

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ИНЖЕКЦИОННЫХ СЛОЯХ CdSe

Черкасов Ю. А., Буров П. А., Давыдов И. А., Лучина В. Г.,
Одринский А. П., Румянцев А. П.

Методами спектроскопии поверхностной фотоэдс и фотолюминесценции выполнены спектроскопические исследования центров fotocувствительности тонких пленок CdSe регистрирующих систем типа инжекционный сенсibilизатор—термопластик.

Показано, что для пленок, выращенных в условиях, близких к условиям роста монокристаллов (вакуумное испарение в квазизамкнутом объеме), и обладающих высокой fotocувствительностью, центры fotocувствительности могут быть отождествлены с r -центрами медленной рекомбинации с энергией ионизации 1.26 эВ, отвечающими в монокристаллах за высокий квантовый выход фотогенерации носителей заряда. Центры обусловлены вакансиями кадмия, возникающими в результате термохимической сенсibilизации пленок CdSe после их выращивания.

Тонкие пленки CdSe находят широкое применение в ряде приборных структур микро- и оптоэлектроники. Как правило, оптимизация их свойств осуществляется путем легирования в процессе термообработки [1]. Возникающие при этом глубокие уровни центров fotocувствительности изучались методами фотолюминесценции [2] и фотопроводимости [3], что не всегда позволяет определить их параметры, в то время как применение более информативных методов (например, нестационарной емкостной спектроскопии пленок) было затруднено высокоомностью пленок, особенно в реальных приборных структурах.

В настоящей работе для исследования глубоких уровней в тонких слоях CdSe, используемых в качестве инжекционного сенсibilизатора в бессеребряных регистрирующих системах высокой светочувствительности типа инжекционный сенсibilизатор—термопластик [4], применен метод спектроскопии поверхностной фотоэдс (ПФЭ), позволяющий получать информацию о параметрах глубоких уровней независимо от толщины и удельного сопротивления пленки при наличии только одного контакта к ней, а также с нанесенным на ее поверхность термопластиком.

1. Методика эксперимента

Поликристаллические пленки толщиной 0.1÷0.3 мкм выращены вакуумным испарением в квазизамкнутом объеме на кварцевых подложках, покрытых прозрачным проводящим слоем $In_2O_3(Sn)$.¹ Термохимическая сенсibilизация пленок проводилась в парах $CdCl_2$ в воздушной среде.

ПФЭ измерялась двухконденсаторным методом [5] при постоянном освещении, а также при модуляции возбуждающего светового пучка в вакууме 10^{-1} Па при комнатной и при азотной температурах. На отдельных образцах, выполненных с разрывом в проводящем слое, изучены спектры фотопроводимости. Для возможности сравнения с литературными данными на всех пленках исследовали фотолюминесценцию с использованием спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-23. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа ДКСШ-500 с дифракционным монохроматором (1200 штрихов/мм, 16 Å/мм).

¹ Авторы признательны Л. Б. Щелоковой за участие в приготовлении образцов.

Анализ спектральных зависимостей ПФЭ при возбуждении немодулированным светом для исходных пленок CdSe, пленок термохимически сенсibilизированных и структуры CdSe—термопластик позволил оценить величину приповерхностного барьера в 40—70, 140—160, 350—400 мВ соответственно. Во всех перечисленных случаях поверхность заряжена отрицательно, т. е. для n -типа пленок имеет место обеднение носителями в области пространственного заряда.

В кинетике нарастания и спада ПФЭ преобладают быстрые составляющие ($\tau < 0.1$ с). Однако при увеличении барьера у поверхности CdSe растет доля медленных составляющих сигнала ($\tau > 100$ с). Форма спектра быстрых компонент ПФЭ слоев не изменяется при их сенсibilизации и нанесении термопластика. Отсюда следует [6], что при температуре 300 К спектр быстрых составляющих ПФЭ при $\hbar\omega < 1.8$ эВ характеризует фотоионизацию глубоких уровней в области пространственного заряда. Быстрая кинетика и аналогичная форма спектра обнаружены при исследовании фотопроводимости, что подтверждает объемный характер процессов. Медленные составляющие ПФЭ, по-видимому, связаны с фотоионизацией и захватом свободных носителей из зон на поверхностные состояния, концентрация которых возрастает при нанесении на поверхность слоя термопластической пленки.

