

На правах рукописи

ШИШКИН МИХАИЛ ИГОРЕВИЧ

**Фотоэлектрические и оптические свойства
полупроводников, обнаруживающих влияние света
на выход вторичных ионов**

05.27.01 - "Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты,
микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах"

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Саратов

2016

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор,

Роках Александр Григорьевич

Официальные оппоненты:

Микаелян Геворк Татевосович, доктор физико-математических наук, профессор, директор НПП «Инжект»

Самохвалов Михаил Константинович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой проектирования и технологии электронных средств ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный технический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Защита диссертации состоится «18» ноября 2016 г. в 17:30 на заседании диссертационного совета Д 212.243.01 на базе Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, III корпус СГУ, Большая физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. В.А. Артисевич Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (Саратов, ул. Университетская, 42).

Автореферат разослан «_____» сентября 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Аникин Валерий Михайлович

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Современная физика полупроводников продолжает активное изучение поверхности твердых тел в связи с растущей потребностью в миниатюризации приборов и широким использованием композитов с наночастицами, где поверхностные эффекты играют важную роль.

Свойства поверхности исследуются как неразрушающими методами, такими как сканирующая атомно-силовая, а также Оже – микроскопия, так и разрушающими, к которым относится ионная масс-спектрометрия.

Ряд экспериментов, выполненных в Саратовском госуниверситете [Л.1], обнаружил возникновение своеобразного поверхностного эффекта, так называемого вторично-ионного фотоэффекта (ВИФЭ), который заключается в изменении под действием света выхода ионов из распыляемой мишени. Прикладная ценность данных исследований заключается в создании в перспективе устройств, которые направлены на контролируемое управление переносом вещества из распыляемой мишени. Основные эксперименты проводились с гетерофазными фотопроводящими пленками CdS-PbS, на которых собственно и был открыт данный эффект. Были получены результаты на пленках разного состава, как с увеличением (Pb^+), так и уменьшением выхода ионов (Cd^+) при освещении. Было показано влияние узкозонной фазы в твердых растворах на основе CdS на процессы переноса генерированных светом и ионной бомбардировкой носителей заряда. Не менее интересным объектом для изучения вторично-ионного фотоэффекта являются монокристаллы соединений $A^{II}B^{VI}$ (CdTe) и $A^{III}B^V$ (GaAs) (для сравнения).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационного исследования является установление влияния физических процессов (генерации, рекомбинации и переноса носителей заряда) на вторично-ионный фотоэффект и уточнение механизмов нормального и аномального ВИФЭ.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих задач:

- оценка изменения времени жизни фотоносителей в объеме и вблизи поверхности монокристаллических образцов GaAs, CdTe, а также в поликристаллических пленках CdS-PbS с учетом микрорельефа поверхности;
- исследование фотопроводимости и фотолюминесценции, обладающих ВИФЭ образцов $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ различной формы;
- определение пространственно - энергетических особенностей рекомбинации в пленках CdS-PbS и их применение для понимания механизма (аномального) вторично-ионного фотоэффекта;

– использование аналогии между увеличением энергии атомов узкозонной фазы, способствующим их выходу в вакуум под действием освещения (рекомбинации фотоносителей) во вторично-ионном фотоэффекте и увеличением энергии электронов в оптическом плазменном резонансе.

Научная новизна работы

Представленные в работе экспериментальные и теоретические исследования позволили установить следующие закономерности:

Обнаружены:

- отсутствие оптического гашения «темновой» проводимости в пленках CdS, содержащих узкозонную компоненту PbS (в диапазоне 600-700 нм и др.);
- влияние примесей на особенности фотоиндуцированного распыления монокристаллов арсенида галлия;
- наличие минимумов отражения в пленках CdS-PbS в среднем инфракрасном диапазоне, связанных с плазменным резонансом свободных носителей заряда.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретическая ценность данной работы заключается в количественном описании причин радиационной стойкости сублимированных пленок CdS-PbS, качественно намеченных ранее.

Полученные результаты могут найти применение в разработке методов селективного ионного травления (3D-литографии) для получения структур с определенной конфигурацией поверхности. Развитие результатов исследований, проведенных автором, может помочь в установлении связи плазменного резонанса в полупроводниках с процессами электронного фотоэффекта за пределами красной границы и разработке приборов, работающих за красной границей внешнего фотоэффекта без специального охлаждения.

Личный вклад автора. Лично автором проведены экспериментальные исследования и выполнены необходимые расчеты. Программа исследований и обсуждение результатов выполнены совместно с научным руководителем. Часть результатов была получена совместно с научными сотрудниками Саратовского государственного университета, что отмечено в соответствующих публикациях. Так измерение ИК спектров отражения и пропускания было выполнено при участии к.ф.-м.н. Скапцова А.А. Исследования на электронном микроскопе выполнялись в основном к.ф.-м.н. Захаревичем А.М. и Аткиным В.С. В снятии спектров фотолюминесценции автору помогали сотрудники Вюрцбургского университета под руководством проф., д.ф.-м.н. Дьяконова В.В., а также инженер СГУ к.х.н. Маркин А.В.

Эксперимент с распылением структуры AlGaAs с предварительным заземлением контактов, напыляемых на поверхность структуры SiO-AlGaAs-GaAs, обсуждался и выполнялся совместно с к.ф.-м.н. Сердобинцевым А.А. и к.ф.-м.н. Матасовым М.Д.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Присутствие примесной фотопроводимости (в диапазоне 1000-1800 нм) в монокристалле GaAs и отсутствие ее в CdTe коррелирует с наличием аномального (положительного) вторично-ионного фотоэффекта в GaAs и отсутствием его в CdTe.
- 2) Наличие стоков неравновесных носителей заряда (узкозонной фазы) в гетерофазном полупроводнике CdS-PbS приводит к отсутствию остаточной проводимости, проявляющемуся в исчезновении оптического гашения «темновой» проводимости. Этот факт оставляет в силе данное ранее объяснение радиационной стойкости пленок и нормального (отрицательного) вторично-ионного фотоэффекта.
- 3) В полупроводниково-диэлектрических структурах SiO-AlGaAs-GaAs процессом ионного распыления можно эффективно управлять, одновременно воздействуя светом и электрическим полем.
- 4) Спектры оптического отражения пленок CdS-PbS имеют минимум в области 8-10 мкм, связанный с плазменным резонансом свободных носителей заряда в фазе CdS.

Достоверность результатов и выводов работы обеспечивается воспроизводимостью полученных данных, согласием с данными других экспериментов и результатами теоретических расчётов композитов CdS-PbS.

Публикации. По теме диссертации сделано 17 публикаций, из них 3 из перечня ВАК [1,3,4]. Список публикаций приведён в конце автореферата.

