная фотопроводимость в пленках твердых растворов соединений $A^{II}B^{VI}$

© М.А. Джафаров[¶], Э.Ф. Насиров, С.А. Мамедова

Бакинский государственный университет,
Az-1038 Баку, Азербайджан

(Получена 10 июня 2013 г. Принята к печати 23 сентября 2013 г.)

Исследованы различные отрицательные фотоэффекты в пленках твердых растворов соединений $A^{II}B^{VI}$, осажденных из раствора, в зависимости от режима осаждения и термической обработки. Установлен единый электронно-молекулярный механизм впервые обнаруженного в пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$ и $Cd_{1-x}Se_x$ отрицательного фотоемкостного эффекта и отрицательных медленно релаксирующих фотоэффектов, обусловленных переходом электронов, находящихся в наноразмерном приповерхностном слое, с мелких энергетических уровней центров прилипания на более глубокие с меньшей поляризуемостью и наличием в этих материалах наноразмерных кластеров, играющих роль „резервуара“ для неосновных носителей заряда. Предложена модель, позволяющая объяснить основные закономерности отрицательной фотопроводимости в пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$ и $Cd_{1-x}Zn_xSe$, осажденных из раствора. Установлено, что отрицательная остаточная проводимость объясняется на основе двойного барьерного рельефа, отрицательная дифференциальная фотопроводимость обусловлена наличием наноразмерных электрических доменов.

1. Введение

Успехи в области разработки, создания и применения электронных приборов, имеющих в определенном режиме отрицательное дифференциальное сопротивление — основной дифференциальный параметр так называемых „негатронов“ [1,2], привели к формированию „негатроники“ — самостоятельного научного направления электроники, цели и задачи которого были сформулированы сравнительно недавно [3]. Использование различных физических процессов внутри полупроводниковых материалов и структур на их основе при протекании негатронных явлений обеспечивает прямое преобразование энергии внутри рассматриваемого элемента. Исследования механизмов возникновения отрицательного дифференциального сопротивления в полупроводниковых приборах можно отнести к числу современных научных направлений, развивающихся на стыке твердотельной электроники и радиофизики. Интерес к подобным исследованиям обусловлен широким применением достижений твердотельной электроники во многих отраслях науки и техники, что связано с открытием новых физических эффектов в полупроводниках и полупроводниковых приборах. Приборы с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС) находят широкое применение в системах самого широкого назначения не только в качестве основных элементов усилительных, генераторных и ключевых схем, а также чувствительных сенсоров, но и как элементарные функциональные элементы, благодаря присущей им внутренней управляемой реактивности, причем реактивность в зависимости от типа ОДС может иметь как индуктивный, так и емкостной характер [4]. Группа устройств, в которых наличие участка ОДС на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) обусловлено физическими явлениями, происходящими в полупровод-

никовых структурах, сравнительно небольшая. Приборы такого типа, обладая эффектами переключения и памяти, могут применяться в качестве чувствительных элементов сенсорных систем, электронных переключательных устройств, датчиков температуры. Известно, что отличительным признаком полупроводниковых материалов и созданных на их основе приборов является чувствительность к воздействию температуры, света, внешних электрических и магнитных полей. Такое свойство полупроводниковых приборов может быть использовано для управления устройствами, включающими эти приборы в свой состав. Эта возможность изучена сравнительно недостаточно, в связи с чем исследования в этом направлении актуальны и практически значимы. Благодаря присущей приборам с ОДС внутренней управляемой реактивности, имеющей (в зависимости от типа ОДС) как индуктивный, так и емкостной характер, создание на их основе автогенерирующих схем требует минимального количества внешних элементов, что существенно упрощает схемотехнику устройств. В связи с этим является актуальным проведение целенаправленного комплекса экспериментальных и теоретических исследований по созданию полупроводниковых приборов с отрицательным дифференциальным сопротивлением и управляемыми характеристиками, исследований особенностей нелинейных явлений в динамических системах, которые включают в себя такие приборы, обусловленных изменением характеристик под влиянием внешних воздействий. Проведение целенаправленного комплекса таких исследований может позволить обнаружить новые физические явления в разработанных управляемых полупроводниковых приборах, создать на их основе новые типы твердотельных устройств, а также расширить функциональные характеристики устройств, уже получивших широкое распространение в различных областях твердотельной электроники.

[¶] E-mail: maarif.jafarov@mail.ru

В настоящей статье приведены результаты исследований некоторых отрицательных фотоэффектов в пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$, $Cd_{1-x}Zn_xSe$, $CdS_{1-x}Se_x$, а также анализа физических процессов с точки зрения возможности появления как участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением на ВАХ, так и отрицательной фотоемкости. Исследование процессов, приводящих к нелинейностям ВАХ типа ОДС с образованием электрической неоднородности и к аномальной температурной зависимости темнового тока, позволило создать модели явлений и теории, уже нашедшие применение при решении некоторых практических задач в электронике.

