

## СКОРОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЯХ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

Анисимова Н. П., Глобус Т. Р., Олеск С. А.

Исследовано влияние скорости поверхностной рекомбинации на фотопроводимость и фотолюминесценцию поликристаллических слоев PbSe, прошедших термообработку в кислородосодержащей среде. Состояние поверхности необратимо изменяется при электризации образцов трением. В исходном состоянии скорость поверхностной рекомбинации в образцах с высоким уровнем фотопроводимости и фотолюминесценции менее 1 см/с.

В [1] были исследованы рекомбинационные процессы в тонких поликристаллических пленках селенида свинца, полученных методом термического испарения и прошедших термическую обработку в кислородосодержащей среде. Было установлено, что концентрационная зависимость времени жизни дырок  $\tau_p$ , имеющая максимум в области концентрации  $p=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , количественно согласуется с моделью рекомбинации носителей через глубокий уровень, расположенный в нижней половине запрещенной зоны, с учетом межзонных излучательных переходов и оже-рекомбинации. Рекомбинационные центры, концентрация которых порядка  $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , являются ловушками для электронов, так как коэффициент захвата электронов на несколько порядков выше, чем для дырок, и тем самым увеличивают на порядок время жизни дырок в пленках по сравнению с монокристаллами. Постоянная времени фотопроводимости  $\tau_{\text{фн}}$  при этом равна  $\tau_p$ . В соответствии с известными представлениями такими ловушками могут являться кислородосодержащие центры чувствительности. Физическая природа этих центров до настоящего времени не установлена, но, учитывая соотношение коэффициентов захвата электронов и дырок, можно предположить, что захват электронов происходит на притягивающий центр и, следовательно, глубокий уровень имеет донорный характер. При этом тип проводимости и концентрация дырок в поликристаллических пленках после термообработки определяются не центрами чувствительности, а преобладающим типом дефектов, вероятнее всего, вакансиями свинца. Таким образом, предельно высокие значения  $\tau_p$  в пленках PbSe определяются концентрацией носителей, т. е. положением уровня Ферми относительно рекомбинационного уровня.

Однако, как показали исследования большого числа образцов, возможны существенно меньшие значения  $\tau_{\text{фн}}$  по сравнению с предельными при тех же концентрациях дырок, что сопровождается уменьшением фотопроводимости. Как будет показано далее, диффузионные длины носителей заряда значительно превышают толщину пленки и размеры кристаллитов ( $\sim 0.5 \text{ мкм}$ ). Поэтому можно предположить, что любые изменения электронных состояний на поверхности могут существенно сказываться на рекомбинационных процессах, уменьшая эффективное время жизни дырок. В то же время данные о скорости поверхностной рекомбинации в поликристаллических пленках селенида свинца практически отсутствуют. Известно только, что скорость поверхностной рекомбинации должна быть мала в пленках, имеющих высокую фотопроводимость [2].

Целью данной работы явилось исследование величины скорости поверхностной рекомбинации и ее влияния на фотопроводимость и фотолюминесценцию поликристаллических пленок PbSe, прошедших термообработку. Как и в ра-

боте [1]. исследованию проводились на образцах холловской конфигурации, что позволило проводить контрольные измерения концентрации и подвижности носителей заряда.

Обычно для исследования свойств поверхности используется метод эффекта поля или метод газовых циклов. Однако метод эффекта поля в пленках PbSe не создаст новых центров рекомбинации на поверхности, и происходящие изменения почти полностью обратимы. Другой метод исследования, связанный с адсорбционным воздействием молекул, атомов или ионов на поверхность, не дает желаемого эффекта, так как поликристаллические пленки PbSe, прошедшие термообработку, имеют достаточно плотную пленку окисла толщиной  $\sim 0.1$  мкм, которая препятствует проникновению адсорбента к поверхности.

