

УДК 538.935

## МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУРАХ

© 2022 г. Т. Л. Майорова<sup>1</sup>, \*, В. Г. Клюев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский государственный лесотехнический университет”, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

\*E-mail: mtl084@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Разработана модель для объяснения особенностей электронных процессов, возникающих при возбуждении фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах. В рамках модели предложено считать, что вероятность захвата электрона на локальные уровни меняется во времени в результате оптической модуляции поверхностного потенциального барьера. Модель согласуется с экспериментальными исследованиями кинетики фотопроводимости пиролитических пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , которая при определенных условиях имела вспышечный характер.

DOI: 10.31857/S036767652210012X

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время номенклатура материалов, используемых в оптоэлектронике достаточно широка, в частности, это поликристаллические структуры. Следует отметить, что для таких структур характерно наличие неоднородного потенциального поверхностно-барьерного рельефа, обусловленного флуктуацией плотности и спектра поверхностных состояний на межкристаллитных границах, и это существенно сказывается на поведении неравновесных носителей заряда и, как следствие, на технических параметрах оптоэлектронных элементов, например, таких как чувствительность и время отклика [1–4]. В связи с этим исследование кинетических зависимостей фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных структур, которое позволяет получать информацию о поверхностных состояниях и влиянии света на их характеристики, является актуальной задачей.

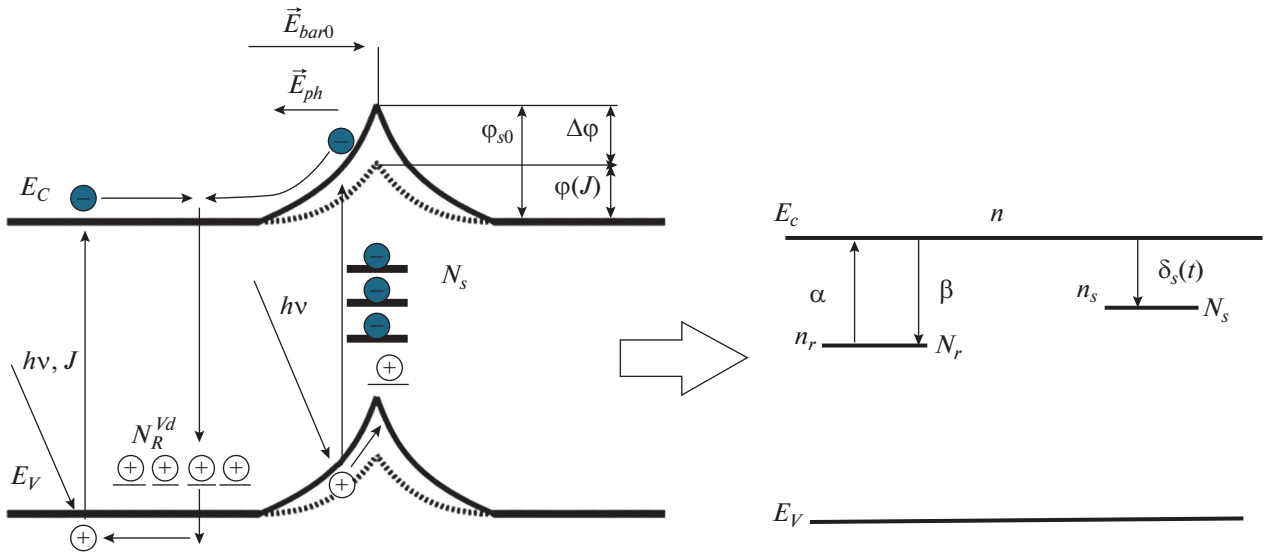
В качестве различных элементов современной оптоэлектроники, таких как фотосенсоры, фотопреобразователи, датчики формирования изображений с зарядовой связью, высокоэффективные источники света, фотопроводящие элементы и т.п., нашли применение широкозонные полупроводники на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  [5–8]. Объектом наших исследований являются наноструктурированные пленки  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , полученные методом пиролиза. Данные структуры проде-

монстрировали ряд интересных эффектов, как в прикладном плане, так и в фундаментальном [9–11]. Наблюдаемые особенности объясняются в рамках поверхностно-барьерного механизма токопереноса.