Апробация: Основные результаты диссертационной работы докладывались на VIII Всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, ИРЭ РАН им. Котельникова, 2013), XXII, XXIII и XXIV Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва, ОАО НПО «Орион», 2012, 2014, 2016 г.), всероссийской молодежной научной конференции с международным участием "Инновации в материаловедении" (Москва, 2013, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН), XIII международной конференции «Опто-наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». (Ульяновск, УЛГУ, 2011), всероссийской научной

школы – семинара «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами» (Саратов, СГУ, 2015).

Исследования проводились при поддержке гранта РФФ «Квант» № 14-12-00275 «Исследование переноса заряда и спектров поглощения и фотолюминесценции в упорядоченных системах "наночастицы в органической матрице" и разработка физико-технологических основ для создания элементной базы молекулярной электроники» (2014-2015 г.), гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования по теме «Дистанционно управляемые наноструктурированные системы для адресной доставки и диагностики» (договор №14.Z50.31.0004 от 4 марта 2014) (2015 г.), гранта РФФИ № 16-07-00226 «Исследование авто- и фотоэмиссии электронов и ионов в квантовых точках узкозонной субфазы плёночной матрицы полупроводников A₂B₆ для элементной базы эмиссионной оптоэлектроники» (2016 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Материал изложен на 120 страницах, содержит 57 рисунков, 4 таблицы и библиографический список использованной литературы из 94 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Дается обоснование актуальности темы исследования, формулируется цель и задачи диссертационной работы, а также определяются теоретическая и практическая ценность работы и приводятся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой описание особенностей фотопроводящих полупроводников A^{II}B^{VI} (CdS, CdTe), A^{III}B^V (GaAs), рассматриваются основные активирующие примеси, влияние бомбардировки ускоренными заряженными частицами на спектральные характеристики фотопроводников. Рассматриваются проблемы вторично-ионного фотоэффекта в пленках CdS-PbS, как изучаемого в настоящий момент явления. Цель обзора – дать необходимые вводные сведения для понимания оригинальной части работы и указать на значимость последней для объяснения механизма распыления мишени при одновременном воздействии освещения.

Во второй главе приводятся исследования вторично-ионного распыления монокристаллов с различной геометрией протекания тока,

наведенного ионным пучком (вдоль направления первичного пучка ионов или поперек). Показано влияние оптического гашения индуцированной примесной проводимости на выход вторичных ионов.

В этой главе исследовались фотоэлектрические свойства монокристаллов CdTe, GaAs и полупроводниково-диэлектрической структуры SiO-AlGaAs-GaAs в видимом и ближнем ИК-диапазоне с помощью монохроматора ЗМР-3 и последующее исследование ионного распыления этих образцов на масс-спектрометре Perkin-Elmer PHISAM 4300. Данные монокристаллы и указанная структура обладали достаточно высокой кратностью изменения сопротивления (1-2 порядка) при облучении белым светом для наблюдения ВИФЭ.

Для образцов GaAs *n*-типа проводимости с помощью напаяемых индиевых контактов измерялась поперечная фотопроводимость в двух режимах: от коротких волн к длинным (прямой проход) и от длинных к коротким (обратный проход). Приводится также разностная характеристика фотопроводимости при обратном и прямом проходе по спектру (Рис. 1).

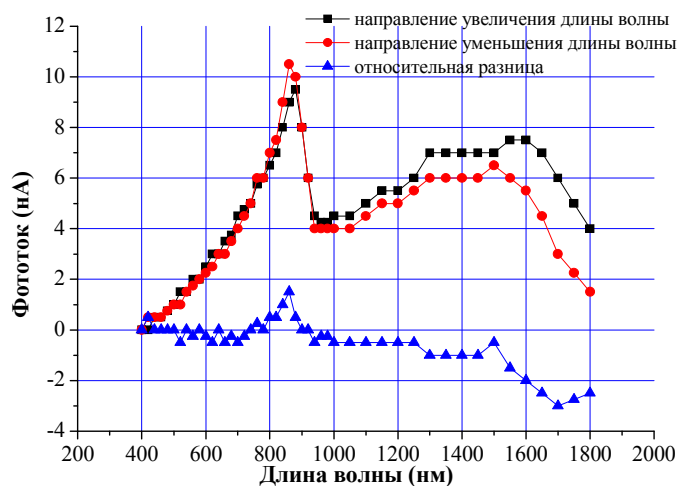


Рис. 1. Спектр поперечной фотопроводимости монокристалла GaAs

По довольно протяженной длинноволновой фотопроводимости можно говорить о наличии в GaAs глубоких уровней, ответственных также за экстремумы на разностной кривой. Наблюдаемый эффект увеличения выхода ионов Ga и As из монокристалла GaAs при бомбардировке положительными ионами кислорода показал увеличение выхода ионов при освещении. Отчасти это может быть связано с уменьшением работы выхода для электрона при обогащении электронами поверхности арсенида галлия при бомбардировке кислородом, который является в арсениде галлия донором. Дело в том, что применяемое освещение не может в условиях нашего эксперимента заметно понизить и без того низкий поверхностный потенциальный барьер и тем самым уменьшить работу выхода электрона, компенсирующего заряд вторичного иона, и вызвать в арсениде галлия нормальный ВИФЭ, по крайней мере, при освещении белым светом.

Принципиально иная ситуация наблюдается в монокристалле CdTe *n*-типа, в котором в отличие от арсенида галлия практически отсутствовала примесная фотопроводимость (рис. 2). Для лучшего понимания ее роли исследования проводились на образцах с продольной проводимостью (фотопроводящих структурах типа сэндвич) с осажденными на верхнюю и нижнюю грань золотыми контактами. Как видно из рис. 2 (а), относительное изменение разницы между прямым и обратным проходом спектральной характеристики в CdTe практически не заметно. Это может быть связано со слабым развитием глубоких уровней в исследуемых кристаллах CdTe, которые при наличии макроскопических барьеров могли бы лучше сохранять накопленный заряд (остаточную проводимость). Полярность напряжения, приложенного к освещаемому контакту, существенно меняло положение максимума спектральной характеристики. Так при прямом смещении освещаемого контакта максимум соответствовал 890 нм, а при обратном - 810 нм, т.к. для понижения сопротивления обратно смещенного контакта необходим свет из области более низкого поглощения. Стоит также отметить, что максимум на длине волны 890 нм наблюдался в спектральных характеристиках продольной фотопроводимости при разных напряжениях.