2. Экспериментальная часть

Изучение структурного состояния синтезированных образцов проводилось с помощью рентгеноструктурных методов и различных методов электронной микроскопии. Для этих целей использовались рентгеновский дифрактометр D500 с входным монохроматором, позволяющим выделить только $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, и электронный микроскоп JEM-100. Размеры кристаллитов (R) определяли по интегральному уширению дифракционных пиков, они составляли 5–8 мкм. Для образцов характерна гексагональная структурная модификация. Экспериментальные рефлексы аппроксимированы суперпозицией отражений с положениями максимумов, отвечающими значениям для объемных кристаллов. Расчет по формуле Дебая–Шерера позволил найти средний размер нанокластеров, он составил 4.3 нм, тогда как оценка из оптических измерений дает среднее значение (3.9 ± 0.3) нм. Химический состав полученных соединений определялся с помощью рентгеноспектрального анализа.

Перед измерением часть изучаемых пленок была подвергнута термической обработке (ТО) на открытом воздухе и в вакууме при 500°C в течение 0–90 мин при пропускании через образец электрического тока, а также в его отсутствие. Часть пленок подвергалась предварительному циклу термоотжига воздух–вакуум–воздух при 500°C . После отжига и стабилизации поверхностного потенциала на образце с индиевыми токовыми контактами подавалось напряжение до $U = 50\text{--}60$ В. При этом стационарное значение тока I устанавливалось практически безынерционно. При $U = 80$ В в пленках, отожженных в течение времени $t = 45$ мин, наблюдалось нарастание тока, сменяющееся через некоторый промежуток времени спадом. Установлено что при этом, чем выше напряженность приложенного к образцу внешнего электрического поля, тем раньше начинается спад тока. Эти особенности определили различия ВАХ (рис. 1), построенные по максимальным (кривая 1) и стационарным (кривая 2) значениям тока. Во втором случае ВАХ содержит участок ОДС. При уменьшении величины внешнего электрического напряжения, приложенного к образцам после достижения его максимального значения,

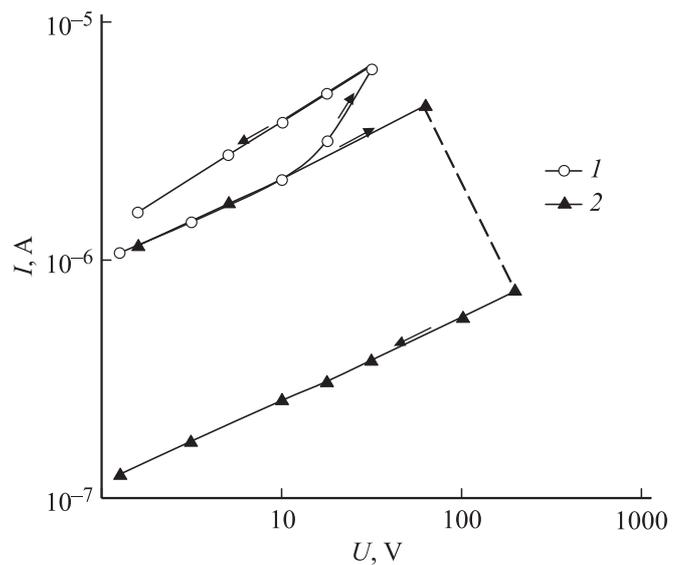


Рис. 1. ВАХ пленок $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ для максимальных (1) и стационарных (2) значений тока. $T = 300$ К.

ВАХ, построенные по максимальным и стационарным значениям тока, сливаются и многократно воспроизводятся. При этом сопротивление пленок увеличивается на 1–2 порядка, а исходное состояние пленки с однородным сопротивлением восстанавливается лишь после прогрева ее в вакууме (остаточное давление 10 Па) до 300°C . При увеличении температуры в вакууме ток через образец при прочих одинаковых условиях растет с энергией активации 1.2–1.3 эВ, а электропроводность пленки возрастает до исходной величины. При этом температурная зависимость электропроводности образца вновь контролируется собственными донорами, локализованными на уровне 0.14–0.17 эВ от дна зоны проводимости.

