

Влияние структурных особенностей поликристаллических пленок полупроводников на формирование эффекта аномального фотонапряжения. II. Сравнение с экспериментом

© Ш.Б. Атакулов, С.М. Зайнолобидинова, Г.А. Набиев*[¶], О.А. Тухтаматов

Ферганский государственный университет,
150100 Фергана, Узбекистан

* Ферганский политехнический институт,
150107 Фергана, Узбекистан

(Получена 6 июля 2011 г. Принята к печати 11 июля 2011 г.)

Для трех групп поликристаллических пленок полупроводников проведено экспериментальное исследование влияния угла падения света относительно плоскости подложки на амплитуду и знак эффекта аномального фотонапряжения. В соответствии с теорией, развитой ранее, исследованы пленки, в которых имелась возможность обеспечения на границах кристаллитов истоющего изгиба зон, инверсионного изгиба зон с сохранением надбарьерного механизма токопереноса и инверсионного изгиба зон с механизмом токопереноса вдоль инверсионных каналов. Все три типа границ кристаллитов обнаруживаются в пленках n -PbTe. Экспериментально установлено, что для первого и третьего типов границ наблюдается инверсия знака аномального фотонапряжения, для второго типа инверсии нет. К первому типу пленок относятся пленки Si, где возможен только истоющий изгиб зон, там наблюдается инверсия знака аномального фотонапряжения. Установлено полное соответствие теории и эксперимента.

1. Введение

В рамках представлений, развитых в первой части нашей работы [1], найден однозначный ответ на вопрос, каков механизм возникновения эффекта аномального фотонапряжения (АФН) в поликристаллах полупроводников. Считалось, что эффект возникает либо за счет вентильного фотоэффекта, либо за счет фотодиффузионной генерации эдс (эффект Дембера), или оба эффекта могут иметь место одновременно [2–8]. Оказалось, что механизм — фотодиффузионный, но по своей природе не является классическим эффектом Дембера. Эффект возникает не из-за различия коэффициентов диффузии носителей разных знаков, а просто за счет градиента концентрации фотоносителей одного знака (классическая диффузия), причем именно структура пленок вызывает такую диффузию. Это или геометрическая неоднородность из-за несимметричного относительно границ кристаллитов (ГК) освещения образцов, или искусственно вводимый при угловом осаждении градиент толщины.

Существенную роль в возникновении эффекта АФН играет коллективность потенциальных барьеров на границах кристаллитов. Для наблюдения эффекта необходимы как минимум два однотипных несимметрических относительно ГК барьера. Асимметрия возникает либо за счет освещения под углом к плоскости ГК, либо достигается технологией косоного напыления [1]. Генерируемые на одном из барьеров фотоносители (основные или неосновные) за счет диффузии „оттекают“ к другому, вследствие чего между барьерами и возникает фотоэдс.

Относительно экспериментального наблюдения эффекта можно отметить два факта: 1) чтобы наблюдать

эффект бывает достаточно задать объекту поликристаллическую и освещать его под углом к плоскости ГК; 2) если в пленках, полученных при нормальном падении молекулярного пучка, эффект не наблюдается, необходимо применить технологию косоного напыления, чтобы пленки имели градиент толщины. Оказывается, что наблюдение той или иной особенности эффекта зависит от того, какой потенциальный барьер, связанный с поверхностными состояниями (ПС), возникает на ГК [1].

Если изгиб зон вблизи ГК истоющий, освещение пленки под углом к ГК вызывает эффект. При инверсионном изгибе зон, но надбарьерном механизме токопереноса необходимо создать добавочное условие для оттока фотоносителей от одного барьера к другому. Эту роль выполняет разнотолщинность пленки по длине, достигаемая с помощью технологии косоного напыления. Если амплитуда инверсионного изгиба зон такова, что токоперенос в пленке осуществляется по инверсионным каналам вдоль ГК, вновь имеет место первая ситуация.

Анализ существующих на сегодняшний день многочисленных экспериментальных результатов выявил следующее. Из совокупности экспериментальных данных исследователи порой выбирали лишь те, которые соответствовали их взгляду на природу эффекта, другие результаты игнорировались. Кроме того, большинство исследователей в качестве искомого результата выбирали достижение максимально возможной амплитуды эффекта, что не всегда позволяло сформировать критический взгляд на природу явления.