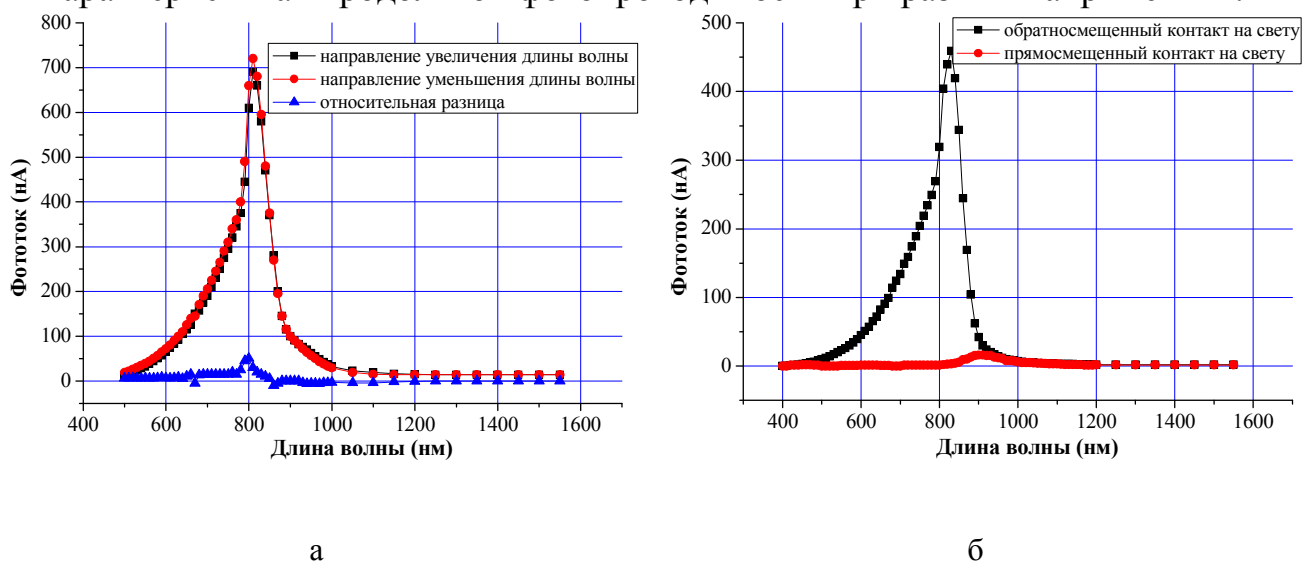


Рис. 2. Зависимость фототока от длины волны в образце CdTe при обратно смещенном освещаемом контакте с прямым и обратным проходом (а); спектральная характеристика фоторезистора CdTe при разных полярностях освещаемого контакта (б)

Заметим, что в появлении значительного длинноволнового смещения максимума фототока при запирающем напряжении на тыловом контакте (рис. 2 (б)) проявляются мелкие примесные уровни в CdTe. Ответственной за такие уровни может быть примесь хлора, в больших количествах введенная для компенсации собственных дефектов теллурида кадмия и делающая кристаллы высокоомными [Л.2].

Сравнение графиков на рис.1 (для GaAs) с таковыми на рис. 2 (для CdTe) показывает, что в последних двух спад от максимума в коротковолновую

сторону происходит более резко, чем на рис. 1, что может свидетельствовать о том, что рекомбинация на поверхности сильнее влияет на время жизни фотоносителей в теллуриде кадмия, чем в арсениде галлия.

При распылении мишени на основе теллурида кадмия ионами кислорода, в отличие от арсенида галлия, аномальный ВИФЭ в проведенных исследованиях не был обнаружен. Возможно, что величина этого эффекта невелика, и он не заметен на фоне нормального ВИФЭ. Кроме того, геометрия образца не способствует формированию сигнала ВИФЭ, поскольку основная поверхность образца занята металлическими контактами и распылению подвергается только малая по площади боковая поверхность. При облучении кислородом, поскольку кислород в теллуриде кадмия является акцептором и создает обедненный слой, происходит увеличение работы выхода электрона, которая затем уменьшается при освещении сильно поглощаемым светом, что и приводит к нормальному ВИФЭ. Обедненный слой на поверхности теллурида кадмия не способствует развитию долговременных процессов типа остаточной проводимости.

Таким образом, сравнивая особенности фотопроводимости и вторично-ионного фотоэффекта на образцах, различающихся в химическом отношении и, в частности, ролью примеси кислорода, можно говорить о влиянии глубоких примесных уровней мишени на увеличение коэффициента распыления при аномальном вторично-ионном фотоэффекте. В связи с этим можно уподобить нормальный вторично-ионный фотоэффект собственной фотопроводимости, а аномальный – примесной фотопроводимости.

Именно выраженный аномальный вторично-ионный фотоэффект на арсениде галлия привел к выбору для объяснения комбинации продольного и поперечного фотоэффектов многослойную структуру на основе GaAs. Для этой цели на структуру SiO-AlGaAs-GaAs наносились металлические контакты: встречно-штыревые контакты со стороны SiO и сплошной электрод на арсенид галлия. Бомбардировка ионами аргона при периодически прерываемой подсветке показала, что выход вторичных ионов при подсветке существенно изменялся при поочередном заземлении одного из встречно-штыревых электродов («гребенки»), тылового электрода и всех электродов одновременно. Наименьший вторично-ионный фотоэффект наблюдался при одновременном заземлении обоих электродов «гребенки» и тылового электрода.

Таким образом, было показано влияние подсветки и характера заземления мишени на вторично-ионный фотоэффект. Это позволяет прогнозировать ионное распыление мишени, управляемое одновременно светом и электрическим напряжением в полупроводниково-диэлектрической структуре, которая фактически представляет собой вторично-ионный фототранзистор.

В третьей главе проанализированы причины отсутствия гашения «темновой» (остаточной) проводимости в пленках CdS-PbS и произведено

сопоставление фотопроводимости и фотолюминесценции пленок CdS-PbS и монокристаллов CdS. Проводилось исследование состава и морфологии поверхности данных пленок методами энергодисперсионного микроанализа. Перенос неравновесных носителей заряда и процесс их рекомбинации в пленках CdS-PbS, которые представляют собой материал со сложным фазовым составом, можно эффективно исследовать методами фотолюминесценции, стационарной фотопроводимости, а также методами, связанными с облучением электронным пучком (например, методом катодолуминесценции). В пленках CdS(0,9)-PbS(0,1), отожженных на воздухе, наблюдалось практически полное совпадение спектральных характеристик при измерении сначала в сторону увеличения, а затем и в сторону уменьшения длины волны облучающего света (рис. 3). Это связано, на наш взгляд, с хорошо развитой системой рекомбинационных уровней или фаз в пленках ограниченных твердых растворов CdS-PbS, при которой рекомбинация легко осуществляется через узкозонную фазу ограниченного твердого раствора CdS в PbS и не позволяет реализоваться остаточной проводимости или существенно ограничивает ее.