Пленки $CdS_{1-x}Se_x$ ($x = 0.2\text{--}0.25$), осажденные из раствора, характеризуются высокой воспроизводимостью и разнообразием фотоэлектрических свойств [3]. Темновые ВАХ изучаемых пленок имеют довольно сложную структуру. При относительно малых значениях приложенного к образцу внешнего электрического поля зависимость тока I от U имеет линейный характер. С дальнейшим ростом напряженности приложенного электрического поля линейность ВАХ нарушается и наблюдается N -образная ВАХ. После наблюдения области ОДС при уменьшении приложенного к образцу внешнего напряжения на ВАХ наблюдается гистерезис. Световая ВАХ пленок $CdS_{1-x}Se_x$ в широком интервале приложенных электрических полей (0.5–130 В/см) оказалась линейной. Рис. 2 иллюстрирует спектральное распределение отрицательной фотопроводимости (ОФП) в изучаемых пленках при различных значениях интенсивности подсветки с длиной волны $\lambda \approx 0.6$ мкм. С ростом интенсивности подсветки (0.6 мкм) зависимость приближается к состоянию насыщения. При оптимальных

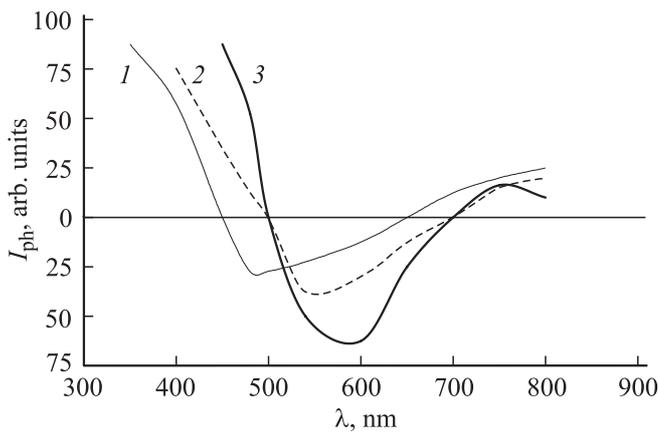


Рис. 2. Спектральное распределение отрицательной фотопроводимости пленок $\text{CdS}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ при различных интенсивностях света. Освещенность L , лк: 1 — 100, 2 — 200, 3 — 350. $T = 300$ К.

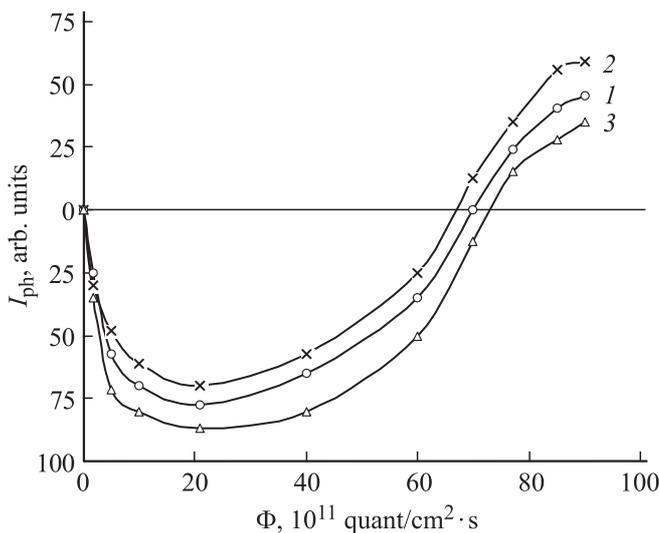


Рис. 3. Зависимости фототока в пленках от интенсивности света с $\lambda = 660$ нм для различных составов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. x : 1 — 0.2, 2 — 0.25, 3 — 0.3. $T = 300$ К.

условиях кратность ОФП (отношение фототока I_{ph} к темновому I_d) составляла $\alpha = I_{ph}/I_d < 10^{-3}$. При относительно малых интенсивностях света на спектральных характеристиках изучаемых пленок наблюдается ОФП с широким максимумом в области 0.48–0.66 мкм (рис. 2, кривая 1). С увеличением интенсивности света с длиной волны 0.6 мкм спектральная область отрицательной фотопроводимости расширяется и ее минимум смещается в сторону длинных волн (рис. 2, кривые 2, 3). Установлено, что отрицательная фотопроводимость зависит от интенсивности падающего на образец светового потока Φ (рис. 3) и приложенного внешнего напряжения. Обнаруженный сложный ход ВАХ пленок, скорее всего, может быть объяснен с учетом результатов работы [5] по исследованию заряда, возникающего в CdS при протекании электрического тока.

На рис. 4 приведены характерные зависимости фототока пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ от времени при различных значениях освещенности (50–300 лк) монохроматическим светом с длиной волны 0.6 мкм. При малых интенсивностях возбуждающего света времена нарастания (t_g) и спада (t_r) сравнимы между собой (рис. 4, кривая 1). С увеличением интенсивности величина t_r уменьшается и не превышает нескольких секунд, а t_g увеличивается и при максимальной применяемой нами в измерениях интенсивности света достигает нескольких часов (рис. 5, кривые 2, 4), при этом наблюдается отрицательная остаточная проводимость. ВАХ изучаемых пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($x = 0.2$) в состоянии отрицательной остаточной проводимости имеют N -образный вид.