В данной работе представлена модель, которая позволяет объяснить различные особенности электронных процессов, возникающих при возбуждении фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах, в частности, наблюдавшийся для пиролитических пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$  в [12] вспышечный характер кинетики возбуждения фотопроводимости, а также отрицательную дифференциальную фотопроводимость, полученную, например, в работе [14].

### МОДЕЛЬ

В поликристаллических структурах потенциальные барьеры формируются, главным образом, на межзеренных границах. Кристаллиты в объеме можно рассматривать как низкоомные области, в то время как поверхности кристаллитов являются высокоомными областями. В результате контактная разность потенциалов между областями разной проводимости определяет величину потенциальных барьеров  $\phi_{s0}$ . Такие потенциальные барьеры создаются основными носителями заряда, захваченными на глубокие незаполненные поверхностные состояния  $N_s$  (рис. 1). Как показано



**Рис. 1.** Модель потенциальных барьеров и энергетическая диаграмма для модели кинетики фототока в поверхностно-барьерных структурах.  $\varphi_{s0}$  и  $\varphi$  – высота потенциального барьера до и при фотовозбуждении;  $\Delta\varphi$  – модуляция потенциального барьера в результате освещения светом;  $J$  – интенсивность возбуждающего света;  $\vec{E}_{bar0}$  – биографическое поле барьера,  $\vec{E}_{ph}$  – поле, индуцированное в результате фотовозбуждения;  $N_s$  – поверхностные состояния локализации зарядов;  $N_r$  – центры рекомбинации.

в [11], исследование зависимости стационарной величины фототока от интенсивности фотовозбуждения позволяет определять среднее значение энергетической высоты биографического потенциального барьера. Так, для пиролитических пленок CdS было получено, что  $\varphi_{s0}$  равно 0.18 эВ.

Под действием света генерация свободных носителей заряда происходит как в объеме кристаллитов, так и на их поверхности. Электроны, генерируемые на поверхности, перемещаются в объем, в то время как дырки остаются локализованными на поверхностных состояниях. Так происходит пространственное разделение электронно-дырочных пар на поверхности кристаллитов и, как результат, рекомбинация на поверхностных уровнях маловероятна. По мере фотовозбуждения потенциальный барьер уменьшается и наступает момент, когда становится возможной рекомбинация электронно-дырочных пар не только в объеме кристаллита, но и на поверхностных уровнях. Такой процесс может вести к существенному уменьшению общей проводимости. Оптическая модуляция поверхностного потенциального рельефа подробно описана в [11]. Энергетическая высота потенциальных барьеров может быть уменьшена по сравнению со своим темновым значением за счет создаваемого освещением заряда электронов и дырок, поскольку она непосредственно зависит от числа образовавшихся барьер носителей [13]. А именно, генерируемые при оптическом возбуждении свободные носители заряда могут быть захвачены на локальные уровни, в

частности, связанные с поверхностными состояниями на межкристаллитных границах. Присутствие локализованных зарядов приводит к возникновению локальных полей с напряженностью  $\vec{E}_{ph}$ , направленной противоположно биографическому полю барьера  $\vec{E}_{bar0}$ . В результате суммарное поле становится меньше биографического. Электрическое поле, создаваемое свободными электронами и дырками, локализованными на центрах рекомбинации, компенсирует потенциальный барьер, который можно представить в виде двойного электрического слоя, тем самым уменьшая его, что в свою очередь, увеличивает вероятность преодоления неравновесными электронами барьера в обратном направлении к центрам рекомбинации.

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

$$\delta_s(t) = \delta_0(1 - e^{-Ct}). \quad (1)$$

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

Исходя из вышеизложенного, для описания различных особенностей кинетики возбуждения

фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах предложена модель, принципиально важным и в то же время новым моментом которой является учет центров локализации электронов, сечение захвата которых является функцией времени (1). Энергетическая диаграмма для данной модели представлена на рис. 1 (вкладка справа). Система уравнений, описывающих поведение неравновесных носителей заряда, имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = \alpha - \beta n n_r^+ - \delta_s(t)(N_s - n_s)n, \\ \frac{dn_r^+}{dt} = \alpha - \beta n n_r^+, \\ \frac{dn_s}{dt} = \delta_s(t)(N_s - n_s)n, \\ n = n_r^+ - n_s. \end{cases} \quad (2)$$

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

При этом в данной модели считается, что глубина центров локализации носителей заряда такова, что возможностью теплового освобождения можно пренебречь. Пренебрегать  $n_s$  по сравнению с  $N_s$  нельзя, поскольку ключевым моментом для наблюдения “вспышки” является тот факт, что  $N_s$  конечно, и в пределах данные центры локализации могут быть полностью заполнены электронами.