В процессе изготовления образцов было установлено, что любая операция, связанная с трением внешней поверхности пленки, приводит к заметному не-

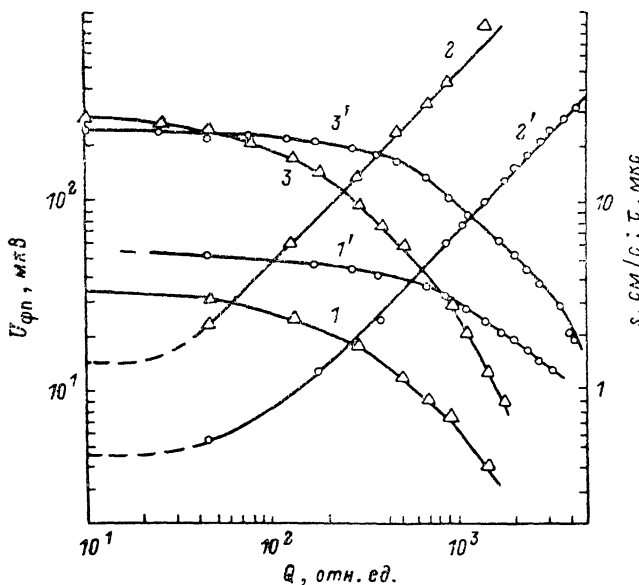


Рис. 1. Зависимость постоянной времени фотопроводимости  $\tau_{фп}$  (1), скорости поверхностной рекомбинации  $s_p$  (2) и сигнала фотопроводимости  $U_{фп}$  (3) от величины наведенного электрического заряда  $Q$ .

Номер образца: 1—3 — 1; 1'—3' — 2.  $p \cdot 10^{-17}$ , см<sup>-2</sup>: 1—3 — 0.5; 1'—3' — 1.6;  $s_{p0}$ , см/с: 1—3 — 1.4; 1'—3' — 0.5;  $\tau_0$ , мкс: 1—3 — 3.7; 1'—3' — 5.3.

обратимому ухудшению фотоэлектрических параметров, главным образом к уменьшению фотопроводимости и интенсивности фотолюминесценции. Природа этого эффекта, вероятнее всего, связана с процессом электризации трением и с накоплением заряда в окисной пленке и на границе окисел—кристаллит. Прямые измерения потенциала наэлектризованной поверхности показали, что поверхность окисной пленки при трении заряжается положительно, а величина потенциала достигает сотен вольт. В зависимости от степени электризации или величины индуцированного заряда измерялось изменение холловских параметров, фотопроводимости, фотолюминесценции и постоянной времени фотопроводимости. Интенсивность фотолюминесценции измерялась при возбуждении излучением светодиода АЛ-107Б с длиной волны  $\lambda = 0.9$  мкм импульсами с частотой 400 Гц. Постоянная времени определялась по спаду фотопроводимости аналогично работе [1].

В процессе накопления заряда при электризации образцов основные электрические параметры слоя, такие как концентрация и подвижность носителей заряда, а следовательно, и проводимость, изменялись незначительно (не более 5—10%), тогда как постоянная времени существенно уменьшалась, а фотопроводимость и фотолюминесценция падали в еще большей степени вплоть до полного исчезновения чувствительности и излучения. Эти результаты при-

Ведены на рис. 1, 2. Такое уменьшение сигнала фотопроводимости и интенсивности фотолюминесценции, которое происходит при практически неизменной концентрации носителей заряда и сопровождается уменьшением постоянной времени, можно скорее всего объяснить возрастающим влиянием скорости поверхностной рекомбинации на границе окисел—кристаллит.

Время жизни, определяющее величину фотопроводимости с учетом скорости поверхностной рекомбинации  $s$ , можно получить следующим образом [3].