Методом начальных наклонов [7] из кинетики нарастания ПФЭ экспериментально получены спектральные зависимости сечения фотоионизации объемных глубоких уровней в пленках CdSe с повышенным спектральным разрешением в области энергий фотонов 1.0—2.0 эВ. Поскольку быстрая составляющая ПФЭ имеет постоянную времени $\tau < 0.1$ с, тангенс наклона касательной к кинетической кривой нарастания ПФЭ в момент включения света находят путем измерения ПФЭ на модулированном освещении (ПФЭ_м).

Частоту модуляции выбирали достаточно высокой (≥ 1000 Гц), чтобы линеаризовать зависимость ПФЭ_м от интенсивности возбуждающего светового потока (это один из критериев применимости метода).

В спектрах ПФЭ_м для отожженных пленок CdSe (рис. 1) при азотной и комнатной температурах обнаружены две «ступенеобразные» особенности, связанные с фотовозбуждением глубоких уровней. В спектральной зависимости фотолюминесценции (рис. 2) этих пленок при 77 К присутствуют две полосы излучения с максимумами при $\hbar\omega = 1.09$ и 1.33 эВ. Такие же полосы наблюдали для поликристаллических пленок CdSe [2]. Они соответствуют излучательному захвату электрона на r - и K -центры рекомбинации, лежащие примерно на 0.6 и 0.4 эВ выше потолка валентной зоны E_v соответственно. Являясь центрами фоточувствительности в большинстве полупроводников группы $A^{II}V^{VI}$ [1], r - и K -центры имеют комплексную природу, в их состав входят примесные атомы и собственные дефекты.

Для исходных пленок CdSe (рис. 2, кривая 2) выделить структуру спектра фотолюминесценции не удалось из-за ее малой величины. В спектре ПФЭ_м фотовозбуждение электрона с r -центра в зону проводимости (E_c) наблюдается при $\hbar\omega = 1.27 \div 1.65$ эВ для 77 К. Это хорошо согласуется с результатами фотоемкостных и фототоковых измерений на монокристаллах CdSe [8, 9], в которых в этой области энергий фотонов возбуждается центр фоточувствительности, природу которого авторы связывают с дважды ионизованными вакансиями кадмия. Фотовозбуждение K -центра ($E_T - E_v \approx 0.4$ эВ) в спектре ПФЭ_м не обнаружено, возможно, из-за малой величины его сечения фотоионизации относительно r -центра. Регистрируемая ступень в области слабых сигналов ПФЭ_м ($\hbar\omega = 1.05 - 1.25$ эВ, $T = 77$ К), отмечавшаяся также в кристаллах CdSe [9], присутствует только в спектрах сенсibilизированных пленок, хотя, по-видимому, это обусловлено лишь повышением чувствительности метода за счет увеличения приповерхностного барьера.

Природа центров фоточувствительности, по-видимому, зависит от условий термохимической сенсibilизации пленок CdSe. В процессе сенсibilизации в парах CdCl₂ происходит интенсивная генерация вакансий кадмия (акцепторов), которые компенсируются донорами примесного хлора. По всей види-

мости [10], комплексы вакансии кадмия и хлора, заместившего селен в решетке CdSe, образуют r -центры.

Следует отметить, что увеличение концентрации акцепторных K^- и r -центров обычно вызывает фотоочувствление структур, работающих на основных носителях (электронах), ибо сечения захвата дырок у этих центров велики, а электронов — малы [1]. Повышение фоточувствительности структуры CdSe — термопластик в результате термохимической сенсбилизации инжекционного слоя, как показано выше, сопровождается возникновением таких же центров, хотя структура работает на неосновных носителях [4]. Эффект может быть обусловлен снижением роли центров быстрой рекомбинации при появлении большого количества акцепторных глубоких уровней, захватывающих неравновесные носители только из валентной зоны. В сильном поле, которое имеет место в структуре CdSe — термопластик [4], фотоиндуцированные в зону