Например, авторы работ [3,4] не ставили под сомнение факт отсутствия инверсии знака АФН в пленках CdTe при изменении угла освещения, хотя имеются эксперименты, в которых такая инверсия наблюдалась [4]. Здесь необходимо отметить следующее: именно

[¶] E-mail: gulamnabi@mail.ru

Э.И. Адирович выразил мнение, что решающим критерием (*experimentum crucis*), позволяющим определить природу процессов, приводящих к возникновению эффекта АФН, может служить вид зависимости фотонапряжения V_{APV} от угла падения света на пленку [5]. В самом деле, вольт-амперные, люкс-вольтовые или температурные характеристики пленок находят легкое объяснение в рамках любой барьерной модели [2,3,6–8], а зависимость V_{APV} от угла падения света вносила основную сумятицу в понимание эффекта.

Именно эксперименты, связанные с исследованием зависимости V_{APV} от угла падения света (относительно плоскости ГК), и стали предметом настоящего исследования, целью которого является апробация качественной теории [1].

Отправным моментом для экспериментов служил следующий тезис. Если энергия ПС на ГК конкретной пленки позволяет возникновение истощающего изгиба зон, который при увеличении концентрации ПС постепенно переходит в инверсионный, можно наблюдать весь спектр особенностей эффекта АФН, описанных в [1].

2. Эксперимент

Халькогениды свинца являются весьма удобными объектами для проверки предложенного тезиса и основополагающих моментов теории [1]. Термическая обработка пленок PbS, PbSe, PbTe в кислородосодержащей среде постепенно переводит их проводимость из *n*-типа в *p*-тип именно за счет диффузии кислорода по ГК с образованием на них ПС акцепторной природы с энергией около $E_v + 0.08$ эВ вблизи потолка валентной зоны E_v [9–11].

В качестве объекта исследования были выбраны пленки *n*-PbTe с концентрацией электронов $\sim 10^{18}$ см⁻³. Напыление проводилось перпендикулярно плоскости подложки. Такие пленки фоточувствительны [12,13]. Измерения проводились в вакууме без извлечения образцов в атмосферу. Техника экспериментов описана в [9,14–16]. После напыления непосредственно в технологической камере пленки попеременно освещались с двух сторон. Источники света располагались под углом 45° к плоскости ГК. Смена направления освещения приводила к инверсии знака V_{APV} . Свеженанесенные пленки имели $V_{APV} \approx 20$ –30 мВ. Обработка кислородом проводилась напуском атмосферного воздуха в технологическую камеру. В процессе обработки пленки нагревались до 200°C. Обработка приводила к увеличению амплитуды эффекта до 0.5–1.0 В, после чего наблюдалось уменьшение V_{APV} вплоть до полного исчезновения. Тип проводимости (*n*-тип) сохранялся до исчезновения эффекта АФН. Дальнейшая обработка приводила к смене типа проводимости, при этом после перехода проводимости в *p*-тип эффект вновь проявлялся с противоположной полярностью, а в угловой зависимости V_{APV} вновь наблюдалась инверсия знака.

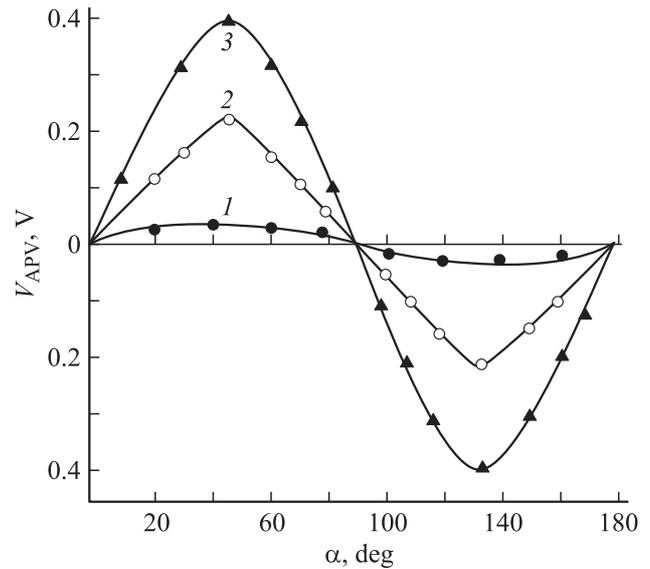


Рис. 1. Угловое распределение фотонапряжения $V_{APV}(\alpha)$ в пленках Si, полученных при перпендикулярном к плоскости подложки падении молекулярного пучка. 1 — свеженанесенная пленка; 2, 3 — после термообработки на воздухе при 200 и 300°C соответственно.

