

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ
В ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУРАХ CdZnS**
THE PECULARITIES OF THE PHOTOCONDUCTIVITY EXCITATION KINETICS IN
SURFACE-BARRIER STRUCTURES CdZnS

Майорова Т.Л., кандидат физико-математических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Mayorova T.L., PhD in Physics and Mathematics, Associate professor
FSBEI HE «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia.

Клюев В.Г., доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия.

Klyuev V.G., DrSc in Physics and Mathematics, professor
FSBEI HE «Voronezh State University», Voronezh, Russia.

Аннотация. В данной работе представлена модель, которая позволяет объяснить различные особенности электронных процессов, имеющих место при возбуждении фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах. В модели предложено считать, что вероятность захвата электрона на локальные уровни функционально меняется во времени в результате оптической модуляции поверхностного потенциального барьера. Модель хорошо согласуется с экспериментальными исследованиями кинетики фотопроводимости пиролитических пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, которая при определенных условиях имела вспышечный характер.

Ключевые слова: фотопроводимость, поверхностно-барьерные структуры, электронные процессы, CdZnS

Abstract. The paper presents a model that allows to explain various features of electronic processes that occur during the excitation of photoconductivity in surface-barrier structures. In this model, it is proposed to assume that the probability of electron capture to local levels functionally changes over time by the optical modulation of the surface potential barrier. The model is in good agreement with experimental studies of the photoconductivity kinetics of $Cd_{1-x}Zn_xS$ pyrolytic films, which has a flash character under certain conditions.

Keywords: photoconductivity, surface-barrier structures, electron processes, CdZnS

В настоящее время номенклатура материалов, используемых в оптоэлектронике достаточно широка, в частности, это поликристаллические структуры. Следует отметить, что для таких структур характерно наличие неоднородного потенциального барьерного рельефа, обусловленного флуктуацией плотности и спектра поверхностных состояний на межкристаллитных границах, что существенно сказывается на поведении неравновесных носителей заряда и, как следствие, на технических параметрах оптоэлектронных элементов, например, таких как чувствительность и время отклика. В связи с этим исследование

кинетических зависимостей фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных структур, которое позволяет получать информацию о поверхностных состояниях и влиянии света на их характеристики, является актуальной задачей.

Объектом наших исследований являются пленки $Cd_{1-x}Zn_xS$, полученные методом пиролиза. В настоящее время применяемая технология позволяет контролировать состав и дефектную структуру кристаллитов в процессе осаждения и получать поликристаллические пленки с размером зерна порядка 10÷100 нм. На рисунке 1 представлены снимки поверхности образцов, полученные с помощью атомно-силового микроскопа SOLVER P47. Размер зерен в максимуме гистограмм распределения зерен по размерам в среднем составляет 50 – 60 нм. Пленки $Cd_xZn_{1-x}S$ кристаллизуются в слое толщиной 1 – 3 мкм.

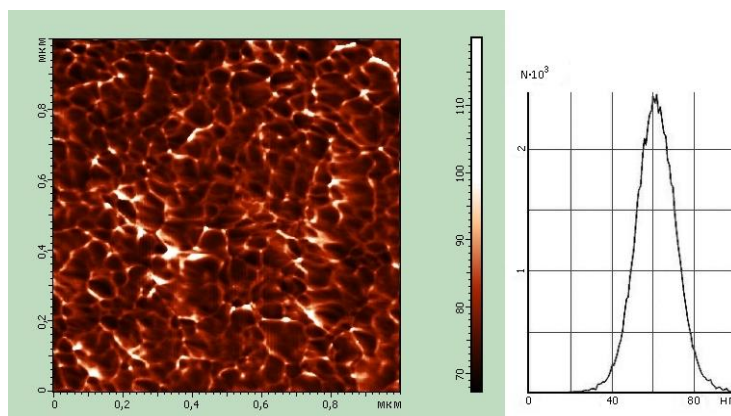


Рисунок 1 – АСМ-скан поверхности и гистограмма плотности распределения кристаллитов по размеру в пленках CdZnS

Оптическая ширина запрещенной зоны E_g пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ при $x=0$ равна 2.5 эВ, при $x=0.5$ $E_g = 3.1$ эВ. Величина E_g определена по краю собственного поглощения по спектрам поглощения образцов, осажденных на кварце, зарегистрированных на спектрофотометре СФ-2000-02 относительно чистой подложки в диапазоне 190-900 нм в допущении прямых разрешенных переходов.