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

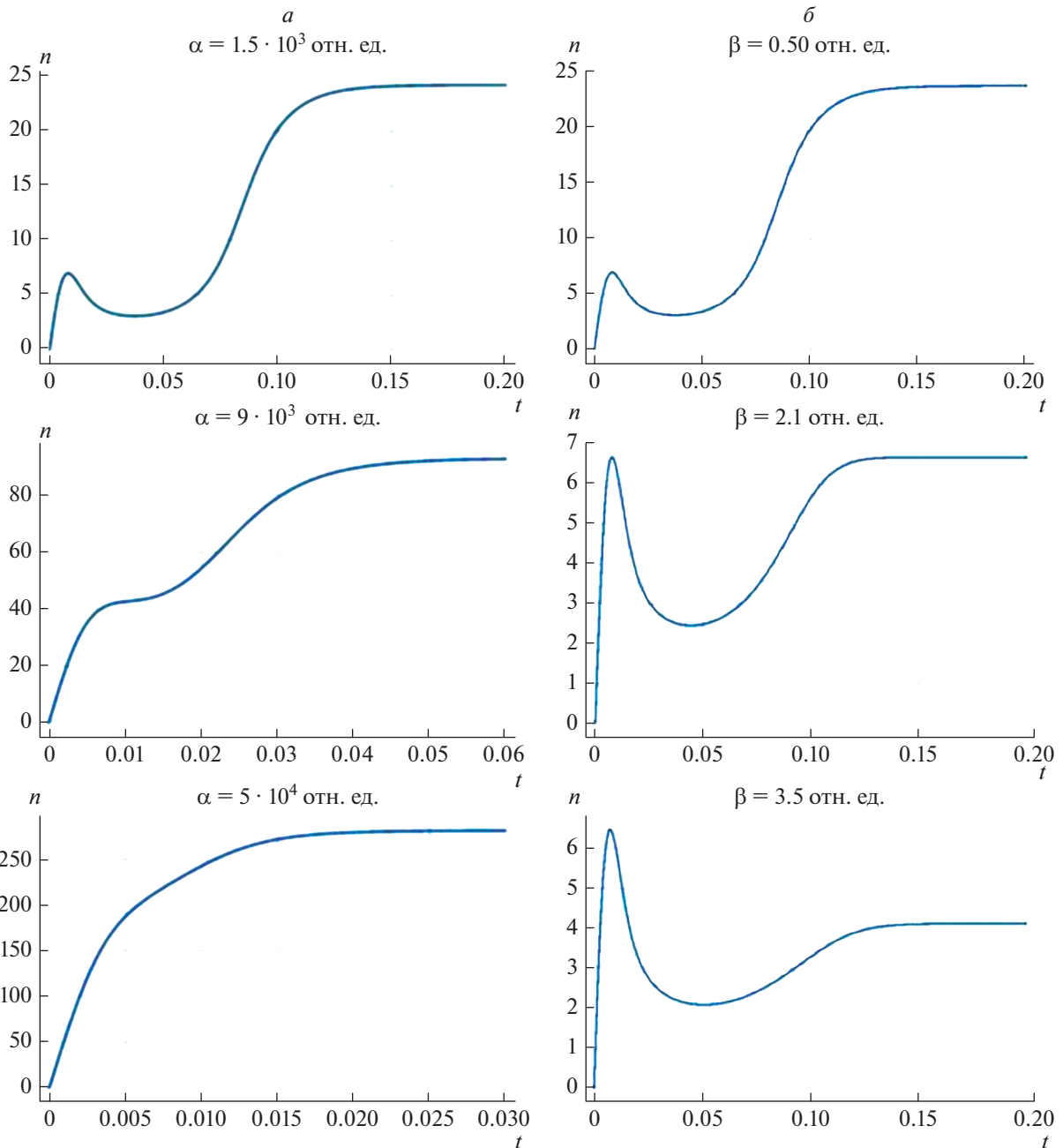
Система, описывающая данную модель, в аналитическом виде не решается. Численное решение системы (2) при определенных значениях параметров приводит к решению, которое качественно согласуется с экспериментальными кривыми кинетики возбуждения фототока, полученных для пиролитических пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x \in [0; 0.5]$ ) в работе [12]. На рисунках 2–4 представлена кривая временной зависимости концентрации свободных носителей заряда, являющаяся частным решением системы (2) при различных значениях параметров системы. Для анализа влияния параметров системы (2) на характер временной зависимости фототока при возбуждении на данной кривой удобно выделить 4 этапа: 1 – первоначальный этап роста фототока, 2 – этап убывания фототока, 3 и 4 – этапы, составляющие повтор-