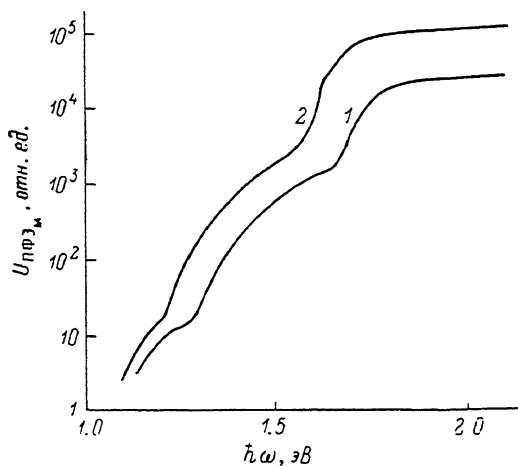


Рис. 1. Спектры поверхностной фотоэдс пленок CdSe, подверженных термохимической сенсбилизации.

T, K : 1 — 77, 2 — 300. Освещение модулированное, $f_M = 1000$ Гц.

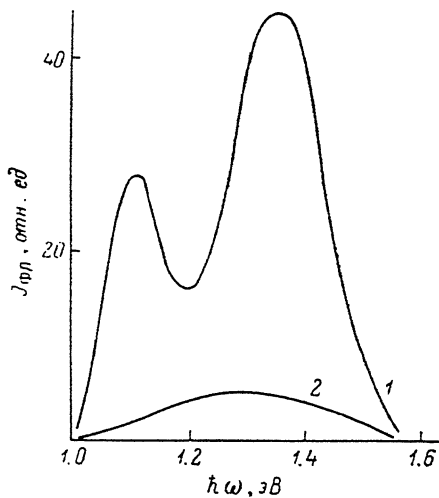


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленок CdSe.

1 — исходные, 2 — подверженные термохимической сенсбилизации. $T = 77$ К.

проводимости электроны уходят в область контакта $In_2O_3(Sn)$, а захваченные дырки попадают в валентную зону в результате термической активации.

В полупроводнике n -типа, каким являются исследуемые пленки CdSe, уровень r -центра E_T , лежащий в нижней половине запрещенной зоны ($E_T - E_p \approx 0.6$ эВ), будет в неосвещенном состоянии при 77 К полностью заполнен электронами даже в области пространственного заряда, так как величина обедняющего изгиба зон у поверхности не превышает 0.3 эВ. Поэтому, хотя данный глубокий уровень фотовозбуждается при $\hbar\omega > 1/2(E_c - E_v)$, т. е. разрешены переходы из валентной зоны на уровень, метод начальных наклонов позволяет найти спектр сечения фотоионизации электронов $\sigma_n^{\text{ф}}$, а не суммарной величины $\sigma_n^{\text{ф}} + \sigma_p^{\text{ф}}$, где $\sigma_p^{\text{ф}}$ — сечение фотоионизации дырок. Полученная экспериментально форма спектра $\sigma_n^{\text{ф}}(\hbar\omega)$ для r -центра в CdSe при 77 К существенно отличается от рассчитанной в соответствии с моделью Луковского [11]

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{R\sqrt{E_i}}{m^*} \frac{(\hbar\omega - E_i)^{3/2}}{(\hbar\omega)^3} \quad (1)$$

для перехода электрона с глубокого уровня в параболическую зону. Расчет выполнен в предположении, что потенциал дефекта имеет вид дельта-функции, а все массы, входящие в вычисления, равны эффективной массе электрона в зоне проводимости m^* (E_i — энергия ионизации глубокого уровня, R — параметр материала, не зависящий от $\hbar\omega$). Совпадение расчета с экспериментальными данными достигнуто (рис. 3, кривая 1) с применением модели [12], в которой исполь-

зается лишь допущение равенства массы связанного на дефекте электрона m_T массе свободного электрона m_0

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{1}{2} Rg \sqrt{E_i} \frac{\sqrt{m^*m_0}}{m_H^2} \frac{(\hbar\omega - E_i)^{3/2}}{\hbar\omega [\hbar\omega + E_i (m_0/m^* - 1)]^2}, \quad (2)$$

где m_H определяется оператором возмущения, g — фактор вырождения. Подбор параметров до наилучшего совпадения с экспериментальными точками, выполненный на ЭВМ, привел к результату: $E_i = 1.26 \pm 0.01$ эВ, $m^*/m_0 = 0.13 \pm 0.04$. Найденная по данным метода ПФЭ величина эффективной массы электрона в зоне проводимости CdSe хорошо согласуется с известной из литературы для монокристаллов [13].

