

Пространственно-временная токовая спектроскопия наноструктурированного селена в матрице хризотилового асбеста

© М.А. Брюшинин, В.В. Куликов, Ю.А. Кумзеров, Е.В. Мокрушина, А.А. Петров, И.А. Соколов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mb@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2014 г.)

Экспериментально исследуется эффект нестационарной фотоэдс в массиве полупроводниковых нанопроволок, а именно в композите, представляющем собой селен в матрице хризотилового асбеста. Образец освещается колеблющейся интерференционной картиной, а отклик материала регистрируется в виде переменного электрического тока. Эксперименты проводятся для двух геометрий, в которых возбуждаемый фототок параллелен или перпендикулярен нанопроволокам. Представлены зависимости амплитуды сигнала от частоты фазовой модуляции, пространственной частоты, поляризации света и температуры. Фотоэлектрические параметры материала определены для длины волны света $\lambda = 633$ nm. Выполнен теоретический анализ эффекта для модели полупроводника с мелкими ловушками, позволивший объяснить наблюдаемый рост амплитуды сигнала в присутствии дополнительной фазовой модуляции.

1. Введение

Ожидается, что полупроводниковые нанопроволоки станут одним из ключевых элементов будущих поколений приборов электроники, оптики, биологии и медицины. Сегодня компоненты микроэлектроники близки к пределу, когда дальнейшее уплотнение элементов приводит к большому разбросу их характеристик из-за флуктуаций размеров. В то же время дальнейшее совершенствование технологического процесса становится чрезвычайно затратным. Использование нанопроволок в качестве активных компонентов и соединений представляется перспективным путем решения данной проблемы [1–4].

Для полной реализации потенциала нанопроволок в интегральной электронике необходимы эффективные методы их упорядочения и сборки в сложные структуры. Несколько методов разработано к настоящему времени. Среди них упорядочение и сборка в электрических полях, упорядочение направленным потоком жидкости и Лэнгмюр–Блоджет-методика [1]. Заполнение полупроводником диэлектрических матриц также является одним из возможных путей получения упорядоченных наноструктур [5,6]. В настоящей работе исследуется нанокompозит, полученный внедрением селена в матрицу хризотилового асбеста.

При изучении оптических свойств и электронного транспорта в нанопроволоках и их структурах зачастую ограничиваются измерением поглощения света [7,8] и вольт-амперными характеристиками [8,9]. Такой подход не вполне информативен в случае диссипативного (не баллистического) переноса заряда при комнатной температуре, при котором происходит рассеяние и даже захват носителей заряда. Использование стандартных методов исследования полупроводников (см., например, [10]) зачастую ограничено формированием пространственных

зарядов вблизи блокирующего контакта. Эта проблема приобретает особую значимость при изучении высокоомных материалов, где исследуемые токи малы, а формирование пространственного заряда может быть очень длительным и вносить значительные ошибки в измерения. Для таких материалов новые методики на основе голографической записи оказываются более подходящими [11]. Одна из таких методик основана на эффекте нестационарной фотоэдс. Данный эффект заключается в возникновении переменного электрического тока в образце, освещаемом колеблющейся интерференционной картиной [12–15]. Поскольку ток появляется вследствие периодических пространственных сдвигов решеток фотопроводимости и поля пространственного заряда, методика, основанная на этом эффекте, позволяет определить ряд фотоэлектрических параметров (тип и величину проводимости, время жизни, диффузионную длину и подвижность носителей заряда). Методика может применяться для изучения centrosymmetric и неcentrosymmetric сред.

В настоящей работе мы попытались применить метод нестационарной фотоэдс к новому классу материалов — нанокompозитам, представляющим собой массив параллельных нанопроволок в диэлектрической матрице.

2. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка для исследования нестационарной фотоэдс в полупроводниковых материалах показана на рис. 1. Свет стандартного гелий-неонового лазера ($\lambda = 633$ nm, $P_{\text{out}} \simeq 1$ mW) разделялся на два луча, которые затем формировали на поверхности образца интерференционную картину со средней интенсивностью $I_0 = 370$ W/m², контрастом m и пространственной частотой K . В большей части экспериментов плоскость поляризации света была перпендикуляр-

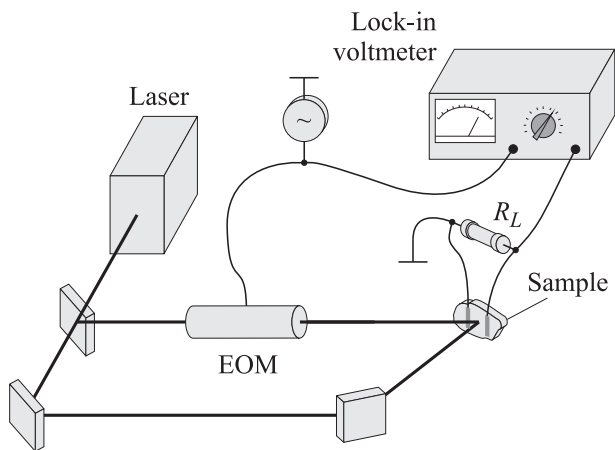


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования эффекта нестационарной фотоэдс. EOM — электрооптический модулятор.

на плоскости падения. Сигнальный луч модулировался по фазе с частотой ω и амплитудой $\delta = 0.49$ с помощью электрооптического модулятора МЛ-102А. Дополнительная низкочастотная модуляция ($\Omega/2\pi = 3$ Hz, $\Delta = 2.4$) создавалась с помощью зеркала, прикрепленного к мембране телефона. Исследовались две ориентации образца: в первом случае вектор записываемой решетки **K** и возбуждаемый фототок были параллельны нанопроволокам („продольная“ геометрия), во втором — эти направления были перпендикулярны („поперечная“ геометрия). Фототок, возникающий в образце, приводил к появлению напряжения на нагрузочном сопротивлении ($R_L = 1$ M Ω для „продольной“ и $R_L = 10$ M Ω для „поперечной“ ориентаций). Это напряжение усиливалось и измерялось lock-in нановольтметром Униран-232В или спектр-анализаторами СК4-56, СК4-58.

Селен обладает множеством интересных и полезных свойств, способствующих исследованию и производству полупроводниковых нанопроволок. Существует несколько аллотропных модификаций селена (аморфных и кристаллических). Тригональный *t*-Se является полупроводником *p*-типа с шириной запрещенной зоны 1.6 eV, соответствующей непрямым переходам. Он обладает сравнительно низкой температурой плавления ($\sim 217^\circ\text{C}$), высокой фотопроводимостью ($\sim 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), каталитической активностью в реакциях гидратации и окисления, ярко выраженными пьезоэлектрическими, термоэлектрическими и нелинейно-оптическими откликами. Синтез селеновых нанопроволок может осуществляться без шаблона или матрицы, что является следствием анизотропии данного материала: спиральные цепочки атомов селена в тригональной фазе сами являются естественным шаблоном, определяющим направление роста вдоль оси *c* [7–9,16–19]. Методы с использованием внешних матриц также разработаны к настоящему времени [20].

