

06

## Кинетика внутреннего фотоэффекта в пленках оксида титана

© А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов, Н.С. Шутова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
им. В.И. Ульянова (Ленина) „ЛЭТИ“  
E-mail: visharovalov@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 мая 2011 г.

Выполнено экспериментальное исследование внутреннего фотоэффекта в рентгеноаморфных пленках оксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кварцевого стекла. Обнаружено, что при циклической засветке образцов изменяется кинетика фототока: в первых циклах кинетические кривые содержат экстремум, исчезающий в дальнейшем. С помощью системы уравнений, описывающей кинетику свободных электронов с учетом захвата на глубокие моноэнергетические ловушки, показано, что обнаруженный эффект обусловлен значительным увеличением коэффициента межзонной рекомбинации и уменьшением концентрации свободных ловушек.

Пленки оксида титана  $\text{TiO}_2$  при фотовозбуждении проявляют свойства широкозонного полупроводника. В зависимости от способа осаждения ширина энергетической щели пленок может принимать значения в диапазоне 2.9–3.4 eV [1–3]. Обычно пленки  $\text{TiO}_2$  являются аморфными или содержат кристаллическую фазу в аморфной матрице, поэтому в их энергетической щели существуют разрешенные уровни, являющиеся центрами захвата [4].

При описании кинетики внутреннего фотоэффекта в монокристаллических полупроводниках учитывают процессы генерации и рекомбинации носителей [5]. Для неупорядоченных сред в этом описании необходимо учесть захват носителей на ловушки [6].

В данной работе исследован внутренний фотоэффект в рентгеноаморфных пленках  $\text{TiO}_2$  толщиной 400 nm, осажденных на кварцевое стекло методом реактивного магнетронного распыления. На поверхности пленок были изготовлены медные электроды встречно-штыревой конструкции с расстоянием между штырями 100  $\mu\text{m}$ . Фототок в пленках измеряли при напряжении 3 V с помощью универсального вольтметра-

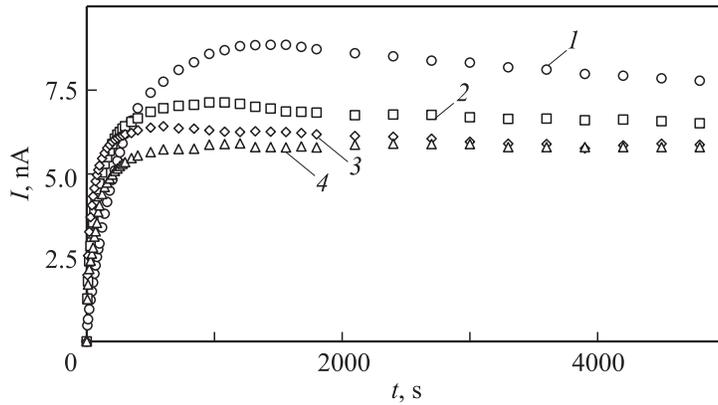


Рис. 1. Типичные результаты эксперимента: 1, 2, 3, 4 — номера циклов.

электрометра В-7-30. Источником ультрафиолетового излучения (УФИ) служила ртутная лампа ДРТ-125. Плотность мощности УФИ на поверхности образца при площади засветки  $5 \text{ mm}^2$  составляла  $0.4 \text{ mW/cm}^2$ .

Эксперимент состоит из нескольких последовательных циклов, в каждом из которых фототок доводили до режима насыщения. Между двумя циклами пленочную структуру в течение 10 min выдерживали в темновом режиме. За это время ток уменьшался до начального значения.

У всех образцов наблюдались отличающиеся кинетические кривые фототока только в начальных четырех циклах. На рис. 1 приведены типичные результаты эксперимента, в которых можно отметить две основные особенности:

- кинетические кривые содержат экстремум, исчезающий в четвертом цикле;
- величина тока насыщения снижается вплоть до четвертого цикла.