С увеличением длительности отжига, когда r -центры с глубиной залегания 1.2–1.3 эВ, образованные комплексами собственных дефектов, уже контролируют рекомбинацию, увеличение заселенности r -центров дырками в результате хемосорбции приводит к уменьшению времени жизни фотоэлектронов и, следовательно, фотопроводимость пленок уменьшается. При этом наличие коллективных барьеров, сформированных локализованным на хемосорбированных атомах и молекулах кислорода зарядом, обуславливает и наблюдение остаточной проводимости в пленках, отожженных в течение ≈ 30 мин. В случае воздействия на изучаемые пленки монохроматическим светом с освещенностью 200 лк формирование хемосорбированных электрических доменов (ХЭД) вызывает образование участка ОДС (рис. 5, кривые 1–3), а воздействие на изучаемые образцы интегральным светом лампы накаливания приводит к насыщению ВАХ (рис. 5, кривая 4).

Переход ВАХ от состояния насыщения к ОДС по мере уменьшения длины волны возбуждающего света позволяет сказать, что ХЭД локализуются на поверхности и

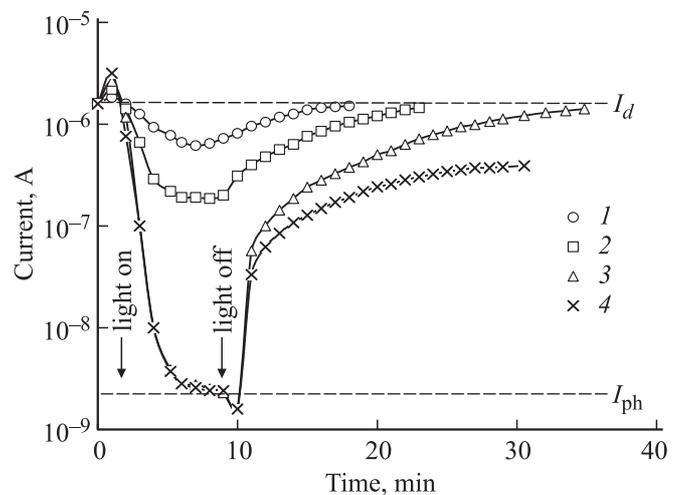


Рис. 4. Характерные кривые зависимости фототока в $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ от времени при различных значениях интенсивности монохроматического света ($\lambda = 0.6$ мкм). Освещенность L , лк: 1 — 50, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 300. $T = 300$ К.

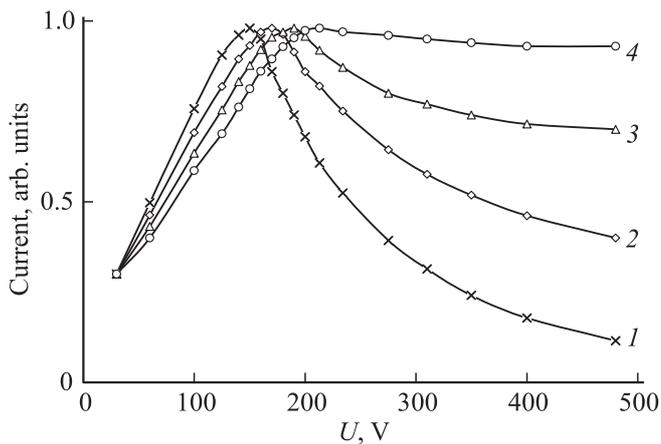


Рис. 5. ВАХ пленок $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ при воздействии монохроматическим (1–3) и белым (4) светом. λ , нм: 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600.

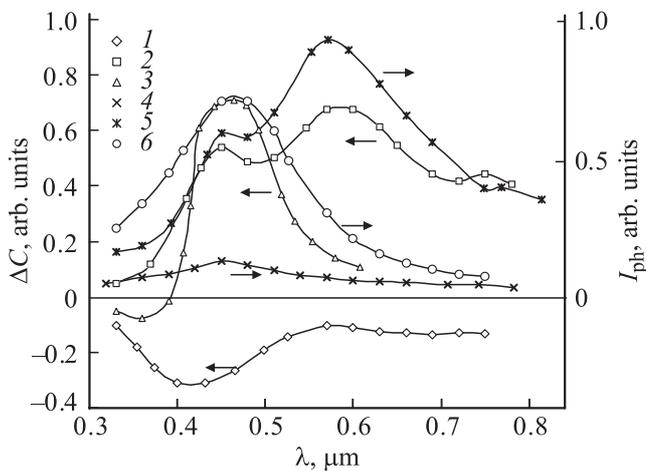


Рис. 6. Спектральное распределение фотоемкости ΔC (1–3) и фототока I_{ph} (4–6) пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x = 0.2$) при различных условиях: 1, 4 — сразу после осаждения; 3, 6 — после ТО при $300^\circ C$, 2, 5 — после ТО при $500^\circ C$ в течение 10 мин. $T = 300 K$.