Хризотилловый асбест как химическое соединение имеет формулу $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и представляет собой упорядоченный массив плотноупакованных параллельных диэлектрических нанотрубок. Структура минерала описывается как слой частично гидратированного MgO, связанного с соответствующим слоем SiO_2 . Так как постоянные решетки монослоев MgO и SiO_2 отличаются, их двойной слой закручивается в очень тонкие трубки. При этом слой MgO оказывается внешним. Таким образом, волокна асбеста представляют собой трубки с внешним и внутренним диаметрами 20–40 и 2–10 nm [21,22] соответственно, что весьма удобно для приготовления нанопроволок.

Селен внедрялся в матрицу хризотилового асбеста из расплава под давлением [5]. Фотографии чистого асбеста и образца, заполненного селеном, показаны на рис. 2. На этом же рисунке показано изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, на котором видны отдельные волокна асбеста, разделенные ультразвуковым дроблением. На рис. 3 показан рентгеновский спектр исследовавшегося наноконкомпозита.

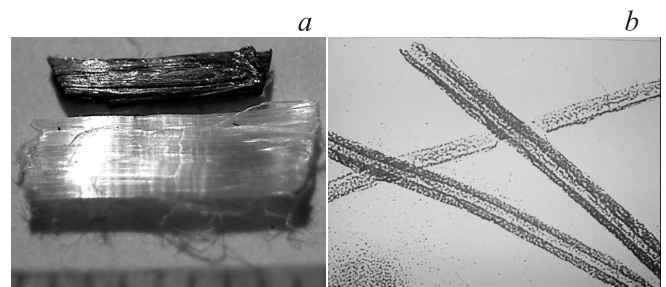


Рис. 2. *a*) Фотография образца асбеста, заполненного селеном (темный образец), и чистого асбеста (светлый образец). Ниже образца чистого асбеста расположена линейка с миллиметровыми делениями. *b*) Снимок отдельных нанотрубок хризотилового асбеста, полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

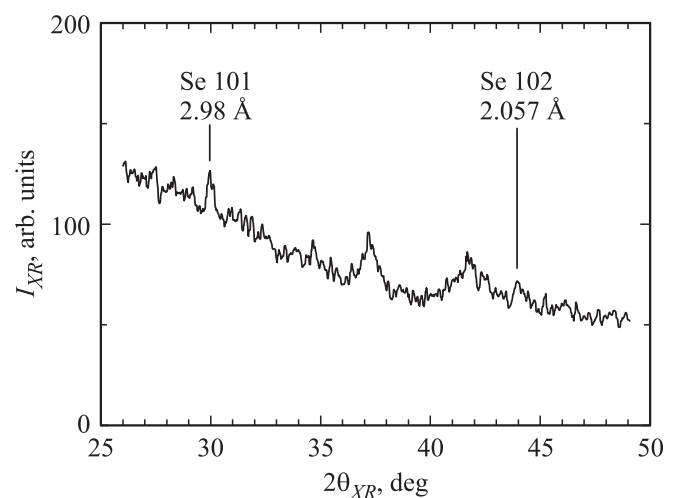


Рис. 3. Рентгеновский спектр исследуемого массива селеновых нанопроволок в матрице хризотилового асбеста.

Отмеченные слабые пики на этой диаграмме демонстрируют присутствие гексагональной фазы селена с постоянными решетками $a = 0.437 \text{ nm}$ и $c = 0.495 \text{ nm}$.

В работе изучены три образца. Образцы $S1$ и $S2$ были приготовлены для экспериментов в „продольной“ геометрии, а образец $S3$ — для „поперечной“. Размер образцов был порядка $10 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}$. На переднюю поверхность ($10 \times 1 \text{ mm}$) образцов $S1$ и $S2$ с помощью серебряной пасты были нанесены электроды ($1 \times 1 \text{ mm}$) на расстоянии 1 mm друг от друга. На образец $S3$ электроды ($2 \times 0.5 \text{ mm}$) наносились на боковую поверхность.

Большая часть экспериментов поставлена при комнатной температуре ($T = 16^\circ\text{C}$). В некоторых экспериментах температура образца изменялась с помощью термоэлектрического преобразователя.

3. Экспериментальные результаты

Первым результатом, который следует отметить, является сам факт присутствия эффекта нестационарной фотоэдс в новом классе фоточувствительных материалов — массиве квазиодномерных нанопроволок. Амплитуда сигнала, детектируемого в наших экспериментах, была порядка $0.1\text{--}10 \text{ pA}$, что заметно меньше аналогичной величины в модельных объектах — силенидах $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ti,Ge})\text{O}_{20}$, где она достигает 1 nA [13,20]. Тем не менее такой амплитуды вполне достаточно для уверенного детектирования сигнала с отношением сигнал–шум $1\text{--}10$.

Фаза сигнала показала, что дырочная компонента тока превалирует в процессе возбуждения фотоэдс. Здесь следует отметить, что наблюдалось нетривиальное поведение сигнала. В стандартном эксперименте без дополнительной низкочастотной фазовой модуляции амплитуда сигнала была очень нестабильной: ее отклонение от среднего значения достигало почти 100% . Эти отклонения довольно медленные: их характерный „период“ был около 10 min . Когда включалась дополнительная фазовая модуляция с частотой $\Omega/2\pi = 3 \text{ Hz}$ и амплитудой $\Delta > 1$, амплитуда сигнала возрастала примерно в 2 раза, и эта амплитуда оставалась постоянной в пределах $\pm 10\%$ в течение нескольких часов. Описываемая нестабильность сигнала, скорее всего, вызвана медленным дрейфом фазы света в интерферометре. Существуют по крайней мере два механизма, превращающих этот медленный дрейф фазы в отклонения амплитуды детектируемого сигнала. Первый механизм подразумевает присутствие контактной фотоэдс, величина которой может быть сравнима с величиной объемной фотоэдс [24]. Второй механизм связан с формированием двух взаимно компенсирующих решеток объемного заряда с разными временами релаксации. Поскольку включение дополнительной модуляции увеличивало и стабилизировало сигнал регулярно и при любых пространственных частотах, механизм с конкурирующими решетками представляется более вероятным (контактная фотоэдс может как уве-

личивать, так и уменьшать суммарный сигнал). Тем не менее мы установили амплитуду дополнительной модуляции так, чтобы исключить влияние обоих факторов ($\Omega/2\pi = 3 \text{ Hz}$, $\Delta = 2.4$).