ный рост или восстановление фототока, характеризующиеся разной скоростью, условно “медленный” и “быстрый” участки восстановления фототока, соответственно. Этапы можно количественно характеризовать координатами точек экстремумов и перегиба функции  $n(t)$ . В зависимости от значений параметров системы (2) функция  $n(t)$  может возрастать монотонно до стационарного значения или иметь максимум, минимум и, соответственно, точки перегиба на участках роста и убывания функции. Далее в тексте координаты максимума будем называть моментом времени “вспышки” и величиной фототока “вспышки”, соответственно.

Рассмотрим подробно влияние параметров системы на характер кинетики возбуждения фототока. Параметр  $\alpha$  – скорость оптической генерации определяет характер кинетики возбуждения фототока (рис. 2а). При малых значениях данного параметра на кинетике возбуждения фототока можно наблюдать “вспышки”. По мере увеличения  $\alpha$  кинетика принимает порога-образный характер. При этом протяженность порога тем меньше, чем больше  $\alpha$ , и в пределе порог может выглядеть как точка перегиба. При высоких плотностях возбуждения фототок монотонно достигает стационарного значения. При этом увеличение  $\alpha$  приводит к увеличению характерных значений фототока на всех этапах кинетики и увеличению скорости кинетики возбуждения фототока, а в случае вспышечного характера к уменьшению времени наблюдения “вспышки” и длительности убывания и восстановления фототока.

Для наблюдения “вспышек” важно наличие в структурах центров локализации носителей заряда. Чем больше концентрация уровней локализации  $N_s$ , тем меньше фототок на всех этапах кинетики. Кроме того, концентрация таких локальных уровней определяет скорость процессов при возбуждении фототока: чем больше центров  $N_s$ , тем быстрее 1, 2 и 4 этапы и медленнее 3 этап. Следует отметить, что концентрация локальных уровней, прежде всего, оказывает влияние именно на 3 этап. Так, при увеличении  $N_s$  можно наблюдать плато, прежде чем наступит повторное увеличение фототока (рис. 3а). При этом замечено, чтобы на кривой можно было наблюдать “вспышку”, концентрация поверхностных локальных уровней  $N_s$  должна быть того же порядка что и квадратный корень отношения скорости оптической генерации к вероятности захвата электрона на центры рекомбинации  $\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$ .

Вероятность захвата электрона на центры рекомбинации  $\beta$  существенно влияет на величину фототока, до которой происходит восстановление, и относительно слабо – на фототок, до кото-