в узкой приповерхностной области образца. В пользу этого предположения свидетельствует также уменьшение напряжения перехода к ОДС с уменьшением длины волны возбуждающего света.

При изучении фотоэлектрических свойств пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ и $Cd_{1-x}Zn_xSe$ с $x = 0.2-0.3$ наряду с другими интересными явлениями обнаружен также отрицательный фотоемкостной эффект, суть которого заключается в уменьшении емкости рассмотренных структур при воздействии на них фотоактивным излучением [6,7]. Для выяснения механизма протекания и природы этого явления проводились совместные исследования фотоемкостного эффекта и фотопроводимости на одном и том же образце. На рис. 6 приведены характерные кривые спектральных распределений фотоемкости и фотопроводимости изучаемых образцов при различных усло-

виях. Установлено, что в исследованных образцах при рассмотренных условиях фотоемкостный эффект проявлялся по-разному. В образцах первого типа (непосредственно после осаждения) наблюдался отрицательный фотоемкостный эффект (рис. 6, кривая 1), для образцов второго типа (в пленках после ТО на открытом воздухе при $500^\circ C$) наблюдался положительный фотоемкостный эффект (рис. 6, кривая 2). Бралась и образцы, изготовленные из пленок после ТО на открытом воздухе при $300^\circ C$. В этих образцах в зависимости от длины волны возбуждающего света наблюдался как положительный, так и отрицательный фотоемкостной эффект (рис. 6, кривая 3). На рис. 6 для таких образцов представлены зависимости фототока от длины волны падающего на образец света. Из кривых 4–6 рис. 6 следует, что положительный фотоемкостной эффект сопровождается увеличением фототока и наибольшее значение фотоемкости достигается при длине волны, соответствующей максимуму в спектре фотопроводимости (рис. 6, кривая б), т.е. образец, обладающий большой фоточувствительностью, обладает и большой фотоемкостью. Следует обратить внимание на то, что в пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$ и $Cd_{1-x}Zn_xSe$ со смешанным фотоемкостным эффектом при освещении светом из области длин волн 500–700 нм зависимость емкости от длины волны возбуждающего света почти повторяет кривую спектра фотопроводимости (рис. 6, кривые 5 и 2). В области длин волн, где наблюдается отрицательный фотоемкостной эффект, фототок оказывается независимым от длины волны падающего на образец света (см. рис. 6, кривые 2, 4).

3. Результаты и их обсуждение

К настоящему времени для объяснения ОФП в квазиоднородных полупроводниках предложены различные модели [8–11]. Полученные нами результаты для пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x = 0.2$) удовлетворительно объясняются на основе барьерной модели, учитывающей существование в изучаемых образцах высокоомных включений в низкоомной матрице [12]. При этом спектральное распределение ОФП с коротковолновой стороны ограничивается шириной запрещенной зоны изучаемого материала, а с длинноволновой — энергетической глубиной залегания r -центров (1.25 эВ). Медленное изменение ОФП при этом связано с наличием потенциальных барьеров рекомбинационного типа. Следует отметить, что имеющиеся данные являются недостаточными для точного определения состава и структуры низкоомной матрицы. Однако, учитывая условия низкотемпературного осаждения пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, можно предположить существование повышенной концентрации локальных уровней на поверхности и на межкристаллитных границах. В результате этого реализуется потенциальный рельеф переменной высоты, приводящий к долговременной релаксации тока и к высокому уровню остаточной проводимости.

Аналогичным образом можно объяснить также люкс-амперную характеристику фототока в изучаемых пленках $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ при рассмотренных нами условиях. В этом случае напряжение, приложенное к пленке, оставалось постоянным и достаточно низким, чтобы не вызвать переход отрицательной фотопроводимости в положительную. К настоящему времени существуют различные точки зрения о механизмах, обуславливающих формирование восходящей ветви ВАХ полупроводниковых материалов. Захват инжектированных носителей заряда на „медленных“ ловушках приводит к медленному падению тока через образец при фиксированном значении приложенного к образцу внешнего напряжения и к появлению гистерезиса на ВАХ при вводе-выводе электрического тока. Поскольку объектами наших исследований являются тонкие поликристаллические пленки $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, для объяснения ОФП в них необходимо более подробно рассмотреть явления, которые могут иметь место при фотовозбуждении электронно-дырочных пар в пленках $n\text{-CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с потенциальными барьерами на межблочных границах (МГ). Следует отметить, что особенности кинетических коэффициентов в пленках $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ связаны с рассеянием носителей заряда на барьерах, образованных захватом основных носителей заряда на поверхностные состояния, локализованные на МГ, и высота барьера определяется условием „привязывания“ уровня Ферми к этим состояниям. При этом адсорбированный кислород создает на поверхности глубокие акцепторные состояния, захватывающие электроны из объема пленки, и на поверхности образуется потенциальный барьер высотой φ_1 . Поскольку поверхностные состояния, локализованные на МГ, достаточно мелкие, высота барьера на них (φ_2) определяется разностью энергий Ферми и поверхностных состояний, так что $\varphi_1 > \varphi_2$. Генерированные при освещении пары фотоносителей пространственно разделяются барьерами на МГ.