Мы измерили передаточные характеристики сигнала нестационарной фотоэдс (рис. 4) в „продольной“ и „поперечной“ геометриях эксперимента, т.е. для случаев, когда направление вектора записываемой решетки (и направление тока) параллельно или перпендикулярно селеновым нанопроволокам. Сигнал демонстрирует довольно типичное поведение: присутствуют линейный рост амплитуды при низких частотах фазовой модуляции $\omega < \omega_1$, частотно-независимый участок при более высоких частотах $\omega_1 < \omega < \omega_2$ и спад на частотах $\omega > \omega_2$. Эти области разделены так называемыми частотами среза $\omega_1/2\pi$ ($0.42\text{--}12 \text{ kHz}$) и $\omega_2/2\pi$ ($32\text{--}210 \text{ kHz}$). Данные зависимости хорошо описываются выражением, полученным ранее для простейшей модели полупроводника

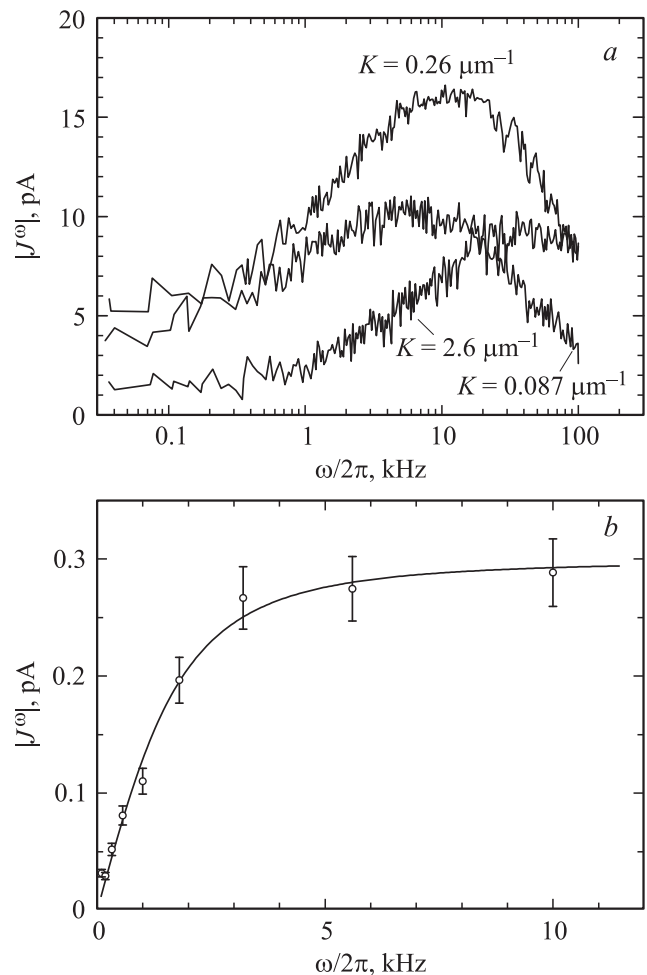


Рис. 4. Частотные передаточные характеристики нестационарной фотоэдс в исследуемом композите. Зависимости измерены в „продольной“ геометрии при $K = 0.087, 0.26, 2.6 \mu\text{m}^{-1}$ (a) и в „поперечной“ геометрии при $K = 0.58 \mu\text{m}^{-1}$ (b). Поляризация света перпендикулярна плоскости падения. Сплошной линией показана аппроксимация выражением (1).

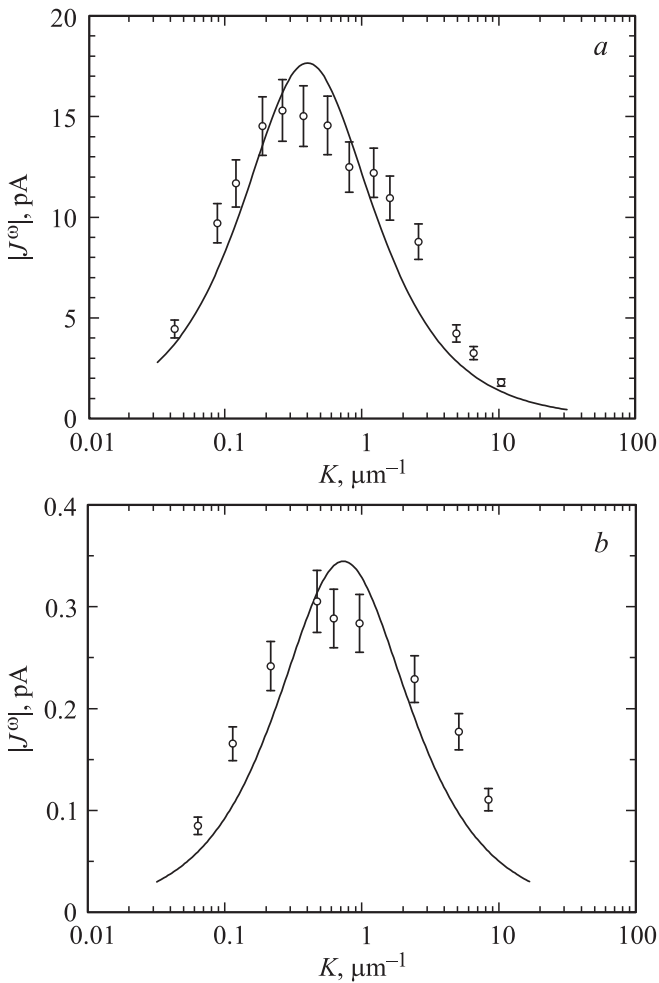


Рис. 5. Зависимости амплитуды нестационарной фотоэдс в максимуме частотной характеристики от пространственной частоты интерференционной картины. Зависимости измерены в „продольной“ (а) и „поперечной“ (b) геометриях. Поляризация света перпендикулярна плоскости падения. Сплошной линией показана аппроксимация выражением (2).

с одним типом частично компенсированных донорных центров [25],

$$J^{\omega} = J_m^{\omega} \frac{i\omega(\omega_2 - \omega_1)}{\omega_1\omega_2 - \omega^2 + i\omega(\omega_2 - \omega_1)}, \quad (1)$$

где J_m^{ω} — амплитуда фототока в максимуме частотной зависимости. Частоты среза ω_1 , ω_2 являются подгоночными параметрами при обработке экспериментальных данных; их значения, приведенные выше, получены из множества зависимостей, измеренных при различных K . Линейный рост на низких частотах является важным проявлением адаптивности процесса формирования объемного заряда в фотопроводящих материалах. В этой области частот сигнал мал вследствие того, что как решетка поля пространственного заряда, так и решетка свободных носителей (решетка фотопроводимости) отслеживают движения интерференционной картины. Пространственный сдвиг между решетками

поддерживается примерно равным $\pi/2$, что и приводит к малой величине сигнала. При более высоких частотах (частотно-независимый участок) решетка с большим временем релаксации становится практически неподвижной, периодические пространственные сдвиги решеток увеличиваются, и ток достигает максимума. На очень высоких частотах амплитуды колебаний обеих решеток и соответствующие относительные сдвиги становятся ничтожно малыми, ток уменьшается. Поведение образцов S1 и S2 было примерно одинаковым, за исключением температурных зависимостей.

Частотная зависимость, измеренная в „поперечной“ геометрии, выглядит аналогично. Спад сигнала не наблюдался из-за малости сигнала и соответствующих ограничений для частотного диапазона. Первая частота среза составила $\omega_1/2\pi = 2.1$ kHz, что примерно равно значению этого параметра в „продольной“ геометрии эксперимента (2.4 kHz).