В косо напыленных пленках PbTe в процессе термообработки до исчезновения эффекта наблюдались такие же закономерности, как и в случае пленок, полученных при нормальном падении молекулярного пучка. Однако в этом случае после исчезновения эффекта он сразу проявляется в процессе дальнейшей термообработки в виде малого сигнала противоположной полярности при сохранении электронного типа проводимости. Термообработка приводит к росту амплитуды эффекта. Инверсии знака V_{APV} в угловой зависимости не наблюдается вплоть до смены типа проводимости с электронного на дырочный. После смены типа проводимости характер угловой зависимости V_{APV} вновь становится инверсным.

Для идентификации выводов работы [1] нами проведены исследования угловых зависимостей эффекта АФН в пленках Si и CdTe. Пленки получали варьированием угла падения (φ) молекулярного пучка на подложку (φ — угол между плоскостью подложки и молекулярным пучком, $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$). Пленки имели ярко выраженную поликристаллическую структуру. С целью изменения концентрации, энергетического спектра и других характеристик ПС на ГК образцы подвергались термической обработке на воздухе.

На рис. 1 показана зависимость амплитуды АФН (V_{APV}) от угла освещения (α) для пленок, полученных осаждением молекулярного пучка перпендикулярно подложке (угол $\varphi = 90^\circ$). Угол освещения изменялся в пределах $0 \leq \alpha \leq 180^\circ$, так что при $\alpha = \varphi = 90^\circ$ свет распространялся параллельно плоскости ГК. Снятие угловой зависимости осуществлялось при вращении вокруг градуированной оси, направленной перпендикулярно поверхности подложки.

Как видно из рис. 1, инверсия знака V_{APV} происходит при $\alpha = \varphi = 90^\circ$. Характеристика $V_{APV}(\alpha)$ строго симметрична относительно точки инверсии (направления падения молекулярного пучка). Амплитуда эффекта слева и справа от точки инверсии одинакова. При термообработке наблюдается лишь усиление амплитуды эффекта, что, по-видимому, связано с изменением электронных свойств ГК за счет диффузионных процессов, которые влекут за собой изменение параметров ПС.

На рис. 2 изображены зависимости $V_{APV}(\alpha)$ для пленок Si, полученных с использованием технологии косоугольного напыления. Как видно из этих данных, в экспериментальном проявлении эффекта четко вырисовывается геометрический фактор:

— инверсия эффекта вновь наблюдается при совпадении направлений молекулярного пучка и падающего света; в геометрии наших экспериментов (рис. 2, а) при выполнении условия $\varphi + \alpha = 180^\circ$;

— угловые характеристики $V_{APV}(\alpha)$ для каждого угла падения молекулярного пучка φ становятся несимметричными относительно точки инверсии знака эффекта (в первую очередь это касается амплитуды эффекта); это