При этом плотность тока описывается выражением [13]

$$j = e [nv_n (e^{-eU/kT} - e^{-eU_0/kT})] + \Delta p v_p e^{-eU/kT}, \quad (1)$$

где Δp — концентрация неравновесных дырок, n — концентрация электронов, v_n и v_p — тепловые скорости электронов и дырок соответственно, U — величина приложенного напряжения, U_0 — равновесное значение высоты барьера, T — температура, k — постоянная Больцмана. Величина увеличения барьера равна

$$U_{cm} = U_0 + \frac{kT}{e} \ln \left[1 + \frac{v_p}{v_n} \frac{\Delta p}{n} \right] \quad (2)$$

и при воздействии света вызывает расширение областей объемного заряда вокруг включений. Благодаря этому уменьшается эффективная проводимость образца на величину σ_s . Толщина области объемного заряда, вычисленная в приближении Шоттки, составляет 0.1–0.2 мкм, что меньше толщины пленок и размеров

кристаллитов ($R \approx 5\text{--}8$ мкм), определенных по интегральному уширению дифракционных пиков. Поэтому можно предположить наличие нейтральных областей в объеме, являющихся немаловажным фактором для ОФП, и полусферическую форму высокоомных включений. Уменьшение эффективной проводимости можно оценить по формуле [13]

$$\Delta\sigma = -e n \mu_n \left[NR^2 \frac{kT}{e} \left(\frac{2\pi\varepsilon}{nU_0 e^2} \right)^{1/2} \ln \left(1 + \frac{v_p}{v_n} \frac{\Delta p}{n} \right) \right], \quad (3)$$

где N — количество высокоомных включений, $N = 250\text{--}300$ при межконтактном расстоянии ~ 2 мм, выражение в скобках представляет собой относительное изменение эффективного объема проводящей матрицы.

При уровне легирования $N_d \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ пленки $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ не вырождены, поэтому энергия Ферми определяется выражением

$$E_F = -kT \ln \frac{N_c}{N_d}, \quad (4a)$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости. При этом высоту барьера на МГ можно представить в виде

$$e\varphi_2 = E_F - E_s, \quad (4b)$$

где $E_s < 0$ — энергия незаполненных состояний на МГ. При освещении эффективная концентрация электронов в объеме пленки увеличивается на число фотоэлектронов Δn и устанавливается новый квазиуровень Ферми электронов с энергией

$$E_F^c = -kT \ln \frac{N_c}{N_d + \Delta n} = E_F - kT \ln \left(1 - \frac{\Delta n}{N_d + \Delta n} \right). \quad (5a)$$

При этом энергия состояний следует за новым квазиуровнем, что в свою очередь приводит к возрастанию высоты барьеров на МГ:

$$e\varphi_2^c = E_F^c - E_s. \quad (5b)$$

Предполагается, что при комнатной температуре электроны преодолевают барьеры на МГ туннелированием. В общем случае можно предположить, что электроны возбуждаются сначала за счет температуры от начальной энергии E_0 до некоторой E с вероятностью $\propto \exp[-(E - E_0)/kT]$. Далее (остальную часть барьера) они проходят посредством туннелирования. При этом в выражениях для прозрачности барьера учитываем только экспоненциальный множитель, так как множитель, стоящий впереди экспоненциального выражения, несущественно влияет на результаты расчета. В случае треугольного барьера, при котором прозрачность барьера определяется в виде

$$D = \exp \left(\frac{4}{3} \frac{d}{\eta} \sqrt{2m} \frac{(U - E)^{3/2}}{U} + \frac{E - E_0}{kT} \right), \quad (6a)$$

величину E можно определить из условия максимума значения D . Тогда

$$E = U - \left(\frac{\eta U}{2d\sqrt{2mkT}} \right)^2, \quad (6б)$$

потому что при $T < T_k$, где

$$T_k = \frac{\eta}{2d\sqrt{2mk}} \frac{U}{\sqrt{U - E_0}}, \quad (6в)$$

должно быть $E \geq E_0$.