Зависимость амплитуды сигнала от пространственной частоты интерференционной картины является еще одной характеристикой, обычно измеряемой в экспериментах с нестационарной фотоэдс (рис. 5). Поведение сигнала описывается следующим образом: увеличение сигнала в области малых K происходит вследствие роста амплитуды решетки поля пространственного заряда, пропорциональной так называемому диффузионному полю $E_d = Kk_B T/e$ [11]. Спад сигнала при больших K является следствием либо диффузионного „размывания“ решетки фотопроводимости, либо дебаевского экранирования стационарной решетки объемного заряда. Так как первая частота среза увеличивается с ростом пространственной частоты (показано далее), вторая из указанных причин подавления сигнала является доминирующей. Зависимости достаточно хорошо аппроксимируются выражением, известным из классической теории нестационарной фотоэдс [13],

$$J^{\omega}(K) \propto \frac{K}{1 + Q + K^2 L_S^2}. \quad (2)$$

Здесь Q — безразмерный параметр, характеризующий процесс рекомбинации (в общем случае $0 < Q < 1$, $Q = 0$ для линейной рекомбинации, $Q = 1$ для квадратичной рекомбинации) [26,27]. Фотопроводимость материала демонстрирует примерно корневую зависимость от интенсивности света, что характерно для квадратичной рекомбинации, и поэтому $Q \simeq 1$. Длина экранирования заряда была определена как подгоночный параметр для представленных зависимостей: $L_S = 3.6 \mu\text{m}$ для „продольной“ геометрии и $L_S = 1.9 \mu\text{m}$ для „поперечной“.

Зависимости частот среза от пространственной частоты представлены на рис. 6. Данные зависимости заметно отличаются от измеренных ранее в наших модельных объектах — кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ti})\text{O}_{20}$. В частности, зависимость $\omega_1(K)$ обычно представляет собой убывающую функцию. Выражения для частот среза в простейшей

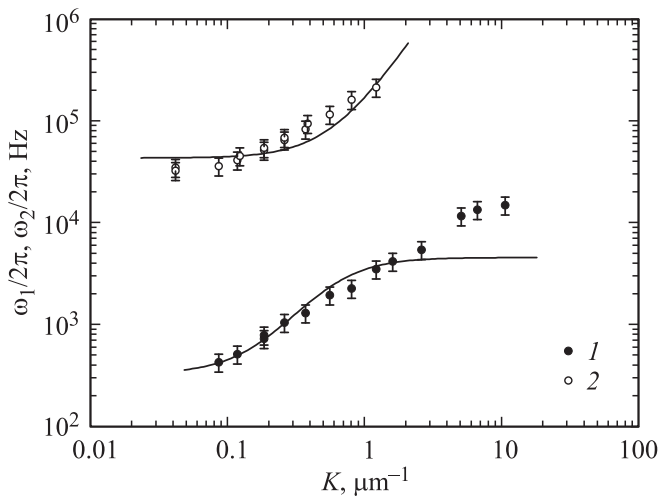


Рис. 6. Зависимости первой (1) и второй (2) частот среза от пространственной частоты. Образец S1, поляризация света перпендикулярна плоскости падения. Сплошными линиями показана аппроксимация выражениями (3) и (4).

одноуровневой модели полупроводника имеют следующий вид [25,26]:

$$\omega_1 = \frac{1 + Q + K^2 L_S^2}{\tau + \tau_M(1 + Q + K^2 L_d^2)}, \quad (3)$$

$$\omega_2 = \omega_1 + \frac{1}{\tau_M} + \frac{1 + Q + K^2 L_d^2}{\tau}. \quad (4)$$

Зависимость $\omega_1(K)$ может иметь возрастающий участок, если не пренебрегать эффектом экранирования заряда: $L_S^2 > L_d^2 \tau_M / (\tau + \tau_M)$. Аппроксимация экспериментальных зависимостей позволила оценить следующие параметры: $\tau = 0.96 \text{ ms}$, $\tau_M = 3.7 \mu\text{s}$, $L_d = 27 \mu\text{m}$, $L_S = 8.9 \mu\text{m}$. Как следует из рис. 6, наблюдается лишь качественное соответствие экспериментальных и теоретических зависимостей, в области высоких пространственных частот они заметно расходятся.

Измерив время максвелловской релаксации $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma_0$, можно легко оценить среднюю проводимость σ_0 материала. Так как внешний диаметр асбестовых нанотрубок намного превосходит внутренний, диэлектрическая проницаемость композита примерно равна диэлектрической проницаемости матрицы [5]. Хризотилловый асбест демонстрирует сильную зависимость этого параметра от частоты и предварительного прогрева: $\epsilon = 4-800$ [28]. Мы выбрали $\epsilon \simeq 11$, что соответствует предварительно прогретому образцу (селен вводился из расплава) и $\omega/2\pi \sim 10 \text{ kHz}$. С учетом отмеченного выше была получена оценка фотопроводимости образца: $\sigma_0 \simeq 2.6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Анизотропия композита проявляется не только в разнице амплитуд фототока, текущего вдоль и поперек селеновых нанопроволок (рис. 4), но и в эксперименте с поляризационной зависимостью (рис. 7). Большие амплитуды сигнала наблюдаются в том случае, когда

свет поляризован перпендикулярно нанопроволокам. Зависимость анизотропии подвижности носителей заряда не проявляется в данном эксперименте, так как ток неизменно течет вдоль нанопроволок. Таким образом, разница в амплитуде сигнала связана с анизотропией фотовозбуждения, которая в свою очередь определяется ориентацией кристаллитов селена в матрице асбеста.

Выше было упомянуто о нетривиальном поведении сигнала в присутствии дополнительной низкочастотной модуляции. Зависимости величины сигнала нестационарной фотоэкс от амплитуды дополнительной модуляции

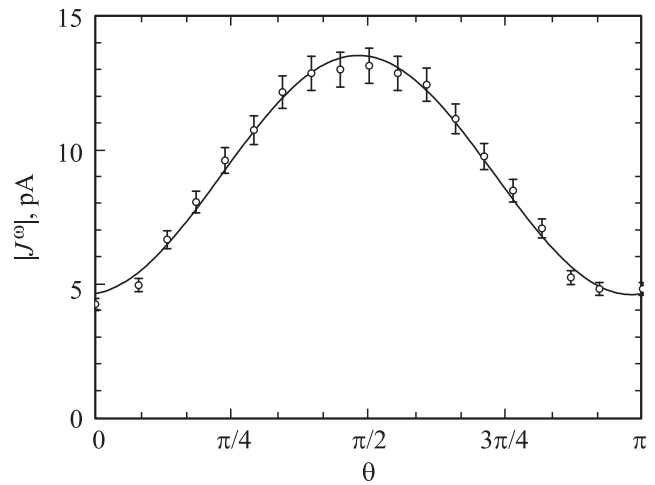


Рис. 7. Зависимость амплитуды нестационарной фотоэкс от угла плоскости поляризации света. Угол $\theta = 0$ соответствует случаю, когда свет поляризован в плоскости падения света (поляризация параллельна волокнам асбеста). „Продольная“ геометрия эксперимента (образец S1), $K = 0.20 \mu\text{m}^{-1}$, $\omega/2\pi = 35 \text{ kHz}$.