Измерения фототока проводились при комнатной температуре на установке, регистрирующей токи 10^{-11} А и выше в режиме заданного напряжения на образце 10 В с разным временным разрешением вплоть до 5 мкс. Предварительно на образцы магнетронным напылением наносились пленочные алюминиевые контакты, ширина щели между контактами составляла 2 мм. Электрический контакт образца с измерительной схемой обеспечивала прижимная пластина, закреплённая на держателе.

Темновой ток исследуемых структур составлял 0.15 нА. Исследование кинетики фотопроводимости образцов осуществлялось при возбуждении прямоугольными импульсами светодиодом НРL-Н77V1ВА-V2 с $\lambda=380$ нм (3,26 эВ). Ток на светодиоде составлял 10 мА.

Для исследуемых структур наблюдается ряд интересных эффектов, как в прикладном плане, так и в фундаментальном: эффект длительной релаксации фототока [1]; эффект ограничения фототока [2]; сложная кинетика возбуждения фототока, которая содержит участки, соответствующие быстрым и медленным процессам. При этом медленный этап иногда может иметь порого- или S-образный характер [3]. Быстрый участок, полученный при

временном разрешении 5 мкс, имеет вспышечный характер [4].

На рисунке 2 представлены временные зависимости фототока пленок CdS и Cd_{0,5}Zn_{0,5}S, полученные при импульсном возбуждении с продолжительностью импульса 1 с и временным разрешением 5 мкс. При данном временном разрешении наблюдается, что первоначальный быстрый этап кинетики возбуждения фототока имеет вспышечный характер. Для пленок CdS первая «вспышка» наблюдается на 0,5 мс возбуждения, а потом вторая на 2,5 мс. Для пленок Cd_{0,5}Zn_{0,5}S первая «вспышка» фототока наблюдается на 0,3 мс возбуждения, а вторая – на 0,1 с.