Для наглядной иллюстрации проведенных исследований нами выполнены численные расчеты. При этом во всех рассмотренных случаях предполагалось, что $E_0 = 0$, а D и E рассчитаны при $T = 300$ К. Так как при вышеуказанных значениях концентрации электроны не вырождены, зависимость φ_2 от толщины барьера можно легко найти, решая уравнение Пуассона для барьера Шоттки в приближении [12]

$$\varphi_2 = \frac{e^2 N_d}{2\chi\chi_0} (d-x)^2 \rightarrow d = \sqrt{\frac{2\chi\chi_0(E_F - E_s)}{e^2 N_d}}, \quad (7)$$

где x — координата, $\chi\chi_0$ — диэлектрическая проницаемость, $d = n_s/2N_d$, n_s — концентрация электронов, захваченных на МГ.

При этом вероятность прохождения электрона через треугольный барьер определяется выражением

$$W = \exp\left(-\frac{8x}{3\eta}\sqrt{2m_n(E_F - E_s)}\right), \quad (8)$$

где m_n — эффективная масса электронов. После преобразования можно записать

$$W = \exp\left[-\frac{16}{3\eta}\sqrt{\frac{\chi\chi_0 m_n}{e^2 N_d}}(E_F - E_s)\right]. \quad (9)$$

Проводимость одного блока с прилегающей к нему границей потенциальных барьеров есть

$$\sigma = eN_d\mu_n W, \quad (10)$$

где μ_n — подвижность электронов. Проводимость блока при освещении увеличивается и составляет

$$\sigma_l = e(N_d + \Delta n)\mu_n W_l. \quad (11)$$

Здесь

$$W_l = \exp\left\{-\frac{16}{3\eta}\sqrt{\frac{\chi\chi_0 m_n}{e^2(N_d + \Delta n)}}\left[-kT \ln \frac{N_s}{N_d} - kT \ln\left(1 - \frac{\Delta n}{\Delta n + N_d}\right) - E_s\right]\right\} \quad (12)$$

— вероятность прохождения электронов через барьер при освещении.

При этом

$$\frac{\sigma_l}{\sigma} = \left(1 + \frac{\Delta n}{N_d}\right) \exp\left[B \ln\left(1 - \frac{\Delta n}{\Delta n + N_d}\right)\right], \quad (13)$$

где

$$B = \frac{16kT}{3\eta} \sqrt{\frac{\chi\chi_0 m_n}{e^2(N_d + \Delta n)}}. \quad (14)$$

Если $\Delta n \ll N_d$ и выполняется неравенство $\Delta n/(N_d + \Delta n) < 1$, тогда логарифм под экспонентой и экспоненту можно разложить в ряд, и в первом приближении получаем

$$\frac{\sigma_l}{\sigma} \approx \frac{1 + \Delta n/N_d}{1 + B\Delta n/(N_d + \Delta n)}. \quad (15)$$

С увеличением длительности отжига на открытом воздухе при 450°C фоточувствительность пленок сначала повышается, а далее, при 50–60 мин отжига, начинает постепенно уменьшаться. Обнаруженное при этом двойственное влияние хемосорбции кислорода на фотопроводимость исследуемых пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ удовлетворительно объясняется с помощью единого электронно-молекулярного механизма, учитывающего исходное состояние поверхности пленок и происходящие при хемосорбции локальные и коллективные явления [14].

Предполагается, что появление положительного фотоемкостного эффекта, наблюдаемого в пленках с высокой фоточувствительностью, связано с изменением зарядовых состояний электрически активных примесей, ответственных за фоточувствительность в данной области спектра. На основе вышеуказанных фактов мы предположили, что уменьшение емкости при освещении исходных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ возможно за счет увеличения толщины эффективного слоя, обедненного свободными носителями заряда.

Наличие технологически неконтролируемых примесей, собственных дефектов решетки и различного типа комплексов приводит к образованию в полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ центров с глубокими уровнями. Вакансия катиона является основным комплексообразующим дефектом и может находиться в различных зарядовых состояниях [15]. В частности, двухзарядные вакансии кадмия вместе с примесными элементами III или VII групп Периодической системы образуют ассоциаты (так называемые „двойные акцепторы“ и А-центры), которые локализуются глубоко в запрещенной зоне соединения и играют важную роль в рекомбинационных процессах.

В последнее время при теоретическом исследовании перехода мелкий-глубокий уровень в полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ используется микроскопическая модель Х-центра, сформированного в результате дисторсии кристаллической решетки янтеллеровского типа — смещения центробразующего атома вдоль направления [111] в область ближайшего междоузлия. В случае донорной примеси релаксация кристаллической решетки сопровождается захватом дополнительного электрона на нейтральное состояние донора $d^0 : 2d^0 \rightarrow d^+ + DX$.

Как известно [16,17], метастабильные D_X -центры сформируются в результате дисторсии кристаллической решетки $A^{II}B^{VI}$ ян-теллеровского типа — смещения атома остаточной донорной примеси D_{Cd} в область ближайшего междоузлия (D — элемент III группы Периодической системы). На основе координатно-конфигурационной диаграммы ассоциированного дефекта $V_{Cd}-D_i$ объяснены: сдвиг Стокса, электронный тип проводимости, положение уровня Ферми, особенности фотолюминесценции и др.