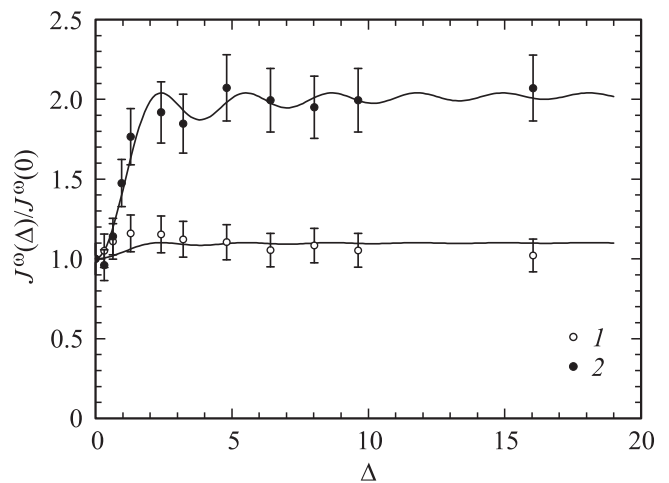


Рис. 8. Зависимости амплитуды нестационарной фотоэкс от амплитуды дополнительной низкочастотной фазовой модуляции Δ ($\Omega/2\pi = 3 \text{ Hz}$). „Продольная“ геометрия эксперимента (образец S1), плоскость поляризации света перпендикулярна плоскости падения. $K = 0.099 \mu\text{m}^{-1}$, $\omega/2\pi = 9.0 \text{ kHz}$ (1); $K = 12 \mu\text{m}^{-1}$, $\omega/2\pi = 59 \text{ kHz}$ (2).

представлены на рис. 8. Рост амплитуды сигнала на этой зависимости оказался весьма неожиданным. Существующая теория эффекта [29] предсказывает спад сигнала как $(1 + \Omega\Delta/\omega_1)^{-0.5}$. В начале этого раздела отмечалось, что подобное поведение может быть обусловлено записью двух взаимно компенсирующих решеток объемного заряда. Конкуренция зарядовых решеток в полупроводнике может возникнуть по двум причинам: из-за присутствия мелких ловушек или биполярной проводимости. Анализ для модели с мелкими ловушками представлен в следующем разделе. В данном случае зарядовые решетки противоположного знака формируются на глубоких центрах и мелких ловушках. Сплошные линии на рис. 8 показывают аппроксимацию выражением (31) с подгоночным параметром $\beta T = 0.91$ для $K = 0.099 \mu\text{m}^{-1}$, $\omega/2\pi = 9.0 \text{ kHz}$ и $\beta T = 0.49$ для $K = 12 \mu\text{m}^{-1}$, $\omega/2\pi = 59 \text{ kHz}$. Рассмотрение эффекта для полупроводника с биполярной проводимостью оказалось неудачным: подобная зависимость не была получена (по крайней мере, для простейшей модели).

Релаксация амплитуды сигнала после выключения дополнительной модуляции происходит в течение довольно длительного промежутка времени (рис. 9). Мы аппроксимировали эту зависимость экспоненциальным спадом, постоянная времени оказалась равна $\tau_{\text{ам}} = 35 \text{ s}$.

В исследуемом композите была также обнаружена температурная зависимость нестационарной фотоэдс (рис. 10). Два образца, приготовленные для измерений в „продольной“ геометрии, продемонстрировали различное поведение в области комнатных температур. Сигнал нестационарной фотоэдс в образце S1 линейно растет с температурой. Линейная температурная зависимость предсказывается теорией эффекта, в которой амплитуда сигнала пропорциональна диффузионному

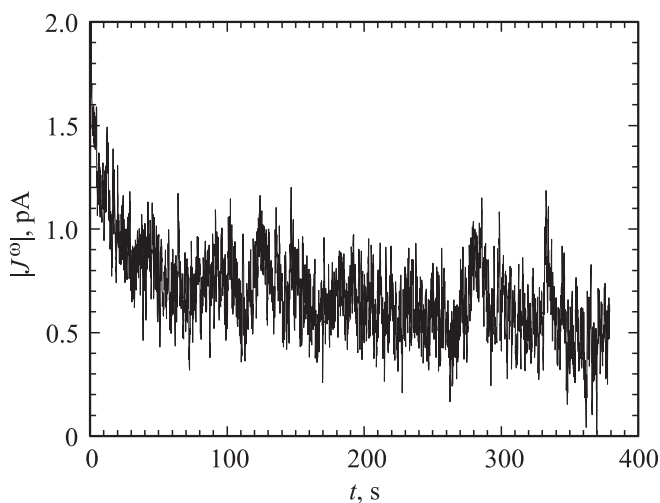


Рис. 9. Эволюция амплитуды сигнала нестационарной фотоэдс после выключения дополнительной модуляции ($\Omega/2\pi = 3 \text{ Hz}$, $\Delta = 16$). „Продольная“ геометрия эксперимента (образец S1), плоскость поляризации света перпендикулярна плоскости падения, $K = 12 \mu\text{m}^{-1}$, $\omega/2\pi = 59 \text{ kHz}$, время интегрирования $\tau_{\text{инт}} = 0.3 \text{ s}$.

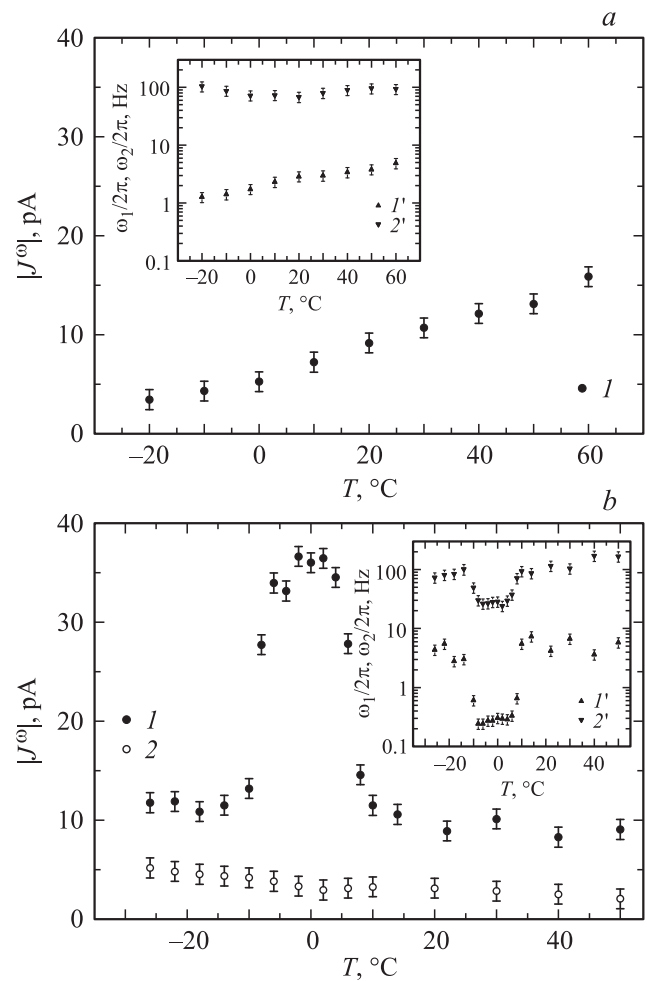


Рис. 10. Температурные зависимости амплитуды нестационарной фотоэдс, измеренные в образце S1 (a) при $K = 0.36 \mu\text{m}^{-1}$ и в образце S2 (b) при $K = 0.11 \mu\text{m}^{-1}$ (1) и $K = 7.2 \mu\text{m}^{-1}$ (2). На вставках показаны температурные зависимости первой (1') и второй (2') частот среза. „Продольная“ геометрия эксперимента, плоскость поляризации света перпендикулярна плоскости падения.