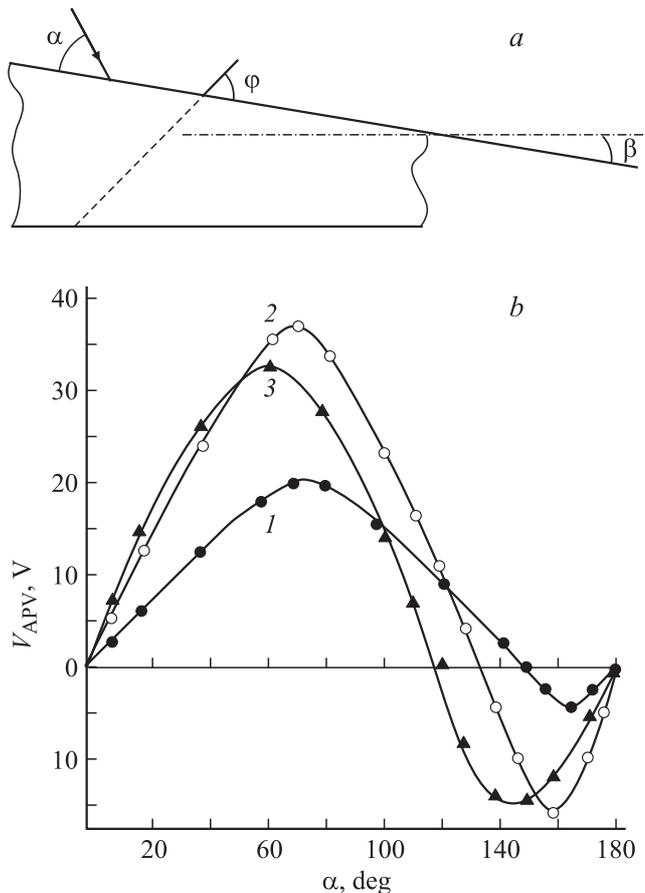


Рис. 2. Геометрия эксперимента (а) и угловое распределение фотонапряжения $V_{APV}(\alpha)$ в пленках Si (б). б: угол падения молекулярного пучка φ , град.: 1 — 60, 2 — 45, 3 — 30. β — угол между поверхностью пленки и плоскостью подложки.

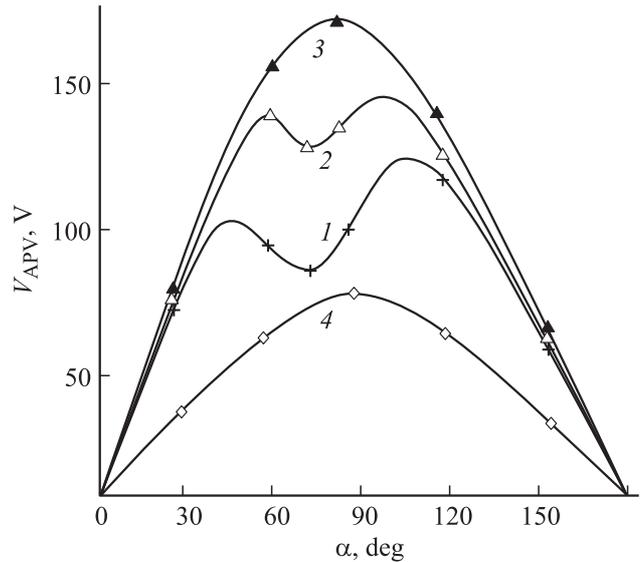


Рис. 3. Угловая зависимость эффекта АФН для пленок CdTe. 1 — свеженанесенные пленки; (2–4) — пленки, подвергнутые термообработке при 100, 130, 160 $^\circ$ C соответственно.

связано с тем, что при освещении справа большая часть объема пленки в терминологии [1] становится областью тени;

— угол падения света, при котором наблюдается максимум амплитуды эффекта, следует за углом падения молекулярного пучка; более того, угловые положения максимума V_{APV} (V_{APV}^{max}) подчиняются эмпирической зависимости $\alpha_1(V_{APV}^{max}) \approx (180^\circ - \varphi)/2$ слева и $\alpha_2(V_{APV}^{max}) \approx \varphi/2$ справа, так что $\alpha_1(V_{APV}^{max}) + \alpha_2(V_{APV}^{max}) = 90^\circ$.

На рис. 3 приведены зависимости $V_{APV}(\alpha)$ для пленок CdTe, полученных способом косоугольного напыления при $\varphi = 45^\circ$ (напомним, что для пленок CdTe такая технология является необходимым условием возникновения эффекта АФН). В этих пленках в наших экспериментах, так же как и в подавляющем большинстве других [2,3,5], инверсии знака $V_{APV}(\alpha)$ не наблюдается (возможная причина возникновения „горбов“ — см. рис. 3, кривые 1 и 2 — в этой зависимости будет обсуждаться далее).

В нашем и во всех других экспериментах (см., например, [2–5]), относящихся к пленкам CdTe, максимум $V_{APV}(\alpha)$ лежит вблизи угла $\alpha \approx 90^\circ$. Более того, и для других объектов, где нет инверсии знака $V_{APV}(\alpha)$ (например, пленки Sb_2Se_3 [17]), наблюдается точно такая же особенность.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Эксперименты с пленками PbTe показали, что последовательно заполняя ГК кислородом, можно наблюдать различные варианты реализации эффекта АФН, связан-

ные с образованием в зависимости от концентрации ПС потенциальных барьеров, отвечающих:

- а) истоющему изгибу зон;
- б) изгибу зон с инверсией типа проводимости у вершины барьера с сохранением по пленке надбарьерной проводимости (в пленках РbТе вершина барьера *p*-типа, но токоперенос осуществляется электронами через барьеры);
- в) инверсионному изгибу зон со сменой типа проводимости (токоперенос вдоль инверсионных каналов вблизи ГК [18–21]).