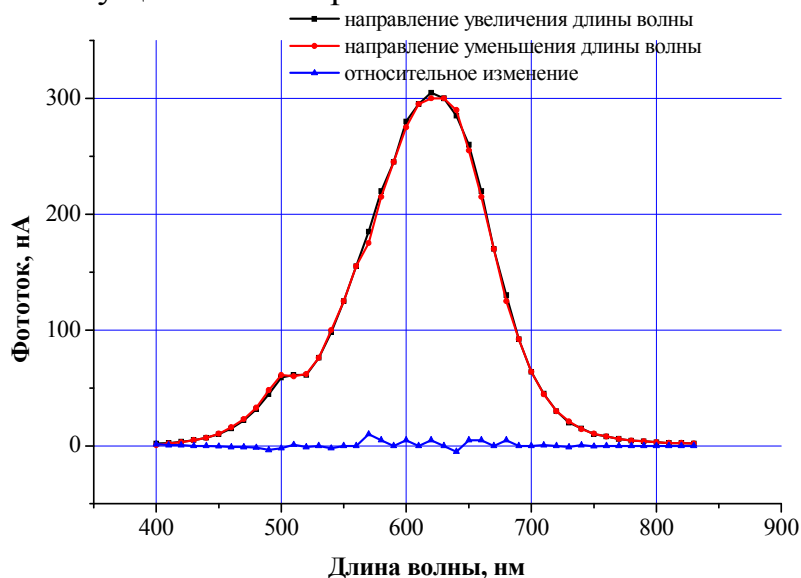


Рис. 3. Спектр фотопроводимости отожженного (активированного) образца CdS (0,9)-PbS (0,1)

Более развитая в пленках CdS-PbS рекомбинация приводит к отсутствию отрицательных значений на спектре относительного изменения длинноволновой проводимости, которое наблюдалось для монокристаллов и поликристаллических пленок из «чистого» CdS. Для реализации гашения проводимости использовался монохроматор МДР-41, который работал в автоматическом режиме с оптимальной скоростью развертки 70 нм/мин. Методика эксперимента здесь такова, что в качестве «отрицательного» берется фототок, который меньше темнового тока, принимаемого за нуль. На отрицательном участке для монокристалла CdS (рис. 4) хорошо видны минимумы фотопроводимости — максимумы гашения остаточной

проводимости. В случае CdS, согласно общепринятой модели, гашение обеспечивается дырками, которые излучение выбрасывает с акцепторных уровней в валентную зону. Отрицательные минимумы проводимости (максимумы гашения) на рис. 4 соответствуют 750 нм (1,65 эВ) и 900 нм (1,38 эВ). Максимумы гашения соответствовали максимумам фотолюминесценции: так, максимум 750 нм соответствовал максимуму фотолюминесценции в самоактивированных люминофорах CdS [Л.3], максимум в области 920-930 нм люминесценции также соответствовал минимуму проводимости (максимуму гашения). Ширина запрещенной зоны для CdS при 300°K составляет 2,53 эВ [Л.4]. Т.о., энергия уровня, соответствующая максимуму люминесценции 920-930 нм, отсчитанная от потолка валентной зоны составляет 1,33 эВ, что соответствует положению уровня вакансии кадмия [Л.3].

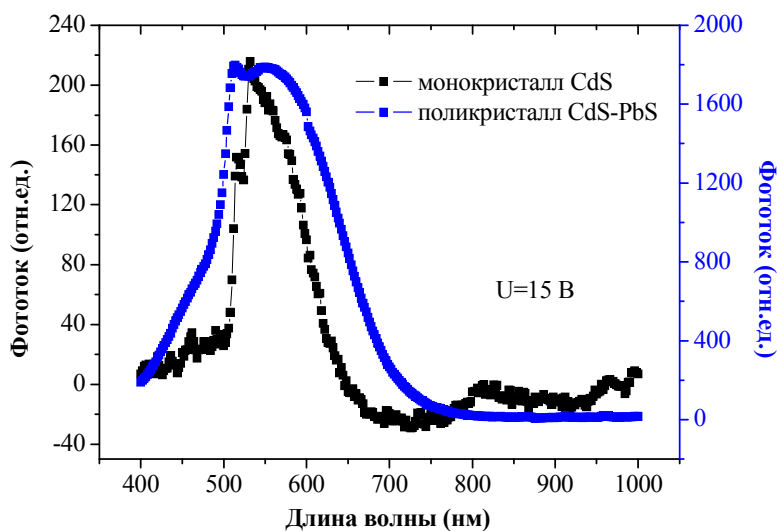


Рис. 4. Сравнительная характеристика фотопроводимости «чистого» монокристалла CdS и поликристаллического твердого раствора CdS-PbS

Учитывая сходство в механизмах фотопроводимости и фотолюминесценции, представляется возможным оценить особенности рекомбинации в этих пленках. Авторы [Л.5] проводили оценку размеров включений узкозонных компонент PbS и показали, что размеры последних оказывают влияние на сохранение фоточувствительности и снижение деградации. В нашем случае подобный расчет выполнялся для оценки механизма рекомбинации, влияющего на появление или отсутствие длинноволнового отрицательного хвоста, связанного с наличием определенных уровней или фаз. Для этого выполнялся расчет длины Дебая с учетом спектрального распределения времени жизни и подвижности фотоносителей для квазимонополярного полупроводника. Косвенно свидетельство наличия фазы PbS как фазы, в которой происходит

интенсивная рекомбинация носителей заряда, присутствует на графике фотолюминесценции в виде интенсивного максимума в области 3000-4500 нм (рис. 5).

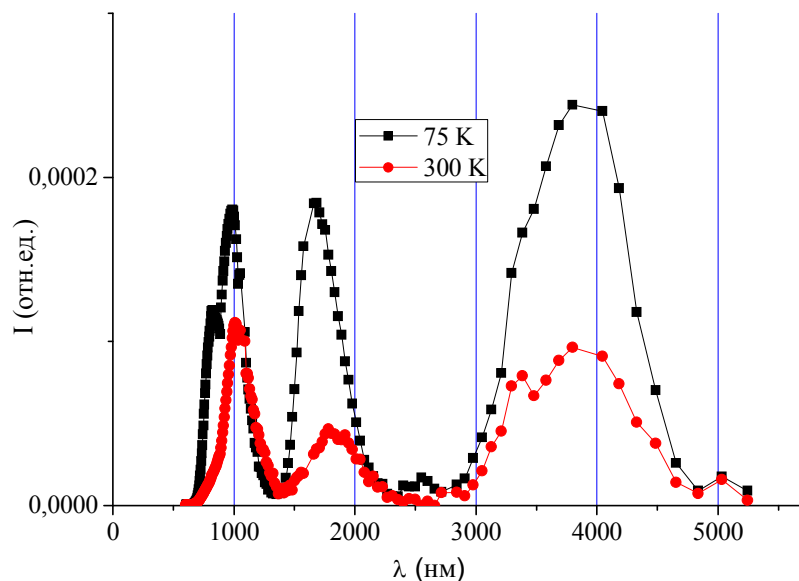


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции в области крупных кристаллитов пленки CdS-PbS на подложке из гладкого стекла снятые в режиме пропускания при $T=75^\circ\text{K}$ (1) и $T=300^\circ\text{K}$ (2)

На рис. 6 наблюдается соответствие между светлыми участками образца во вторичных электронах и темными участками в режиме катодолюминесценции. Как отмечалось в работе [Л.5], эти участки соответствуют фазе соединений свинца, которая люминесцирует в области, не воспринимаемой приемником, и, в зависимости от содержания свинца в исходной смеси, могут сильно различаться по размерам.