полю $E_d = Kk_B T/e$. Следует отметить, что, будучи экстраполированной в область низких температур, зависимость пересекает ось абсцисс в точке $T = -38^\circ\text{C}$ (235 K), а не в точке $T = 0 \text{ K}$, как предсказывает теория. Эта разница может объясняться температурной зависимостью параметров материала (например, проводимости). Температурная зависимость частот среза подтверждает это предположение. В связи с этим наблюдаемый линейный рост сигнала в исследованной области должен рассматриваться как линейное приближение более сложной температурной зависимости.

Необычная температурная зависимость эффекта нестационарной фотоэдс была обнаружена в образце S2. Присутствует ярко выраженный пик на температурной зависимости амплитуды сигнала и провалы на зависимостях частот среза, измеренных при малых K . Эти особенности появляются при $T \simeq 0^\circ\text{C}$. В данном случае

наверяд ли можно объяснить такое поведение температурной зависимостью параметров материала: такое предположение потребовало бы одновременного роста фотопроводимости σ_0 , времени максвелловской релаксации τ_M и времени релаксации фотопроводимости τ , однако должно выполняться соотношение $\tau_M \propto \sigma_0^{-1}$. Более реалистичным предположением можно считать возникновение постоянного электрического поля при приближении температуры к 0°C . Из существующей теории нестационарной фотоэдс [25] известно, что в присутствии внешнего электрического поля амплитуда фототока увеличивается, а максимум на частотной характеристике сдвигается в область низких частот. Нами были проведены измерения постоянного электрического тока, возникающего в образцах, в присутствии освещения и без него. Температурные зависимости этого постоянного тока продемонстрировали пик в области 0°C в обоих образцах $S1$ и $S2$. Пик в образце $S1$ имел величину 10 pA , в образце $S2$ он достигал 200 pA . Следует отметить, что этот ток практически не зависел от освещения образцов, а следовательно, он является скорее пирозлектрическим, чем фотогальваническим. Природа такого пирозлектричества неизвестна, но, по всей видимости, оно связано с кристаллизацией воды в порах асбеста, не заполненных селеном.

4. Анализ зависимости $J^\omega(\Delta)$

Исследуемый композит относится к классу некристаллических материалов. Тем не менее большая часть полученных экспериментальных данных хорошо описывается в рамках теории, развитой для объемных трехмерных кристаллов. Зависимость амплитуды сигнала от амплитуды дополнительной модуляции оказалась единственным результатом, противоречащим теоретическому подходу, использующему простейшую модель полупроводника с одним типом частично компенсированных донорных центров [24,29]. Уже упоминалось выше, что такое необычное поведение нестационарной фотоэдс может быть связано со взаимной компенсацией решеток объемного заряда, характеризующихся разными временами релаксации. Компенсация решеток типична для двухуровневой модели полупроводника [30]. В настоящее время влияние дополнительной модуляции на эффект нестационарной фотоэдс не имеет теоретического описания для двухуровневой модели. В этом разделе мы представим необходимый анализ эффекта. Для простоты будем считать материал изотропным объемным кристаллом.

Предположим, что кристалл освещается интерференционной картиной, сформированной двумя плоскими волнами, одна из которых промодулирована по фазе:

$$I(x, t) = I_0 \{1 + m \cos[Kx + \varphi(t)]\}, \quad (5)$$

$$\varphi(t) = \delta \cos(\omega t) + \Delta \cos(\Omega t). \quad (6)$$

Здесь I_0 , m и K — средняя интенсивность света, контраст и пространственная частота интерференционной

картины, δ и ω — амплитуда и частота основной фазовой модуляции, а Δ и Ω — амплитуда и частота дополнительной фазовой модуляции. Под действием света происходит возбуждение электронов с донорных центров в зону проводимости. Кроме того, возможно термическое возбуждение электронов с мелких ловушек. Оптическим возбуждением с мелких ловушек пренебрегаем. Электроны зоны проводимости мигрируют за счет диффузии и дрейфа в электрическом поле и затем захватываются донорными центрами и мелкими ловушками. Эволюция концентрации пустых доноров N и заполненных мелких ловушек M определяется следующими уравнениями баланса:

$$\partial N / \partial t = S_D I (N_D - N_A - N) - \gamma_D n (N_A + N), \quad (7)$$

$$\partial M / \partial t = -\beta M + \gamma_T n (M_T - M), \quad (8)$$

где n — концентрация электронов в зоне проводимости, N_D — полная концентрация глубоких донорных центров, N_A — темновая концентрация пустых донорных центров (концентрация компенсирующих акцепторных центров), M_T — полная концентрация мелких ловушек, S_D — сечение ионизации глубоких доноров, β — скорость термического возбуждения электронов с мелких ловушек, γ_D и γ_T — коэффициенты рекомбинации для глубоких доноров и мелких ловушек. Движение электронов перераспределяет пространственный заряд в соответствии с уравнением непрерывности, уравнением Пуассона и выражением для плотности тока электронов j_e

$$\partial [e(N - M - n)] / \partial t + \partial j_e / \partial x = 0, \quad (9)$$

$$\epsilon \epsilon_0 \partial E / \partial x = e(N - M - n), \quad (10)$$

$$j_e = e \mu n E + e D \partial n / \partial x, \quad (11)$$

где E — напряженность электрического поля, μ и D — подвижность и коэффициент диффузии электронов, ϵ — диэлектрическая проницаемость материала, ϵ_0 — электрическая постоянная, e — элементарный заряд.

Полный ток, усредненный по межэлектродному промежутку L , содержит дрейфовую составляющую и ток смещения. Сигнал нестационарной фотоэдс определяется дрейфовой компонентой [13]

$$j(t) = \frac{1}{L} \int_0^L e \mu n(x, t) E(x, t) dx. \quad (12)$$

Распределения $n(x, t)$ и $E(x, t)$ находятся из системы уравнений (5)–(11). Процедура их расчета значительно упрощается при малом контрасте интерференционной картины: $m \ll 1$. В этом случае мы можем искать решение системы уравнений, представляя $n(x, t)$ и $E(x, t)$ в виде комбинации синусоидальных решеток:

$$n(x, t) = n_0 + n_+(t) \exp(iKx) + n_-(t) \exp(-iKx), \quad (13)$$

$$E(x, t) = E_+(t) \exp(iKx) + E_-(t) \exp(-iKx). \quad (14)$$

Предположим также, что амплитуда основной фазовой модуляции мала: $\delta \ll 1$, и поэтому комплексные амплитуды n_+ , n_- , E_+ , E_- могут быть представлены в следующем виде:

$$n_+(t) = \sum_{p=-1}^1 \sum_{q=-\infty}^{\infty} n_{+pq} \exp[i(p\omega + q\Omega)t]. \quad (15)$$