Уравнение непрерывности для электронов имеет вид

$$L^2 \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} - \Delta n + I \tau_n = 0. \quad (1)$$

Здесь  $L$  — длина амбиполярной диффузии,  $I$  — объемный темп генерации неравновесных носителей светом,  $\tau_n$  — время жизни электронов. Избыточные концентрации электронов  $\Delta n$  и дырок  $\Delta p$  связаны соотношением

$$\Delta p / \Delta n = \tau_p / \tau_n. \quad (2)$$

Решая уравнение (1) для пленки толщиной  $d$  с граничными условиями, учитывающими поверхностную рекомбинацию только на одной границе, т. е.  $s=0$

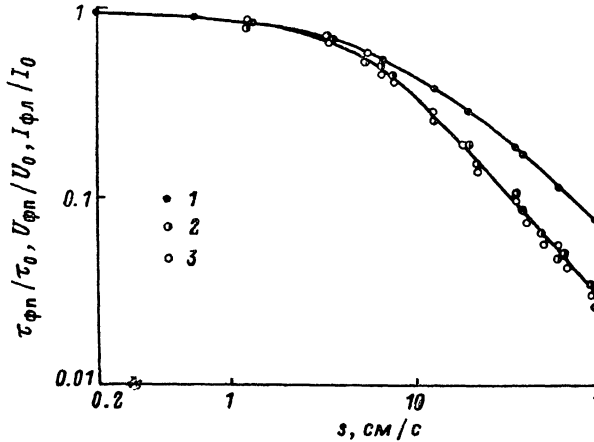


Рис. 2. Изменение постоянной времени  $\tau_{\text{фп}}/\tau_0$  (1), сигнала фотопроводимости  $U_{\text{фп}}/U_0$  (2) и интенсивности фотолюминесценции  $I_{\text{фл}}/I_0$  (3) при увеличении скорости поверхностной рекомбинации  $s_p$  для образца 3.

$$p = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}, \quad \tau_0 = 5.2 \text{ мкс},$$

при  $x=0$  и  $s_n \tau_n = s_p \tau_p$  при  $x=d$ , получим выражение для избыточной концентрации дырок, определяющей фотопроводимость,

$$\Delta p = \frac{I \tau_p}{1 + \tau_p s_p / d}, \quad (3)$$

справедливое только в случае достаточно тонкой пленки, когда длина амбиполярной диффузии носителей значительно превышает толщину пленки, так что процесс диффузии не лимитирует потока носителей к поверхности. Величина  $s$  связана со скоростью поверхностной рекомбинации электронов  $s_n$  и дырок  $s_p$  соотношением

$$s = \frac{(n + p) s_n s_p}{n s_n + p s_p}. \quad (4)$$

Из (3) следует выражение для времени фотопроводимости  $\tau_{\text{фп}}$  в присутствии скорости поверхностной рекомбинации

$$\frac{1}{\tau_{\text{фп}}} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{s_p}{d}. \quad (5)$$

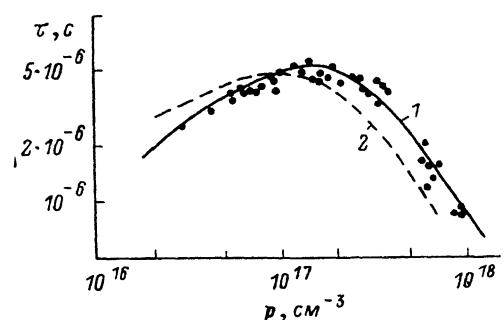
$$L^2 = \frac{kT}{q} \mu_n \mu_p \left( \frac{p_n^- + n\tau_p}{p_p^+ + n\mu_n} \right), \quad (6)$$

где  $q$  — заряд электрона, дает при значениях времен жизни носителей  $\tau_p \approx 5 \cdot 10^{-6}$  и  $\tau_n = 10^{-7}$  с [1] и подвижностей  $\mu_p = \mu_n \approx 50$  см<sup>2</sup>/В·с [4] значение  $L \approx 6$  мкм, что на порядок превышает толщину слоя.