Площадь, приходящаяся на одну черную частицу:

$S_N = S/N = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$, $N \approx 5 \cdot 10^4$; $S = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$; (где N – число частиц, S – площадь поверхности, занимаемой частицами), что соответствует линейному размеру промежутка между частицами, $\sqrt{S_N}$, т.е. $\sim 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 179 \text{ нм}$.

Оценивая концентрацию фотоносителей из значений фототока I_ϕ и особенностей геометрии токопрохождения с учетом спектральной зависимости подвижности носителей заряда $n = I_\phi l / e \mu S U$ (l – длина фотопроводника, S – площадь поперечного сечения, U – приложенное напряжение) можно оценить длину Дебая, характеризующую расстояние, на которое переносятся фотоносители.

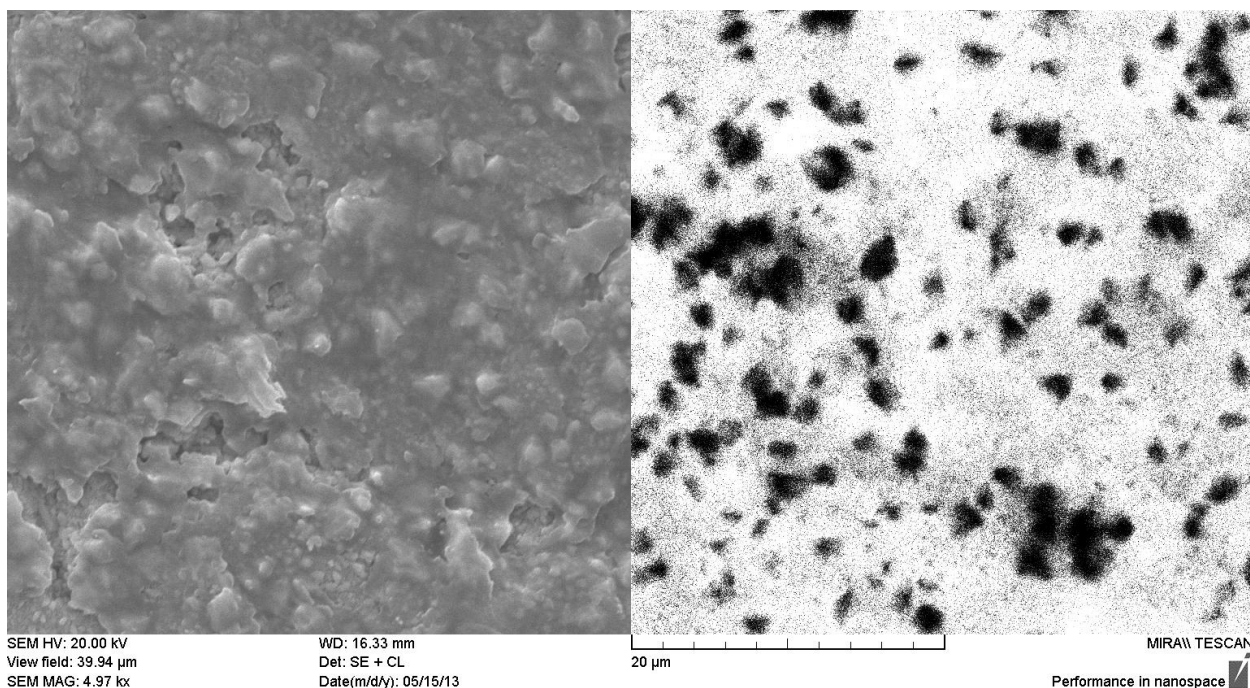


Рис. 6. Изображение участка поверхности отожженного образца CdS-PbS во вторичных электронах (слева) и в лучах катодолюминесценции в диапазоне 350-650 нм (справа)

Полученные данные для фотопроводимости используются для оценки длины Дебая по формуле:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 n_0}} \quad (1)$$

Из данных табл. 1 видно, что длина Дебая сравнима с толщиной пленки CdS-PbS. Значения подвижности, времени жизни и времени фотоответа получены ранее на аналогичных пленках [Л.6], и в данной работе были использованы для расчетов длины Дебая. Для сравнения в табл. 1 также показана длина Дебая, рассчитанная с учетом концентрации компенсирующих глубоких центров $K=10^{15} \text{ см}^{-3}$, которые в высокоомных полупроводниках определяют механизм экранирования.

Разность потенциалов, затягивающая носители на рекомбинационный сток, предполагается равной 0,03 В (тепловой барьер). Тогда напряженность электрического поля соответствует приблизительно 10^3 В/см и время перемещения носителей на сток (время пролета) $t_{пр} = \sqrt{S_N / \mu E}$ (значения указаны в табл. 1). Это на несколько порядков меньше времени жизни. Таким образом, фотоносители быстрее уйдут на стоки, чем рекомбинируют в широкозонной фазе. Результаты расчета приводятся в табл. 1

Табл. 1. Фотоэлектрические параметры отожженной пленки CdS-PbS

Длина волны λ , нм	Время жизни τ , мс	Подвижность μ , см ² /В·с	Время пролета $t_{пр}$, мкс	Концентрация n , см ⁻³	Длина Дебая ($n_0 \sim n$), мкм	Длина Дебая ($n_0 \ll K$), мкм
400	0,018	9,7	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{11}$	7,6	0,11
530	0,059	49	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^{12}$	1,74	0,11
800	0,019	0,41	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$7,62 \cdot 10^{11}$	4,01	0,11

Находящиеся на поверхности образца черные частицы сильно различаются по своим размерам и составу. Так отмечалось повышенное содержание кислорода в крупных кристаллитах, в то время как сера содержалась преимущественно вне кристаллитов (отчасти в более мелких образованиях). Крупные кристаллиты имели размеры порядка нескольких микрон и выраженную огранку (четырёхгранную пирамиду), что соответствует кубической структуре, содержащегося в них PbS.

Влияние таких кристаллитов на спектральную характеристику фотопроводимости пленок CdS-PbS проявляется под действием монохроматической подсветки, которая на рис. 7 представлена как кратность изменения фототока при подсветке. Под этим термином понимается отношение приращения фототока под влиянием подсветки из области максимального значения фототока к фототоку без подсветки. На указанном рисунке это отношение достигает довольно большой величины (15). Как видно из рисунка, подсветка выявляет существенную неаддитивность суммарного взаимодействия с основным излучением, характерную для многофазных поликристаллических образцов. Если полупроводник гетерофазный, то освещение светом другой длины волны может значительно увеличить фототок.