Экспериментальные результаты, соответствующие ситуации а), коррелируют с данными для пленок РbS, подробно описанными в [22,23].

Случай б) реализуется только в случае разнотолщинной пленки, что и предсказывается в рамках [1]. Получается, что для наблюдения всего спектра особенностей эффекта АФН в пленках достаточно наличия потенциальных барьеров вблизи ГК, связанных с захватом основных носителей заряда на ПС; при этом их энергия и концентрация должны обеспечивать инверсионный изгиб зон. Смена полярности эффекта при переходе от одной ситуации к другой связана с изменением знака носителей заряда, ответственных за эффект. Интересно, что и другие явления в рассматриваемых пленках однозначно объясняются в рамках этой же модели без внесения каких-либо поправок [18–21].

Ситуация, подобная описанной для пленки РbТе, имеет место и в других объектах, например, в пленках Sb₂Se₃ [17].

В пленках Si, где по-видимому, условия вблизи ГК таковы, что инверсионного изгиба зон просто быть не может, эффект связан с неравномерным освещением объема пленки из-за отражения света на ГК. Положение максимума $V_{APV}(\alpha)$ соответствует углу α , обеспечивающему максимальное поглощение света в освещенной части ГК и минимальное в области тени.

Так как именно пленки CdTe стали отправной точкой для интенсивного изучения эффекта АФН [24] и именно отсутствие инверсии его знака при угловом освещении этих пленок противоречило разработке единого взгляда на природу явления, более подробно проанализируем имеющиеся экспериментальные результаты.

Пленки CdTe, в которых наблюдается эффект АФН, имеют *p*-тип проводимости. Значит, в рамках предложенной в [1] модели ПС на ГК должны иметь донорную природу.

В CdTe эффективная масса электронов $m_e/m_0 \approx 0.1$, эффективная масса дырок в несколько раз больше; подвижность электронов $\sim 1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, дырок $80 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Согласно [25], в соединениях A^{II}B^{VI} основной вклад в фотопроводимость дают электроны; дырки быстро рекомбинируют со свободными электронами. Сенсibiliзирующий эффект на соединения A^{II}B^{VI} оказывает и кислород. Сейчас однозначно можно утверждать, что кислород легирует поверхность CdTe, переводя проводимость в *n*-тип [26]. С учетом этих

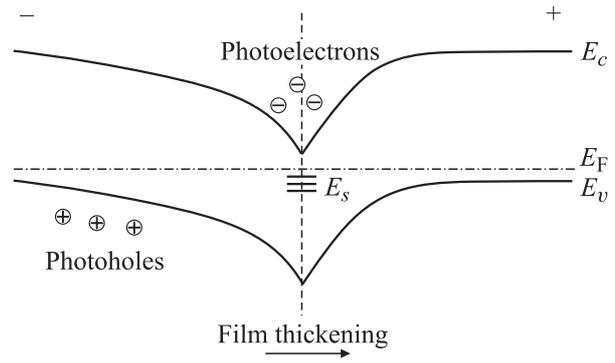


Рис. 4. Зонная структура пленки *p*-CdTe при освещении. E_c — зона проводимости, E_v — валентная зона, E_F — уровень Ферми, E_s — уровни ПС.

данных зонная структура косо напыленных поликристаллических пленок *p*-CdTe имеет вид, представленный на рис. 4. Эффект АФН формирует фотоэлектроны, диффундирующие к соседнему барьеру в более тонкой части пленки.

Возвращаясь к рис. 3, можно заметить следующее.

— Увеличение амплитуды эффекта при термообработке (кривые 2, 3) связано с изменением высоты потенциального барьера вблизи ГК за счет кислородных ПС, образующихся при его диффузии вдоль ГК. Увеличение амплитуды изгиба зон в инверсионном канале приводит к увеличению концентрации электронов, что вызывает уменьшение доли фотоэлектронов в общем количестве электронов в канале. Термализованные электроны отталкивают фотоэлектроны, а это вызывает уменьшение амплитуды эффекта АФН (кривая 4).

— Возникновение дополнительных горбов слева и справа от максимума зависимости $V_{APV}(\alpha)$ для свеженанесенных и слабо обработанных пленок скорее всего обусловлено вкладом в эффект основных фотоносителей, закономерности в диффузии которых связаны с образованием областей преимущественного поглощения света и тени при угловом освещении образцов.