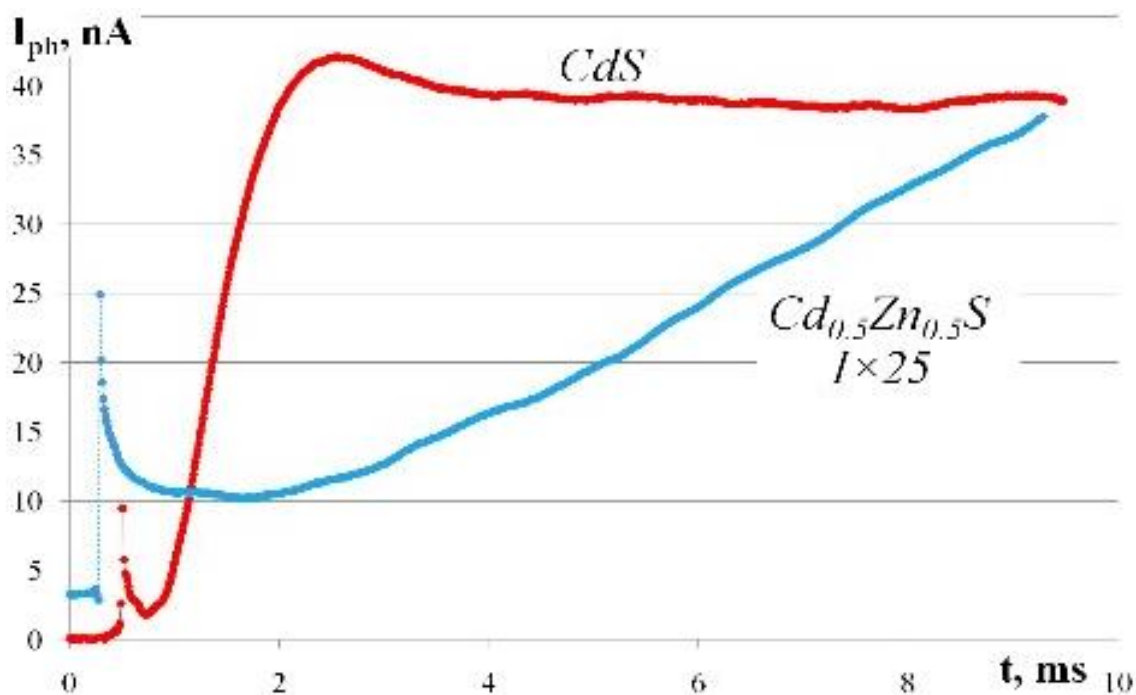


Рисунок 2 – Временные зависимости фотопроводимости для пиролитических пленок CdS и Cd_{0,5}Zn_{0,5}S

Неоднократные вспышки фототока при собственном возбуждении наблюдаются впервые. В литературе встречаются сведения о своеобразной кинетике возбуждения фототока, когда свет одновременно вызывает стимуляцию и гашение. Однако эти случаи относятся либо к примесному возбуждению, либо это убывание фототока без последующего его восстановления – эффект отрицательной дифференциальной фотопроводимости.

Наблюдаемые для пиролитических пленок CdS и Cd_{0,5}Zn_{0,5}S особенности можно объяснить поверхностно-барьерным механизмом токопереноса. В поликристаллических структурах потенциальные барьеры формируются, главным образом, на межзеренных границах. Кристаллиты в объеме можно рассматривать как низкоомные области, в то время как поверхности кристаллитов являются высокоомными областями. В результате контактная разность потенциалов между областями разной проводимости определяет величину потенциальных барьеров ϕ_{s0} . Такие потенциальные барьеры создаются основными носителями заряда, захваченными на глубокие незаполненные поверхностные состояния N_s (рис. 3).

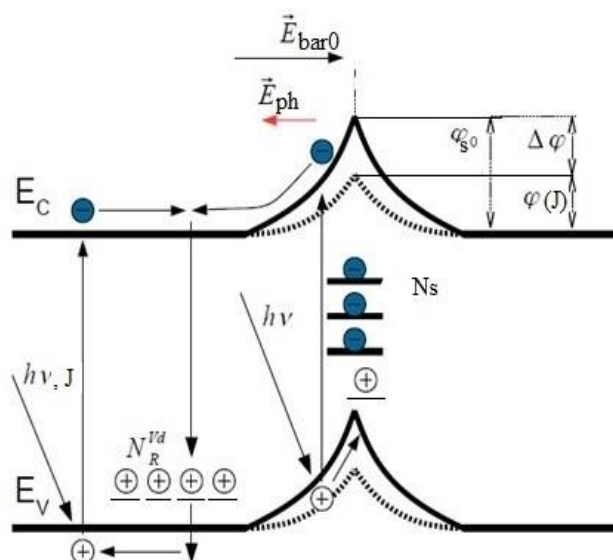


Рисунок 3 – Модель неоднородного барьерного рельефа для области на границе кристаллитов. φ_{s0} и $\varphi(J)$ – высота барьера до и при фотовозбуждении, $\Delta\varphi$ – модуляция потенциального барьера в результате освещения светом, J – интенсивность возбуждающего света, \vec{E}_{bar0} – биографическое поле барьера, \vec{E}_{ph} – поле индуцированное при фотовозбуждении, N_s – поверхностные центры локализации носителей заряда, N_r – центры рекомбинации