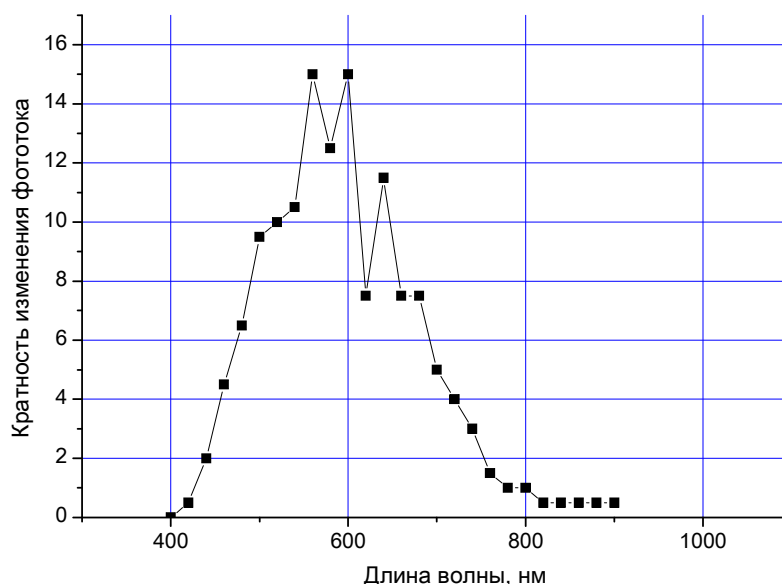


Рис. 7. Зависимость кратности изменения фототока пленки CdS (0,9)-PbS (0,1) от длины волны при подсветке 520 нм

Значительная кратность изменения фототока при подсветке объясняется, на наш взгляд, фазовой неоднородностью указанных пленок, при которой отдельные фазы, если они включены последовательно, эффективно возбуждаются светом разной длины волны.

Поэтому из сказанного выше можно сделать вывод о значительном влиянии на фотопроводимость кристаллитов, по составу отличных от основной матрицы CdS, которые в силу миграции фаз при распылении и отжиге оказываются преимущественно на поверхности образца

В четвертой главе приведены экспериментальные наблюдения и теоретическое моделирование плазменного резонанса в пленках CdS-PbS с предварительным рассмотрением аналогии механизмов вторично-ионного фотоэффекта и фотоэлектронной эмиссии на основе плазменного резонанса.

Отмечается, что в поликристаллических пленках на основе халькогенидов кадмия за плазменный резонанс могут быть ответственны проводящие зерна, содержащие сверхстехиометрический металл (кадмий) [Л.7]. В работе [Л.8] показывается длинноволновое смещение края фотоэмиссии из области собственного поглощения в область плазменного резонанса на наночастицах металлов. Исследований, касающихся расширения спектральной области выхода электронов с поверхности поликристаллических полупроводников за счет колебаний квазисвободных электронов в плазме, к настоящему моменту проведено явно недостаточно для понимания механизма изменения работы выхода электронов с поверхности сложных структур.

Для оценки степени соответствия минимумов отражения в пленках CdS-PbS плазменному резонансу было проведено сравнение

экспериментальных спектров отражения при нормальном падении света в среднем ИК-диапазоне и спектров, рассчитанных с учетом влияния подложки из слюды, а также включений фазы сульфида свинца (с концентрацией носителей заряда 10^{20}см^{-3}) в матрицу CdS с концентрацией носителей заряда 10^{18}см^{-3} .

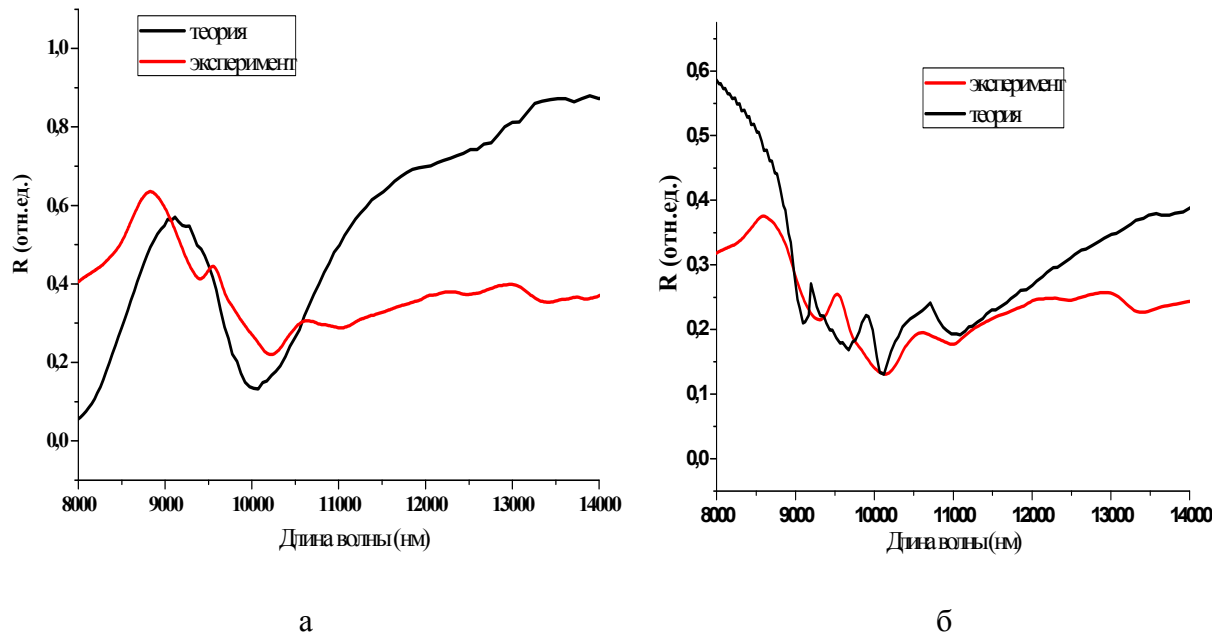


Рис. 8. Сравнение результатов расчета плазменного резонанса в пленке CdS без учета PbS на подложке из слюды мусковита с высокой (а) и низкой (б) добротностями ($\omega_{p1}\tau_2 > \omega_{p1}\tau_2$) с результатами эксперимента

В основе расчета спектра отражения лежат уравнения, используемые в работе [Л.9]:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_L^1 - \frac{Nq^2 \langle \tau \rangle^2}{m^* \varepsilon_0 (1 + \omega^2 \langle \tau \rangle^2)}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_L^2 + \frac{Nq^2 \langle \tau \rangle}{m^* \varepsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \langle \tau \rangle^2)} \quad (3)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ – комплексная диэлектрическая проницаемость вещества, ε_L^1 и ε_L^2 действительные и мнимые составляющие диэлектрической проницаемости вещества, которые соответствуют всем другим видам поляризации и поглощения, помимо частей связанных со свободными носителями, q -заряд электрона, c - скорость света, τ - время релаксации, m^* - эффективная масса, ε_0 – диэлектрическая постоянная, N - концентрация носителей, μ -подвижность носителей.