В пятом и последующих циклах кривые фототока не отличались. В повторных экспериментах, проведенных по истечении более суток, результаты циклического эксперимента, показанные на рис. 1, воспроизводились вновь. Подобные результаты для пленок оксидов наблюдали и другие исследователи [7,8], однако в этих и других работах отсутствует попытка выявления физической причины обнаруженного эффекта.

Для выявления физических причин обнаруженного эффекта используем известные кинетические уравнения фототока и быстрых глубоких моноэнергетических ловушек [5,9], объединив их в систему уравнений. Обозначим через  $n$  и  $n_t$  концентрации свободных и захваченных на ловушки электронов соответственно. В предположении, что:

- тепловая генерация пренебрежимо мала по сравнению с фотогенерацией;
  - подвижность носителей не зависит от их концентрации;
  - вклад свободных дырок в проводимость пренебрежимо мал по сравнению с вкладом свободных электронов;
  - ловушки являются глубокими, захват на них электронов происходит мгновенно;
  - время жизни электронов, захваченных на ловушки, велико;
  - исследуемая структура пространственно однородна,
- принимая, что в рекомбинационном слагаемом концентрация дырок равна  $p = n + n_t$ , систему уравнений запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \alpha\beta I - \gamma_r n(n + n_t) - \frac{\partial n_t}{\partial t}; \\ \frac{\partial n_t}{\partial t} &= \frac{n}{\tau_t} \left(1 - \frac{n_t}{N_t}\right), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $m^{-1}$ ;  $\beta$  — квантовый выход,  $W^{-1}$ ;  $I$  — плотность мощности излучения,  $W/m^2$ ;  $\gamma_r$  — коэффициент межзонной рекомбинации,  $m^3/s$ ;  $\tau_t = \frac{1}{\alpha_t N_t}$  — постоянная времени,  $s$ ;  $N_t$  — полная концентрация глубоких ловушек (пренебрегаем концентрацией мелких ловушек),  $m^{-3}$ ;  $\alpha_f$  — коэффициент захвата электронов на ловушки,  $m^3/s$ .

Численный анализ системы (1) показал, что в зависимости от значений параметров  $N_t$ ,  $\alpha_t$  и  $\gamma_r$  ее решения могут давать кинетические кривые, соответствующие экспериментальным результатам:

- с экстремумом (рис. 2, кривая 1);
- с насыщением (рис. 2, кривая 2), когда отсутствует изменение знака производной.

Система уравнений (1) была использована для оценки параметров задачи по экспериментальным результатам. Коэффициент поглощения  $\alpha$  вычислен по оптическим спектрам пропускания пленок и оказался равным  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Значение квантового выхода  $\beta = 2.76 \cdot 10^8 \text{ W}^{-1}$  было

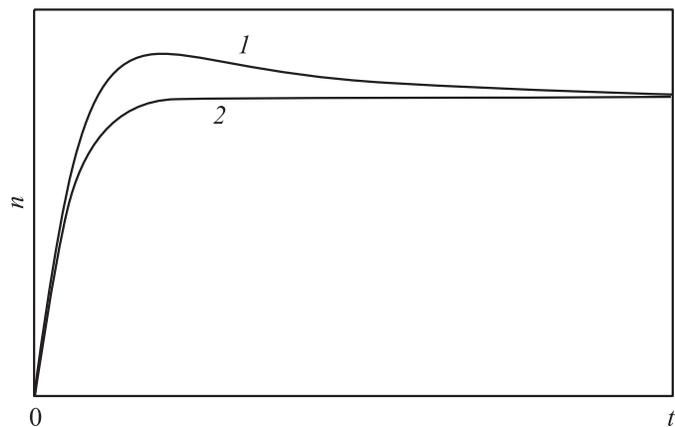


Рис. 2. Возможные виды численного решения системы уравнений (1).