Под действием света генерация свободных носителей заряда происходит как в объеме кристаллитов, так и на их поверхности. Электроны, генерируемые на поверхности, перемещаются в объем, в то время как дырки остаются локализованными на поверхностных состояниях. Так происходит пространственное разделение электронно-дырочных пар на поверхности кристаллитов и, как результат, рекомбинация на поверхностных уровнях маловероятна. По мере фотовозбуждения потенциальный барьер уменьшается за счет создаваемого освещением заряда электронов и дырок, поскольку его высота непосредственно зависит от числа образовавших барьер носителей. А именно, генерируемые при оптическом возбуждении свободные носители заряда могут быть захвачены на локальные уровни, в частности, связанные с поверхностными состояниями на межкристаллитных границах. Присутствие локализованных зарядов приводит к возникновению локальных полей с напряженностью \vec{E}_{ph} , направленной противоположно биографическому полю барьера \vec{E}_{bar0} . В результате суммарное поле становится меньше биографического. Электрическое поле, создаваемое свободными электронами и дырками, локализованными на центрах рекомбинации, компенсирует потенциальный барьер, который можно представить в виде двойного электрического слоя, тем самым уменьшая его, что в свою очередь, увеличивает вероятность преодоления неравновесными электронами барьера в обратном направлении к центрам рекомбинации.

Для исследуемых структур были получены люкс-амперные зависимости (рисунок 4).