4. Заключение

Таким образом, сравнение качественной теории, приведенной в [1], с обсуждаемыми здесь экспериментами, показывает практически полное совпадение, простота механизма и ее соответствие другим явлениям в поликристаллических пленках полупроводников указывает на ее жизнеспособность.

Список литературы

- [1] Ш.Б. Атакулов, С.М. Зайнолобидинова, Г.А. Набиев, О.А. Тухтаматов. ФТП, **46**, 728 (2011).
- [2] Э.И. Адирович. УФН, **105**, 746 (1971).

- [3] *Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника* (Ташкент, ФАН, 1972), под ред. Э.И. Адировича.
- [4] И.П. Бакутис, В.К. Валацка. Лит. физ. сб., **10**, 279 (1970).
- [5] Э.И. Адирович, В.М. Рубинов, Ю.М. Юабов. ДАН СССР, **174**, 545 (1967).
- [6] В.Н. Агарев, Н.А. Степанова. ФТП, **34**, 452 (2000).
- [7] К.М. Дошанов. ФТП, **24**, 1251 (1990).
- [8] К.М. Дошанов, В.Д. Соколов. ФТП, **24**, 1407 (1990).
- [9] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.Н. Кайданов, Н.В. Коломоец. *Пленочные термоэлементы: физика и применения* (М., Наука, 1985).
- [10] С.А. Азимов, Ш.Б. Атакулов. *Кинетические явления в поликристаллических пленках халькогенидов свинца и висмута* (Ташкент, ФАН, 1985).
- [11] Ш.Б. Атакулов, И.М. Коканбаев. *Термические и радиационно-стимулированные процессы в поликристаллических пленках халькогенидов свинца* (Ташкент, ФАН, 1992).
- [12] С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, С.С. Шевченко. ФТП, **19**, 530 (1985).
- [13] Ш.Б. Атакулов. ФТП, **20**, 1729 (1986).
- [14] Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов. ФТТ, **25**, 2984 (1983).
- [15] Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов. ФТТ, **25**, 1248 (1983).
- [16] Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов. ФТТ, **23**, 2527 (1983).
- [17] И.А. Карпович, М.В. Шилова. ФТТ, **5**, 3560 (1963).
- [18] Ш.Б. Атакулов, Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **18**, 2235 (1984).
- [19] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **20**, 59 (1986); ФТП, **20**, 66 (1986).
- [20] Ш.Б. Атакулов. ФТП, **21**, 554 (1987).
- [21] Sh.B. Atakulov, I.M. Kokanbayev. Sol. St. Commun., **61**, 364 (1987).
- [22] М.И. Руденок. ФТП, **2**, 341 (1968).
- [23] М.И. Руденок. Вестн. ЛГУ, № 22, 52 (1972).
- [24] В. Goldstein, I. Pensak. J. Appl. Phys., **30**, 155 (1959).
- [25] *Физика и химия соединений A^IVB^VI* , под ред. М. Авена и Дж. Пренера (М., Мир, 1970).
- [26] Г.А. Ильчук, В.И. Иванов-Омский, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Р.М. Бежимбетов, Н.А. Украинец. ФТП, **34**, 497 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of structure peculiarities of semiconductor polycrystalline films on the formation of anomalous photovoltage effect. Comparing with experiment

Sh.B. Atakulov, S.M. Zaynolobidinova, G.A. Nabiyeu*, O.A. Tuhtamatov

Ferghana State University,
150100 Ferghana, Uzbekistan

* Ferghana Polytechnical Institute,
150107 Ferghana, Uzbekistan

Abstract For three groups of the polycrystalline semiconductor films, the experimental research influence of light incidence angle relatively to the film surface on the amplitude and sign of anomalous photovoltage effect was carried out. The films with crystallite interfaces at which it was opportunity to provide exhausted band bending, inversion band bending with conservation of over barrier current transfer mechanism and inversion band bending with current transfer mechanism along inversion channels according to the theory, developed earlier, were investigated. All of three crystallite interface types are found in *n*-PbTe films. The effects corresponding different kinds of interface states are experimentally realized: for first and third types of interfaces, inversion of effect sign is observed; the second type of interface inversion of effect sign does not occur. For Si films, in which can be only exhausted band bending, the inversion of anomalous photovoltage is shown. It was found a full accordance theory and experiment.