Таким образом, независимо от того, в какой точке внутри кристаллита происходит генерация неравновесных носителей, они могут легко достигнуть поверхности и рекомбинировать на ней. При этом из-за большого различия времен жизни дырок и электронов фотопроводимость определяется временем жизни и скоростью поверхностной рекомбинации дырок. В этом случае, чтобы получить величину скорости поверхностной рекомбинации дырок  $s_p$ , можно воспользоваться соотношением (5), считая, что  $\tau_{\text{фп}}(s)$  является постоянной времени, характеризующей кинетику фотопроводимости в случае параллельно протекающих процессов рекомбинации.

Рис. 3. Зависимость постоянной времени фотопроводимости  $\tau_{\text{фп}}$  от концентрации дырок  $p$  в поликристаллических слоях PbSe после термообработки.

Точки — экспериментальные значения. Расчетные кривые соответствуют концентрации центров  $\cdot 10^{-17}$ , см<sup>-2</sup>: 1 — 10, 2 — 1.



Полученная таким образом зависимость  $s_p$  от величины заряда для двух образцов приведена на рис. 1 (кривые 2 и 2'). Значения  $\tau_p$  взяты из рис. 3 (кривая 1) по известным значениям концентрации. Исходное состояние пленок характеризуется величиной  $s_p \leq 1$  см/с. С увеличением заряда  $Q$  зависимость  $s_p$  от  $Q$  переходит в линейную, при этом увеличение скорости поверхностной рекомбинации необратимо при комнатной температуре. Наблюдаемая линейная зависимость указывает, по-видимому, на то, что каждый заряд, введенный при электризации трением, создает новое поверхностное состояние, которое действует как центр быстрой поверхностной рекомбинации. Альтернативное объяснение связано с возможностью такой перестройки электронных состояний на поверхности, которая приводит к изменению концентрации уже существовавших ранее центров захвата. Однако в этом случае трудно объяснить наблюдаемую линейную зависимость  $s_p$  от величины заряда, так как в рассматриваемой модели рекомбинации  $\tau_p$  немонотонно зависит от концентрации центров  $M$  (рис. 3, кривые 1 и 2).

Как видно из рис. 2, интенсивность фотолюминесценции  $I_{\text{фл}}$  уменьшается с увеличением  $s_p$  по тому же закону, что и фотопроводимость  $U_{\text{фп}}$ . При малых значениях  $s_p$  ( $< 5$  см/с) эта зависимость совпадает с изменением  $\tau_{\text{фп}}(s)/\tau_p = 1/(1 + s_p \tau_p/d)$ . Более быстрое уменьшение  $I_{\text{фл}}$  и  $U_{\text{фп}}$  по сравнению с  $\tau_{\text{фп}}(s)$  при дальнейшем увеличении  $s_p$  указывает на то, что в этом случае из-за участия ловушек постоянная времени, определяющая кинетику процесса, не совпадает со стационарным временем фотопроводимости. Однако совпадение зависимостей на начальном участке кривых на рис. 2 позволяет сделать вывод о том, что поликристаллические слои селенида свинца после термообработки характеризуются малой скоростью поверхностной рекомбинации дырок  $s_p \leq 1$  см/с. Электризация поверхности приводит к необратимому увеличению  $s$  и соответствующему изменению фотоэлектрических параметров.

Авторы благодарны Б. Л. Гельмонту за обсуждение и полезные замечания.

Л и т е р а т у р а

- [1] Анисимова Н. П., Глобус Т. Р., Дийков Л. К., Калинин Ю. В., Николаева Т. Г., Олеск А. О. — ФТП, 1983, т. 17, в. 3, с. 534—537.
- [2] Земел Дж. Н. — В кн.: Поверхностные свойства твердых тел. М., 1972, с. 317—428.
- [3] Равич Ю. И. Фотомагнитный эффект в полупроводниках и его применение. М., 1967. 95 с.
- [4] Анисимова Н. П., Глобус Т. Р., Николаева Т. Г., Олеск А. О. — ФТП, 1987, т. 21, в. 1, с. 39—42.

Получена 20.01.1987  
Принята к печати 18.03.1988

---