Однако, судя по результатам спектрального анализа, отсутствуют элементы III группы в исходных компонентах и полученных пленках. Переход типа мелкий–глубокий уровень, по-видимому, связан с наличием собственных дефектов решетки и различного типа их комплексов с примесью хлора (элемента VII группы Периодической системы) и кислорода, концентрация и спектр которых контролируются технологическими условиями осаждения и термической обработки.

Поскольку при этом отрицательная фотоёмкость наблюдается в коротковолновой области спектра, она может быть обусловлена перебросом электронов в приповерхностной области с мелких уровней на глубокие с меньшей поляризуемостью. Таким образом, технологический режим осаждения и ТО обуславливают разнообразие отрицательных эффектов, наблюдаемых в пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$, $Cd_{1-x}Zn_xSe$ и $CdS_{1-x}Se_x$.

4. Заключение

В пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$ и $CdS_{1-x}Se_x$ впервые обнаружены отрицательный фотоёмкостный эффект и отрицательные медленно релаксирующие фотоэффекты, обусловленные переводом электронов, находящихся в наноразмерном приповерхностном слое, с мелких энергетических уровней центров прилипания на более глубокие с меньшей поляризуемостью и с наличием в этих материалах наноразмерных кластеров, играющих роль „резервуара“ для неосновных носителей заряда соответственно. Предложена модель, позволяющая объяснить основные закономерности ОФП в пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$ и $Cd_{1-x}Zn_xSe$, осажденных из раствора, и получено удовлетворительное согласие между экспериментальной величиной кратности ОФП и теоретической, рассчитанной в приближении трапецеидального барьера.

Список литературы

- [1] А.Н. Серьезнов, Л.Н. Степанова, Н.А. Филинюк и др. *Негатроника* (Новосибирск, Наука, 1995).
- [2] А.А. Семенов, Д.А. Усанов. *Изв. вузов. Электроника*, № 4, 34 (2009).
- [3] И.А. Каштанкин, Н.Т. Гулин. *Письма ЖТФ*, **31** (13), 46 (2005).
- [4] В.С. Денисов, В.Ф. Захарьяш, В.М. Клеменьтьев, С.В. Чепуров. *ПТЭ*, № 4, 96 (2007).
- [5] М.А. Джафаров. *Прикладная физика*, № 6, 68 (2000).
- [6] М.А. Джафаров. *Неорг. матер.*, **35** (11), 307 (1999).
- [7] М.А. Джафаров. *Неорг. матер.*, **34** (9), 1034 (1998).
- [8] А.Я. Шик. *ФТП*, **10** (7), 1359 (1976).
- [9] В.В. Митьин. *ФТП*, **21** (2), 231 (1987).
- [10] Ю.Г. Гуревич, В.А. Зозуля, В.Б. Юченко. *ФТП*, **23** (4), 643 (1989).
- [11] А.И. Лукьянченко. *ФТП*, **23** (5), 882 (1989).
- [12] А.Н. Зюганов, С.В. Свечников. *Инжекционно-контактные явления в полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).
- [13] В.П. Панов, Г.Д. Панова. *ФТП*, **26** (7), 1351 (1992).
- [14] Н.В. Головань, В.А. Смынгына. *Фотоэлектроника*, № 4, 59 (1991).
- [15] П.Н. Ткачук. *ФТТ*, **44** (12), 114 (2002).
- [16] П.Н. Ткачук, В.И. Ткачук, П.Н. Букивский. *ФТТ*, **46** (5), 804 (2004).
- [17] С.Н. Park, D.J. Chadi. *Phys. Rev. B*, **52**, 11 884 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Negative photoconductivity in thin films of $A^{II}B^{VI}$ solid solutions

M.A. Jafarov, E.F. Nasirov, S.A. Mamedova

Baku State University,
Az-1038 Baku, Azerbaijan

Abstract Different negative photoeffects in thin films $Cd_{1-x}Zn_xS$, $Cd_{1-x}Zn_xSe$ and $CdS_{1-x}Se_x$ depending of deposition and thermal treatment regimes have been investigated. The uniform electronic–molecular mechanism was suggested for explanation of various negative phenomena, including, nonlinear current–voltage characteristics such as negative differential resistance, negative photoconductivity, negative differential photoconductivity and the negative photocapacitance effect in films $Cd_{1-x}Zn_xS$, $Cd_{1-x}Zn_xSe$ and $CdS_{1-x}Se_x$. Negative photoconductivity was a function of the sizes of intercrystalline barriers and nanocrystallites. Negative differential photoconductivity was connected with formation of nanosize electrical domains, and the negative photocapacity — with change of charging conditions of the nanoclusters.