С учетом введенных обозначений комплексная амплитуда нестационарного фототока с частотой ω может быть записана следующим образом:

$$j^\omega = 2e\mu \sum_{q=-\infty}^{\infty} (n_{+1q}E_{-0-q} + n_{-0-q}E_{+1q} + n_{-1q}E_{+0-q} + n_{+0-q}E_{-1q}). \quad (16)$$

После подстановки (13)–(16) в систему уравнений (5)–(11), линеаризации и некоторых рутинных вычислений получаем достаточно общее выражение для амплитуды сигнала нестационарной фотоэдс

$$j^\omega = \frac{m^2\delta}{2} \sigma_0 E_d \sum_{q=-\infty}^{\infty} J_q^2(\Delta) \frac{A(\omega, q\Omega)}{B(-q\Omega)B(\omega + q\Omega)}, \quad (17)$$

где

$$A(\omega, q\Omega) = -\tau_M \tau_T^2 [iq\Omega(\omega^2 + 3\omega q\Omega + 2q^2\Omega^2) + i(\omega + 2q\Omega)(\beta + \tau_{TI}^{-1})(i\omega + \beta + \tau_{TI}^{-1})], \quad (18)$$

$$B(\omega) = -i\omega^3 \tau_M \tau_D \tau_T - \omega^2 [\tau_M \tau_D \tau_T (S_D I_0 + \tau_{DI}^{-1} + \beta + \tau_{TI}^{-1}) + \tau_M (\tau_D + \tau_T) + \tau_D \tau_T (1 + K^2 L_M^2)] + i\omega [\tau_D + \tau_T + \tau_D (S_D I_0 + \tau_{DI}^{-1}) (\tau_T + \tau_M (1 + K^2 L_T^2)) + \tau_T (\beta + \tau_{TI}^{-1}) (\tau_D + \tau_M (1 + K^2 L_D^2)) + \tau_M \tau_D \tau_T (S_D I_0 + \tau_{DI}^{-1}) (\beta + \tau_{TI}^{-1}) + \tau_D (S_D I_0 + \tau_{DI}^{-1}) + \tau_T (\beta + \tau_{TI}^{-1}) + \tau_D \tau_T (S_D I_0 + \tau_{DI}^{-1}) (\beta + \tau_{TI}^{-1}) (1 + K^2 L_M^2)], \quad (19)$$

$E_d = Kk_B T_s / e$ — диффузионное поле, k_B — постоянная Больцмана, T_s — температура образца, $L_D = \sqrt{D\tau_D}$, $L_T = \sqrt{D\tau_T}$ и $L_M = \sqrt{D\tau_M}$ — диффузионные длины электронов, соответствующие характерным временам τ_D , τ_T и τ_M соответственно [27], $J_q(\Delta)$ — функция Бесселя первого рода q -го порядка.

Выражения (17)–(19), очевидно, слишком сложны для дальнейшего анализа, поэтому упростим их с учетом следующих допущений. Предположим, что интенсивность света не слишком велика, так что глубокие доноры остаются почти полностью заполненными

$$N_D \gg N_A + N_0. \quad (20)$$

Мелкие ловушки, напротив, остаются практически пустыми

$$M_0 \ll M_T. \quad (21)$$

Невысокая освещенность также не позволяет создать высокую концентрацию электронов в зоне проводимости

$$n_0 \ll N_0, M_0. \quad (22)$$

Еще один набор условий касается соотношений между характерными временами и частотами фазовой модуляции. Во-первых, предположим, что частота основной фазовой модуляции — величина порядка τ_M^{-1} , тогда как частота дополнительной фазовой модуляции намного ниже: она выбирается в соответствии с характерным временем процесса медленной релаксации носителей на мелких ловушках. При этом выполняются следующие соотношения:

$$\omega \gg \Omega\Delta, \quad (23)$$

$$\omega \gg \beta, \quad (24)$$

$$\tau_M \ll \beta^{-1}. \quad (25)$$

Во-вторых, предположим, что время максвелловской релаксации много меньше времени жизни ионизованных доноров [27], что весьма характерно для высокоомных материалов

$$\tau_M \ll \tau_{DI}. \quad (26)$$

Наконец, предположим, что пространственная частота интерференционной картины не слишком велика:

$$K^2 L_M^2 \ll M_0 / n_0. \quad (27)$$

Если условия (20)–(27) выполнены, выражение для комплексной амплитуды сигнала нестационарной фотоэдс упрощается к виду, напоминающему выражение из простейшей теории эффекта,

$$j^\omega = \frac{-i\omega \tau_M m^2 \delta \sigma_0 E_d / 2}{1 - \omega^2 \tau \tau_M + i\omega [\tau + \tau_M (1 + K^2 L_d^2)]} \times \frac{N(\Delta, \Omega)}{(1 + \tau_D / \tau_T)(1 + \tau_D / \beta \tau_T \tau_{DI})}, \quad (28)$$

где $\tau = (\tau_D^{-1} + \tau_T^{-1})^{-1}$ и $L_d = \sqrt{D\tau}$ — время жизни и диффузионная длина электронов, соответственно. Величина

$$N(\Delta, \Omega) = J_0^2(\Delta) + 2 \sum_{q=1}^{\Delta_m} J_q^2(\Delta) \frac{1 + (q\Omega)^2 \beta^{-1} T}{1 + (q\Omega T)^2} \quad (29)$$

— нормированная амплитуда нестационарной фотоэдс; $N = j^\omega(\Delta) / j^\omega(0)$ — основная цель этого анализа. Здесь также введено обозначение для характерного времени

$$T = \frac{\tau_D + \tau_T}{\tau_D \tau_{DI}^{-1} + \beta \tau_T}. \quad (30)$$

Верхний предел суммирования Δ_m выбирается равным ближайшему целому числу, большему, чем величина Δ .

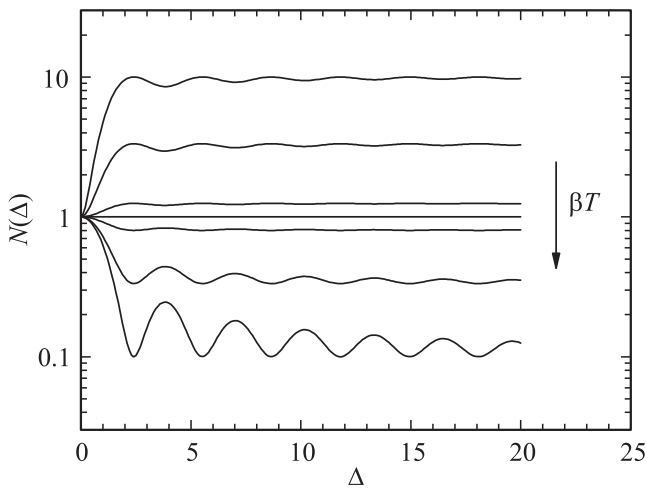


Рис. 11. Зависимости нормированной амплитуды нестационарной фотоэдс N от амплитуды дополнительной низкочастотной фазовой модуляции Δ . Зависимости рассчитаны в соответствии с выражением (31) для $\beta T = 0.1, 0.3, 0.8, 1.0, 1.25, 3.0, 10$.