Спектр отражения полупроводника рассчитывался по следующей формуле:

$$R(\xi, a, b) = \frac{\left[\frac{F(\xi, a)}{G(\xi, a)} - b\right]^2 + \left[\frac{a}{F(\xi, a)G(\xi, a)}\right]^2}{\left[\frac{F(\xi, a)}{G(\xi, a)} + b\right]^2 + \left[\frac{a}{F(\xi, a)G(\xi, a)}\right]^2}, \quad (4)$$

$$\text{Где } F(\xi, a) = \sqrt{[a^2(\xi^2 - 1) + 1]\xi} + \sqrt{[a^2(\xi^2 - 1) + 1]^2\xi^2 + a^2}; \quad (5)$$

$$G(\xi, a) = \sqrt{2\xi(1 + \xi^2 a^2)}; \quad \xi = \omega/\omega_p = \lambda_p/\lambda, \quad a = \omega_p \langle \tau \rangle,$$

$$\langle \tau \rangle = \frac{m^* \mu}{e} \quad b = 1/\sqrt{\varepsilon_L^1}, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N q^2}{m^* \varepsilon_L^1}}, \quad \lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p},$$

Минимум отражения в области 10 мкм (рис. 8), наблюдавшийся при измерении на Фурье спектрометре Nicolet 6700, исходя из модели объемного плазменного резонанса, соответствовал концентрации свободных носителей 10^{18} см^{-3} . По причине неоднородности кристаллитов повышение выхода ионов при освещении и физическая модель такого повышения (аномальный вторично-ионный фотоэффект) могут служить аналогом влияния оптического плазменного резонанса на фотоэлектронную эмиссию из полупроводника.

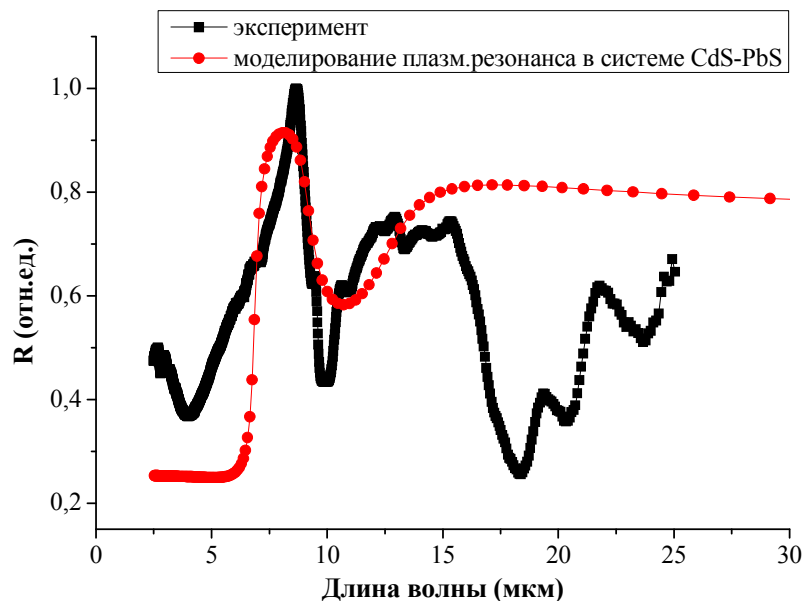


Рис. 9. Сравнение результатов расчета плазменного резонанса в пленке CdS(0,9)-PbS(0,1) с учетом плазменных частот каждого из компонентов композита с результатами эксперимента

Наличие описанных в главе 3 кристаллитов узкозонной фазы с высоким содержанием PbS дают возможность воспользоваться моделью Максвелла-Гарнета в матрице частиц дисперсной (узкозонной) фазы для расчета диэлектрической проницаемости эффективной среды ε_c .

$$\varepsilon_c = \frac{2\varepsilon(CdS)*q(CdS)+\varepsilon(PbS)*(1+2q(PbS))}{\varepsilon(PbS)*q(CdS)+\varepsilon(CdS)*(2+q(PbS))} \varepsilon(PbS) \quad (6)$$

Приблизительное совпадение узких пиков на экспериментальном и расчетном спектрах отражения показывает обоснованность применения данных приближений.

Для исследования отражения в другой геометрии использовалась приставка нарушенного полного внутреннего отражения на том же спектрометре. При измерении со стороны пленки был обнаружен минимум отражения в области 8-8,5 мкм, который не наблюдался при измерениях со стороны подложки.

В заключении обобщены результаты исследования, изложены его основные выводы, научно-практические рекомендации, перспективные вопросы для дальнейших исследований.

Основные результаты работы

1. Оценено время жизни основных носителей заряда в объеме и на поверхности в монокристаллах GaAs и CdTe, на которых исследовался ВИФЭ. Показано соответствие между распылением вторичных ионов при наличии освещения и временем жизни фотоносителей в приповерхностной области монокристаллов. Наличие гашения остаточной проводимости в GaAs вместе с выраженной примесной фотопроводимостью говорит о том, что уровни, отвечающие за них, могут быть ответственны за аномальный выход ионов мышьяка и галлия при освещении.
2. Рассчитаны параметры многослойной гетероструктуры SiO-AlGaAs-GaAs как транзистора с p-n переходом. Показан способ управления выходом ионов с помощью одновременного воздействия света и электрического поля.
3. Изменение спектральной зависимости фототока при наличии подсветки, соответствующей максимуму фототока (520 нм), по отношению к фототоку без подсветки в пленках CdS-PbS достигает почти 15 раз, в то время как для монокристаллов GaAs подсветка из области максимума (840 нм) либо уменьшает фототок, либо не более чем в 2 раза увеличивает. Большая величина кратности изменения сопротивления связана с гетерофазностью и особенностью рекомбинации, а также отсутствием гашения фотопроводимости в пленочных образцах.
4. С помощью электронного микроскопа произведен энергодисперсионный микроанализ состава поверхности отожженной пленки CdS-PbS и показано наличие повышенного содержания свинца в кристаллитах кубической фазы (подтверждено данными рентгеноструктурного анализа).

5. Определена длина Дебая в пленках CdS-PbS и рассчитана величина времени пролета до рекомбинационных стоков, роль которых выполняют кристаллиты, обогащенные сульфидом свинца. Фотолюминесценция поликристаллических пленок в местах скопления кристаллитов, содержащих свинец, отличается от фотолюминесценции вне крупных кристаллитов наличием длинноволновых максимумов.

6. Проведен расчет спектров ИК-отражения пленок в предположении наличия плазменного резонанса с учетом вклада подложки в отражение и влияния частиц сульфида свинца на экспериментальный спектр отражения. Предложенная аналогия между аномальным вторично-ионным фотоэффектом и плазменным резонансом, способным вызвать электронную эмиссию с поверхности полупроводника коррелирует с рядом статей, посвященных исследованию влияния плазменного резонанса на фотоэффект, но в других (более коротковолновых) диапазонах.