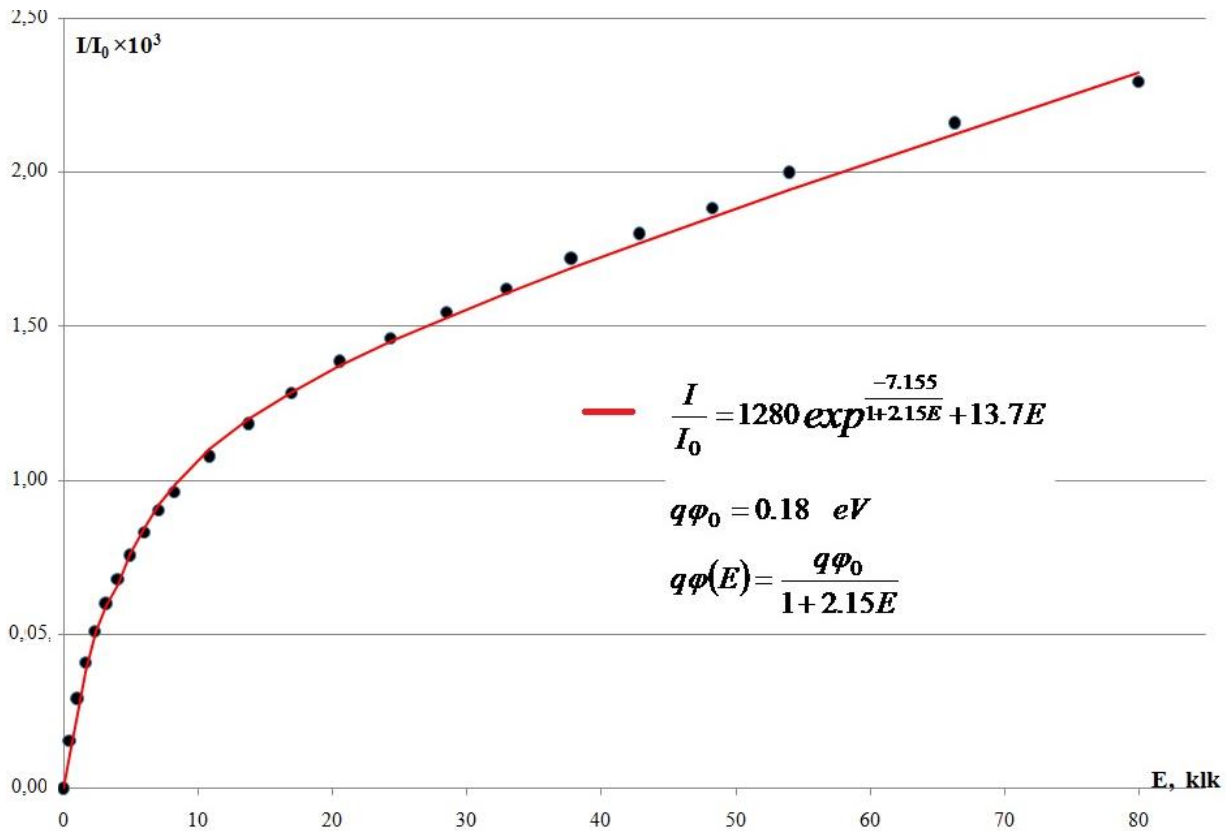


Рисунок 4 – Люкс-амперные характеристики для пиролитических пленок CdS

Полученные люкс-амперные характеристики имеют специфический характер, который можно объяснить влиянием потенциального рельефа на поведение неравновесных носителей заряда. Экспериментальные зависимости $\frac{I_{осв}}{I_0}(E)$ для пиролитических пленок CdS, чистых и легированных Li, аппроксимируются функциями, являющимися комбинацией линейной и экспоненциальной компонент (1).

$$\frac{I_{осв}}{I_0} = \exp\left(\frac{q\phi_0}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{q\phi(J)}{kT}\right) + \alpha \frac{\tau_q}{n_0} J \right]. \quad (1)$$

При этом показатель экспоненты должен быть некой функцией освещенности. Результаты аппроксимации показали, что наилучшее согласие аппроксимирующей кривой с экспериментальной получается в том случае, если изменение потенциального барьера от освещенности описывается гиперболической функцией вида: $q\phi(E) = \frac{q\phi_0}{1 + C \cdot E}$, где C – некоторый коэффициент, имеющий размерность обратную освещенности, E – освещенность. Такое представление экспериментальных данных позволяет определять среднее значение энергетической высоты биографического потенциального барьера в поверхностно-барьерных структурах. Для исследуемых пиролитических пленок CdS и CdS:Li усредненный биографический потенциальный барьер равен 0.18 и 0.23 эВ, соответственно.

Таким образом, можно полагать, что вероятность захвата электрона на локальные уровни функционально меняется во времени в результате оптической модуляции поверхностного потенциального барьера, происходящей на первоначальном этапе

возбуждения фотопроводимости, следующим образом

$$\delta_s(t) = \delta_0(1 - e^{-ct}) \quad , \quad (2)$$

здесь $C = \frac{1}{\tau}$, τ – имеет смысл времени релаксации процесса оптической модуляции усредненного поверхностного потенциального барьера.

Исходя из вышеизложенного, для описания особенностей кинетики возбуждения фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах предложена модель, принципиально важным и в тоже время новым моментом которой является учет центров локализации электронов, сечение захвата которых является функцией времени.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = \alpha - \beta n n_r^+ - \delta_s(t)(N_s - n_s)n \\ \frac{dn_r^+}{dt} = \alpha - \beta n n_r^+ \\ \frac{dn_s}{dt} = \delta_s(t)(N_s - n_s)n \\ n = n_r^+ - n_s \end{array} \right. \quad (3)$$

Здесь n – концентрация электронов в зоне проводимости (м^{-3}), N_r – концентрация центров рекомбинации (м^{-3}), n_r^+ – концентрация ионизованных центров рекомбинации, n_s – концентрация электронов, локализованных на поверхностных центрах, концентрация которых N_s , α — скорость оптической генерации ($\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$), β — вероятность захвата электрона на центры рекомбинации ($\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$), $\delta_s(t)$ – вероятность захвата электрона на поверхностные локальные уровни, концентрация которых N_s , ($\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$).

Важно отметить, что в данной модели считается, что глубина центров локализации носителей заряда такова, что возможностью теплового освобождения можно пренебречь. Пренебрегать n_s по сравнению с N_s нельзя, поскольку ключевым моментом для наблюдения «вспышки» является тот факт, что N_s конечно, и в пределе данные центры локализации могут быть полностью заполнены электронами.

Система, описывающая данную модель, в аналитическом виде не решается. Численное решение системы (3) при определенных значениях параметров приводит к решению, которое качественно согласуется с экспериментальными кривыми кинетики возбуждения фототока, полученных для пиролитических пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($x \in [0; 0,5]$). На рисунке 5 представлена кривая временной зависимости концентрации свободных носителей заряда, являющаяся частным решением системы (3).