При повышении температуры до 300 К спектр сечения фотоионизации электронов γ -центра сдвигается в сторону меньших энергий и существенно уширяется. За-

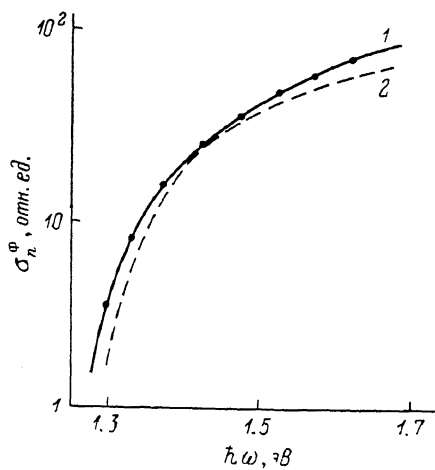


Рис. 3. Теоретически рассчитанные спектры сечения фотоионизации электронов σ_n^ϕ для γ -центров в термохимически сенсibilизированных пленках CdSe.

1 — по формуле (2) [12], 2 — по формуле Луковского (1) [11]. Точки — экспериментальные данные.

висимость $\sigma_n^\phi(\hbar\omega)$ при 300 К перестает описываться формулами (1) и (2) и подчиняется соотношению $\sigma_n^\phi/\hbar\omega^2 = f(\hbar\omega)$. Отсечка полученной в таких координатах прямой на оси абсцисс дает оценку для энергии ионизации $E_i \approx 1.17$ эВ. Изменение E_i при повышении температуры от 77 до 300 К в пределах погрешности совпадает с соответствующим изменением ширины запрещенной зоны в данных пленках CdSe ($\Delta E_g \approx 0.08$ эВ), оценка которого проведена по температурному сдвигу максимума величины $dU_{\text{ПФЭ}}/d(\hbar\omega) = f(\hbar\omega)$ [14].

Список литературы

- [1] Лашкарев В. Е., Шейнкман М. К., Любченко А. В. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев, 1981. 264 с.
- [2] Сукач Г. А., Каганович Э. Б., Свечников С. В. // УФЖ. 1986. Т. 31. В. 11. С. 1687—1690.
- [3] Бельный Г. Л., Гавриленко М. В., Городецкий М. В. // ПТМ. 1970. № 4. С. 10—16.
- [4] Черкасов Ю. А., Александра Е. Л., Буров П. А., Дьяченко Н. В., Пономаренко Т. М. // Свойства светочувствительных материалов и их применение в голографии. Л., 1987. С. 17—38.
- [5] Бодрова Т. К., Давыдов И. А., Протасов Ю. В., Серегин В. Т., Страхов Л. П. // ПТЭ. 1986. № 1. С. 187—189.
- [6] Szaro L. // Surf. Sci. 1982. V. 122. P. 149—160.
- [7] Chantre A., Vincent G., Bois D. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5335—5359.
- [8] Ture I. E., Russel G. J., Woods J. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. P. 223—228.
- [9] Ture I. E., Claybourn M., Brinkman A. W., Woods J. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 5. P. 1670—1675.
- [10] Баубинас Р., Вищакас Ю., Сакалас А., Янушкевичюс З. // Лит. физ. сб. 1974. Т. 14. № 4. С. 609—617.
- [11] Lucovsky G. // Sol. St. Commun. 1965. V. 3. P. 299—308.
- [12] Grimmeiss H. G., Ledebor L.-A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1975. V. 8. P. 2615—2626.
- [13] Баранский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Киев, 1975. 704 с.
- [14] Lassabaterre L., Alibert C., Bonnet J., Soonckindt L. // J. Phys. E: Sci. Inst. 1976. V. 9. P. 773—775.