Функция $N(\Delta, \Omega)$ вещественная и может быть как растущей, так и спадающей в зависимости от соотношения между параметрами материала β, T и частотой Ω . Следует заметить, что характерное время T достаточно велико: знаменатель в выражении (30) может быть переписан как $n_0/(N_A + N_0) + n_0/M_0$, и в соответствии с (22) $T \gg \tau_D + \tau_T$. Таким образом, частота дополнительной фазовой модуляции Ω , оставаясь малой в смысле (23), может быть выбрана так, чтобы выполнялись условия $(\Omega T)^2 \gg 1$ и $\Omega^2 \beta^{-1} T \gg 1$. В этом случае выражение для нормированной амплитуды N упрощается далее

$$N(\Delta) = J_0^2(\Delta) + \frac{2}{\beta T} \sum_{q=1}^{\Delta_m} J_q^2(\Delta).$$

Данная функция имеет единственный аргумент — амплитуду дополнительной фазовой модуляции Δ — и содержит единственный параметр — произведение βT . Зависимость $N(\Delta)$, рассчитанная для различных значений параметра βT , представлена на рис. 11. Зависимость является растущей при $\beta T < 1$ и спадающей при $\beta T > 1$. Рост (спад) сигнала в области малых Δ примерно квадратичный: $N \propto \Delta^2$. Уровень насыщения достигается при $\Delta \simeq 2$ и равен $(\beta T)^{-1}$.

Сравнение экспериментальной зависимости (рис. 8) и зависимости, рассчитанной в данном разделе (рис. 11), свидетельствует в пользу качественного соответствия экспериментальных данных и результатов анализа. Наблюдаемый рост амплитуды сигнала нестационарной фотоэдс в присутствии дополнительной низкочастотной фазовой модуляции действительно может быть обусловлен присутствием мелких ловушек в полупроводниковом материале.

5. Заключение

В работе исследован эффект нестационарной фотоэдс в новом композитном материале — наноструктурированном селене в матрице хризотилового асбеста. Средняя удельная фотопроводимость материала оценена из зависимостей амплитуды сигнала от частоты фазовой модуляции. Зависимости сигнала от пространственной частоты позволили оценить диффузионную длину носителей заряда и дебаевскую длину экранирования. Поляризационные зависимости выявили анизотропию фотовозбуждения носителей, а температурная зависимость указала на присутствие воды в пористой матрице. Обнаружено увеличение амплитуды сигнала в присутствии дополнительной низкочастотной фазовой модуляции. Для объяснения данной особенности выполнен теоретический анализ эффекта для модели полупроводника с мелкими ловушками.

Полученные результаты продемонстрировали широкие возможности нестационарной фотоэдс как метода исследования наноструктурированных материалов. Множество фотоэлектрических параметров определено с использованием одной экспериментальной установки. Технологическая проблема создания омических контактов к широкозонным полупроводникам, в особенности наноразмерным, не столь актуальна при использовании данной методики измерений, так как эффект нестационарной фотоэдс основан на возбуждении переменного тока. Разработанный теоретический подход может применяться при анализе эффекта и в других высокоомных полупроводниках (объемных кристаллах и композитах), в которых перенос заряда происходит в условиях захвата на мелкие ловушки.

Список литературы

- [1] W. Lu, C.M. Lieber. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R387 (2006).
- [2] K.K. Likharev. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **3**, 203 (2008).
- [3] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C.M. Lieber. *Materials Today* **9**, 18 (2006).
- [4] P.J. Pauzauskis, P. Yang. *Materials Today* **9**, 36 (2006).
- [5] Y. Kumzerov, S. Vakhrushev. In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. V. 7 / Ed. H.S. Nalva. American Scientific Publ., Los Angeles (2004). P. 811.
- [6] M. Bryushinin, V. Golubev, Yu. Kumzerov, D. Kurdyukov, I. Sokolov. *Physica B* **404**, 1251 (2009).
- [7] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, Y. Xia. *Adv. Funct. Mater.* **12**, 219 (2002).
- [8] L. Cheng, M. Shao, D. Chen, X. Wei, F. Wang, J. Hua. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **19**, 1209 (2008).
- [9] D. Qin, H. Tao, Y. Zhao, L. Lan, K. Chan, Y. Cao. *Nanotechnology* **19**, 355 201 (2008).
- [10] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*. Физматгиз, М. (1963). 496 с.
- [11] М.П. Петров, С.И. Степанов, А.В. Хоменко. *Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике*. Наука, СПб (1992). 320 с.
- [12] С.И. Степанов, Г.С. Трофимов. *ФТТ* **28**, 2785 (1986).

- [13] M.P. Petrov, I.A. Sokolov, S.I. Stepanov, G.S. Trofimov. *J. Appl. Phys.* **68**, 2216 (1990).
- [14] I.A. Sokolov, M.A. Bryushinin, S.V. Ordin, V.V. Kulikov, A.A. Petrov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 1063 (2006).
- [15] T.O. dos Santos, J. Frejlich, K. Shcherbin. *Appl. Phys. B* **99**, 701 (2010).
- [16] S. Xiong, B. Xi, W. Wang, C. Wang, L. Fei, H. Zhou, Y. Qian. *Cryst. Growth Design* **6**, 1711 (2006).
- [17] Q. Lu, F. Gao, S. Komarneni. *Chem. Mater.* **18**, 159 (2006).
- [18] X. Cao, Y. Xie, S. Zhang, F. Li. *Adv. Mater.* **16**, 649 (2004).
- [19] B. Gates, B. Mayers, A. Grossman, Y. Xia. *Adv. Mater.* **14**, 1749 (2002).
- [20] V.N. Bogomolov, S.V. Kholodkevich, S.G. Romanov, L.S. Agroskin. *Solid State Commun.* **47**, 181 (1983).
- [21] W.L. Bragg, G.F. Claringbull. *Crystal structures of minerals*. G. Bell and Sons, London (1965). 409 p.
- [22] Н.Д. Соколов. Введение в асбестоведение. Недра, М. (1971). 280 с.
- [23] М.А. Брюшинин, И.А. Соколов. Письма в ЖТФ **25**, 9, 63 (1999).
- [24] М.А. Брюшинин, В.В. Куликов, И.А. Соколов. ЖТФ **72**, 10, 79 (2002).
- [25] I.A. Sokolov, S.I. Stepanov. *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1483 (1993).
- [26] I.A. Sokolov, S.I. Stepanov. *Optik* **93**, 175 (1993).
- [27] M.A. Bryushinin, I.A. Sokolov. *Phys. Rev. B* **62**, 7186 (2000).
- [28] A.K. Datta, S. Bhattacharjee. *J. Mater. Sci.* **21**, 1041 (1986).
- [29] И.А. Соколов, С.И. Степанов, Г.С. Трофимов. ЖТФ **59**, 10, 126 (1989).
- [30] P. Tayebati, D. Mahgerefteh. *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 1053 (1991).