Для анализа влияния параметров системы (3) на характер временной зависимости фототока при возбуждении на данной кривой удобно выделить 4 этапа: 1 – первоначальный этап роста фототока, 2 – этап убывания фототока, 3 и 4 – этапы, составляющие повторный рост или восстановление фототока, характеризуемые разной скоростью, условно «медленный» и «быстрый» участки восстановления фототока, соответственно. Этапы можно количественно характеризовать координатами точек экстремумов и перегиба функции $n(t)$. В зависимости от значений параметров системы (3) функция $n(t)$ может возрастать монотонно до стационарного

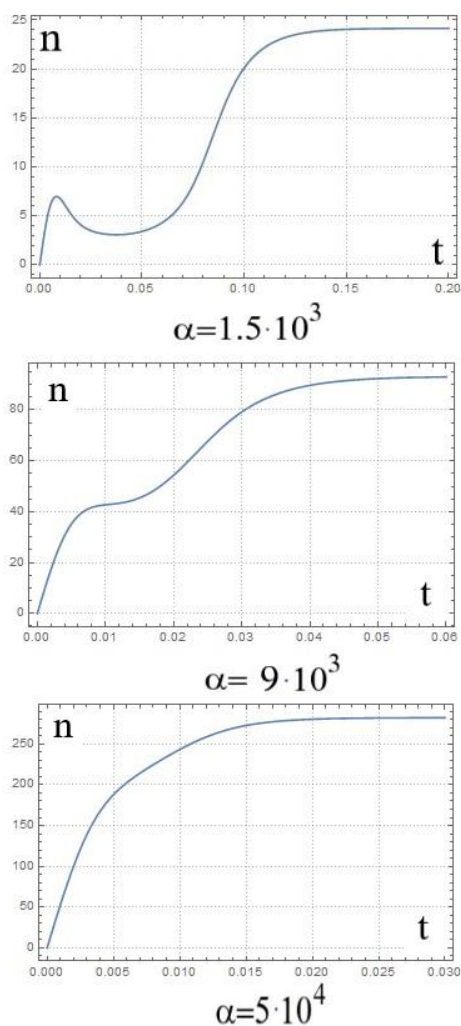


Рисунок 5 – Временная зависимость концентрации свободных носителей заряда при разных значениях параметра α

значения или иметь максимум, минимум и, соответственно, точки перегиба на участках роста и убывания функции. Далее в тексте координаты максимума будем называть моментом времени «вспышки» и величиной фототока «вспышки».

Параметр α – скорость оптической генерации определяет характер кинетики возбуждения фототока. При малых значениях данного параметра на кинетике возбуждения фототока можно наблюдать «вспышки». По мере увеличения α кинетика принимает порогообразный характер. При этом протяженность порога тем меньше, чем больше α , и в пределе порог может выглядеть как точка перегиба. При высоких плотностях возбуждения фототок монотонно достигает стационарного значения. При этом увеличение α приводит к увеличению характерных значений фототока на всех этапах кинетики и увеличению скорости кинетики возбуждения фототока, а в случае вспышечного характера к уменьшению времени наблюдения «вспышки» и длительности убывания и восстановления фототока.

Для наблюдения «вспышек» важно наличие в структурах центров локализации носителей заряда. Чем больше концентрация уровней локализации N_s , тем меньше фототок на всех этапах кинетики. Кроме того, концентрация таких локальных уровней определяет скорость процессов при возбуждении фототока: чем больше центров N_s , тем быстрее 1, 2 и 4 этапы и медленнее 3 этап. Следует отметить, что концентрация локальных уровней, прежде

всего, оказывает влияние именно на 3 этап. Так, при увеличении N_s можно наблюдать плато, прежде чем наступит повторное увеличение фототока. При этом замечено, чтобы на кривой можно было наблюдать «вспышку», концентрация поверхностных локальных уровней N_s должна быть того же порядка что и квадратный корень отношения скорости оптической генерации к вероятности захвата электрона на центры рекомбинации $\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$.