Литература

1. Роках, А.Г. Исследование особенностей ионного травления гетерофазных полупроводников при освещении белым светом / А.Г. Роках, С.В. Стецюра, А.Г. Жуков, А.А. Сердобинцев // Письма в Журнал Технической Физики. – 2003. - Т. 29, № 2. - с. 23-29.
2. Попович, В.Д. Влияние примеси хлора на длинноволновый край полосы поглощения монокристаллов CdTe / В.Д. Попович, Р.Ротера, И.С.Вирт, М.Ф.Билык. // Физика и Техника Полупроводников. – 2009. - Т. 43, № 6. - с. 759-763.
3. Ключев, В. Г. Природа центров люминесценции в нанокристаллах CdS. / В. Г. Ключев, Фам Тхи Хан Мьен, Ю. С. Бездетко // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2014. - Т. 16, № 1, - С. 27—31.
4. Шалимова, К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова. - М.: Мир, 1970, - 381 с.
5. Стецюра, С.В. Технология и применение гетерогенных структур на основе сульфоселенидов кадмия. / С.В. Стецюра, И.В. Маляр, С.Б. Вениг. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2013. – 192 С.
6. Роках, А.Г. Сублимированные фотопроводящие пленки типа CdS: история и современность / А.Г. Роках // Известия Саратовского университета. Серия Физика. - 2015. - Т. 15, № 2. - с. 53-58.
7. Роках, А.Г. Плазменный резонанс в пленках селенида кадмия / А.Г. Роках, Н.Б. Кац // Письма в Журнал Технической Физики. – 1979. - Т.5, № 1, - с. 6-10.
8. Вартамян, Т.А. Фотоэлектронная эмиссия из островковых металлических пленок натрия при возбуждении локализованных плазмонных резонансов / Т.А. Вартамян, Е.В. Ващенко, Н.Б. Леонов, С.Г. Пржибельский, В.В. Хромов // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2009. - Т. 136, № 1(7). - с. 163-168.
9. Кухарский, А.А. Определение некоторых параметров сильно легированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения / А.А. Кухарский, В.К. Субашиев // Физика твердого тела. - 1966. - Т. 8. № 3. - С. 753–757.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

- 1) Роках, А.Г. Оптические спектры пленок CdS-PbS и возможность фотоэффекта в среднем инфракрасном диапазоне / А.Г. Роках, Д.И. Биленко, М.И. Шишкин, А.А. Скапцов, С.Б. Вениг, М.Д. Матасов // Физика и Техника Полупроводников. – 2014. - Т. 48, № 12. - С.1602-1606.
- 2) Rokakh, A. G. Connection of a secondary-ion photoeffect with crystallinity and photoconductivity of some semiconductor compounds / A. G. Rokakh, M. I. Shishkin, Yu. N. Perepelitsyn, S.B. Venig, M.D. Matasov // Phys.Express. – 2013. - Vol. 3, № 2. - P.1-8.
- 3) Роках, А.Г. О возможности плазменного резонанса в пленках CdS-PbS в средней инфракрасной области спектра / А.Г. Роках, М.И. Шишкин, А.А. Скапцов, В.А. Пузыня // Прикладная физика. – 2014. - № 5. – С. 58-61.
- 4) Роках, А.Г. Аналогии между экзоэлектронной фотоэмиссией и вторично-ионным фотоэффектом в полупроводниках / А.Г. Роках, М.И. Шишкин, С.Б. Вениг, М.Д. Матасов, В.С. Аткин // Прикладная физика. – 2014. - № 5. – С. 11-15.
- 5) Шишкин, М.И. Фотопроводимость и фотоиндуцированное распыление монокристаллов GaAs / М.И. Шишкин, Ю.Н. Перепелицын, М.Д. Матасов, А.Г. Роках // Труды XIII международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск, 2011. – с. 357-358.
- 6) Шишкин, М.И. Полупроводниково-диэлектрическая структура для экзоионного фототранзистора / М.И. Шишкин // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении»: сб. материалов. Москва, 2013. – С. 376.
- 7) Сердобинцев, А.А. Продольный вторично-ионный фотоэффект на структуре SiO-AlGaAs-GaAs / А.А. Сердобинцев, В.А. Александров, М.И. Шишкин, А.Г. Роках // Материалы XXII Международной научно-технической конференции и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 2012. - с. 34-35.
- 8) Роках, А.Г. Моделирование вторично-ионного фототранзистора / А.Г. Роках, А.А. Сердобинцев, М.И. Шишкин // Материалы XXIV международной школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Саратов, 2016. – С. 134-137.
- 9) Александров, В.А., Возможен ли вторично-ионный фототранзистор? / В.А. Александров, А.А. Сердобинцев, М.И. Шишкин, И.М. Зелепукин, С.Б. Вениг, А.Г. Роках // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика». Саратов, 2014. - с.276-277.
- 10) Шишкин, М.И. Оптические спектры пленок CdS-PbS, изготовленных двумя способами / М.И. Шишкин, Н.А. Форостяная, А.А. Скапцов // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика». Саратов, 2014. - С.280-281.
- 11) Шишкин, М.И. О фотоэмиссии в дальнем инфракрасном диапазоне / М.И. Шишкин, А.А. Скапцов, М.Д. Матасов, А.Г. Роках // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика». Саратов, 2014. - с.278-279.
- 12) Роках, А.Г. О взаимосвязи плазменного резонанса, экзоэлектронной фотоэмиссии и вторично-ионного фотоэффекта в полупроводниках / М.И. Шишкин, С.Б. Вениг, М.Д. Матасов, В.А. Аткин // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 2014. - с.95-99.
- 13) Роках, А.Г., Шишкин М.И., Скапцов А.А. Средний инфракрасный спектр пленок CdS-PbS: возможность плазменного резонанса / А.Г. Роках, М.И. Шишкин, А.А. Скапцов //

- Материалы XXIII Международной научно-технической конференции и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 2014. - с. 99-102.
- 14) Роках, А.Г. Об отсутствии оптического гашения фотопроводимости в пленках CdS-PbS / А.Г. Роках, М.И. Шишкин, С.Б. Вениг, В.С. Аткин // Материалы всероссийской научной школы – семинара «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами». Саратов, 2015. – С. 29-31.
 - 15) Шишкин. М.И. Плазменный резонанс в фотопроводящем композите CdS-PbS / М.И. Шишкин, С.Б. Вениг, А.Г. Роках // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 2016. - с. 129-131.
 - 16) Роках, А.Г. Особенности рекомбинации фотоносителей в радиационно-стойких пленках CdS-PbS / А.Г. Роках, М.И. Шишкин // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 2016. - с. 132-134.
 - 17) Роках, А.Г. Моделирование вторично-ионного фототранзистора / А.Г. Роках, А.А. Сердобинцев, М.И. Шишкин // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 2016. - с. 134-137.