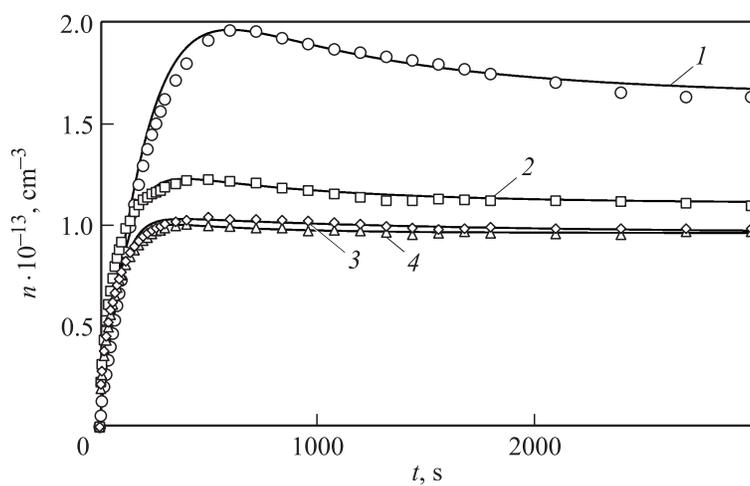


Рис. 3. Кинетика свободных электронов при воздействии УФ: точки — экспериментальные результаты (1, 2, 3, 4 — номера циклов); сплошные линии — численные решения системы уравнений (1).

№ цикла	$\gamma_r, \text{cm}^3/\text{s}$	$\alpha_r, \text{cm}^3/\text{s}$	$N_r \cdot 10^{-13}, \text{cm}^{-3}$
1	12	0.5	3.0
2	50	1	0.5
3	80	2	0.2
4	80	0.7	0.2

оценено по начальному участку кинетической кривой. Значение подвижности принято равным  $1.0 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  [10].

На рис. 3 приведен один из результатов исследования: точками обозначены экспериментальные результаты, которые пересчитаны из значений тока в значения концентрации свободных носителей; сплошные линии получены при решении системы (1) с параметрами, значения которых получены методом крутого восхождения и указаны в таблице.

Из таблицы видно, что в каждом последующем цикле засветки происходит увеличение коэффициента межзонной рекомбинации и уменьшение концентрации свободных ловушек. Концентрация ловушек перед началом эксперимента высока, и она обуславливает характер изменения концентрации свободных носителей и наблюдаемый в первом цикле экстремум. За время между двумя циклами ловушки не успевают разрядиться.

В течение двух последующих циклов концентрация свободных ловушек понижается примерно на порядок. В четвертом цикле соотношения между скоростями генерации и захвата устанавливаются на уровне, при котором в кривой фототока исчезает экстремум.

Таким образом изучение кинетики внутреннего фотоэффекта в рентгеноаморфных пленках  $\text{TiO}_2$ , содержащих глубокие поверхностные и объемные ловушки, при циклическом воздействии УФ-излучения позволило установить, что в начальных циклах засветки кинетические кривые содержат экстремум, исчезающий в последующем. При этом снижается величина тока насыщения. Применение известных кинетических уравнений фототока и ловушек позволило установить, что наблюдаемый эффект обусловлен повышением коэффициента рекомбинации и снижением концентрации свободных ловушек.

Исследования поддержаны госконтрактом № 16.740.11.0374 от 01.12.2010.

## Список литературы

- [1] Nagai H., Aoyama S., Hara H. et al. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 861–868.
- [2] Rattanakam R., Supothina S. // Res. Chem. Intermed. 2009. V. 35. P. 263–269.
- [3] Shinde P.S., Patil P.S., Bhosale P.N. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. N 4. P. 1266–1272.
- [4] Мотт Н. // УФН. 1979. Т. 127. № 1. С. 41–50.
- [5] Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1985.
- [6] Nelson J., Eppler A.M., Ballard I.M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002. V. 148. P. 25–31.
- [7] Lin Ch.-H., Chen R.-S., Chen Tz.-T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 112115-1–112115-3.
- [8] Krysa J., Zlamal M., Waldner G. // J. Appl. Electrochem. 2007. V. 37. P. 1313–1319.
- [9] Барыбин А.А., Шаповалов В.И. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 5. С. 781–793.
- [10] Diebold U. // Sur. Sci. Reports. 2003. V. 48. I. 5–8. P. 53–229.