Вероятность захвата электрона на центры рекомбинации β существенно влияет на величину фототока, до которой происходит восстановление, и относительно слабо – на фототок, до которого происходит уменьшение на этапе 2. А именно, увеличение данного параметра приводит к уменьшению упомянутых значений фототока и замедлению процесса на этапе 2. При этом β почти не влияет на характеристики (координаты) «вспышки», т.е. момент времени «вспышки» и величину фототока «вспышки».

Таким образом, в работе представлена модель, позволяющая описывать особенности кинетики фототока для поверхностно-барьерных структур, в частности, наблюдавшиеся для пиролитических пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$. Принципиально новым и ключевым моментом данной модели является введение в рассмотрение центров локализации носителей заряда с изменяющимся во времени сечением захвата носителей. Функциональная зависимость от времени вероятности захвата свободных носителей заряда на центры локализации обусловлена оптической модуляцией поверхностного потенциального барьера, имеющая место для поверхностно-барьерных структур. В зависимости от значения параметров системы, которые определяют соотношение между свободными носителями заряда и носителями заряда, захваченными на локальные уровни, кинетика фототока поверхностно-барьерных структур может иметь монотонной, пороогообразный или вспышечный характер.

Моделирование показало, что вспышечный характер кинетики возбуждения фототока экспериментально можно наблюдать при малых плотностях возбуждения и при наличии соответствующего количества поверхностных уровней локализации носителей заряда, когда обеспечивается условие, что n в несколько раз меньше n_s . Отметим, что β и δ_0 влияют на число свободных носителей заряда. При этом β не влияет на характеристики «вспышки», а определяет величину стационарного фототока, δ_0 определяет характеристики «вспышки» и не влияет на величину стационарного фототока. Параметр C определяет характеристики «вспышки» и скорость кинетики и не влияет на величину стационарного фототока.

В реальных структурах рассматриваемые в модели центры локализации носителей заряда, сечение которых является функцией времени, являются проявлением влияния поверхностного потенциального барьера на межкристаллитных границах на характеристики локальных уровней. В исследуемых структурах существует несколько типов центров локализации зарядов с различными энергетически уровнями и сечениями захвата. В пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$ такими центрами могут быть дефекты Hal_S^+ , V_S^{2+} , V_S^+ , O_S^{2+} . В случае легирования пленок металлами имеют место центры типа Me_i^+ [1]. Такие дефекты в объеме могут соответствовать центрам захвата с постоянной вероятностью захвата электрона β , а их аналоги на поверхности – центрами локализации электрона, сечение захвата которых согласно данной модели есть функция времени $\delta(t)$. Такая временная зависимость вероятности захвата обусловлена модуляцией поверхностного потенциального барьера при фотовозбуждении

тока. Оптическая модуляция поверхностных потенциальных барьеров для дрейфа и рекомбинации неравновесных носителей заряда подробно описана в [2].

Благодаря разнообразию реальных центров локализации, на кинетике фототока реальных структур может наблюдаться несколько «вспышек».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майорова, Т.Л. Рекомбинационные процессы в пиролитических пленках сульфида кадмия / Т.Л. Майорова, В.Г. Ключев // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – вып. 3. – С. 311-315.

2. Mayorova, T.L. The mechanism of potential barrier photomodulation in nanocrystalline CdS films / T.L. Mayorova, V.G. Klyuev, A.I. Zvyagin // The European Physical Journal D. (Topical Issue: Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces) – 2017. – V. 71. – Issue 2, February. – article 43, 71: 43.

3. Майорова, Т.Л. Фотопроводимость пленок CdS, чистых и с примесями ионов щелочных металлов / Т.Л. Майорова, В.Г. Ключев, Ю.С. Бездетко // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – вып. 7. – С. 890-893.

4. Mayorova, T.L. The nonmonotonicity of the photocurrent increase due to the barrier photoconductivity of nanocluster $Cd_{1-x}Zn_xS$ films / T.L. Mayorova, V.G. Klyuev, A.I. Zvyagin // The European Physical Journal D. – 2020. – V. 74. – Issue 9, September. – article 179, 74: 179