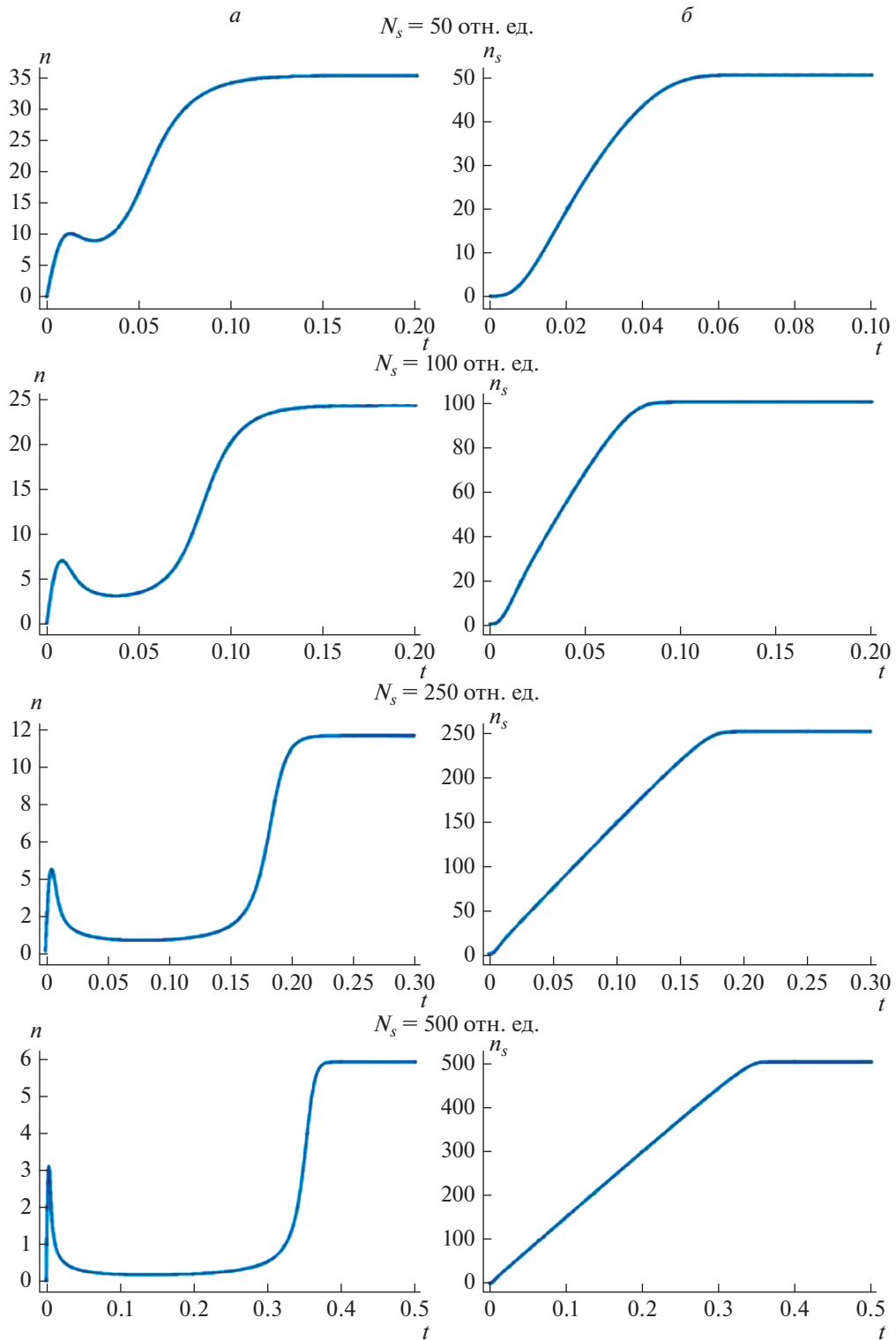
**Рис. 2.** Зависимость концентрации свободных носителей от времени при разных значениях  $\alpha$  (а); при разных значениях  $\beta$  (б).

рого происходит уменьшение на этапе 2. А именно, увеличение данного параметра приводит к уменьшению упомянутых значений фототока и замедлению процесса на этапе 2. При этом  $\beta$  почти не влияет на характеристики (координаты) “вспышки”, т.е. момент времени “вспышки” и величину фототока “вспышки” (рис. 2б).

Вероятность захвата электрона на поверхностные локальные уровни  $\delta_0$  оказывает влияние на

скорость процессов на всех этапах. Увеличение данного параметра убыстряет кинетику, при этом уменьшаются величины фототока во “вспышке” и фототока, до которого происходит уменьшение на этапе 2. На величину фототока, до которого происходит восстановление, данный параметр не влияет (рис. 4).

Параметр  $C$  определяет скорость кинетики фотовозбужденной проводимости. При увеличе-



**Рис. 3.** Временные зависимости концентрации свободных носителей заряда (а), носителей заряда, захваченных на локальные центры, при разных значениях  $N_s$  (б).

нии  $C$  уменьшается момент времени “вспышки”, а также длительность убывания и восстановления фототока, при этом также уменьшаются вели-

ны фототока во “вспышке” и в минимуме. Величина фототока, до которого происходит восстановление, не зависит от  $C$  (рис. 4).

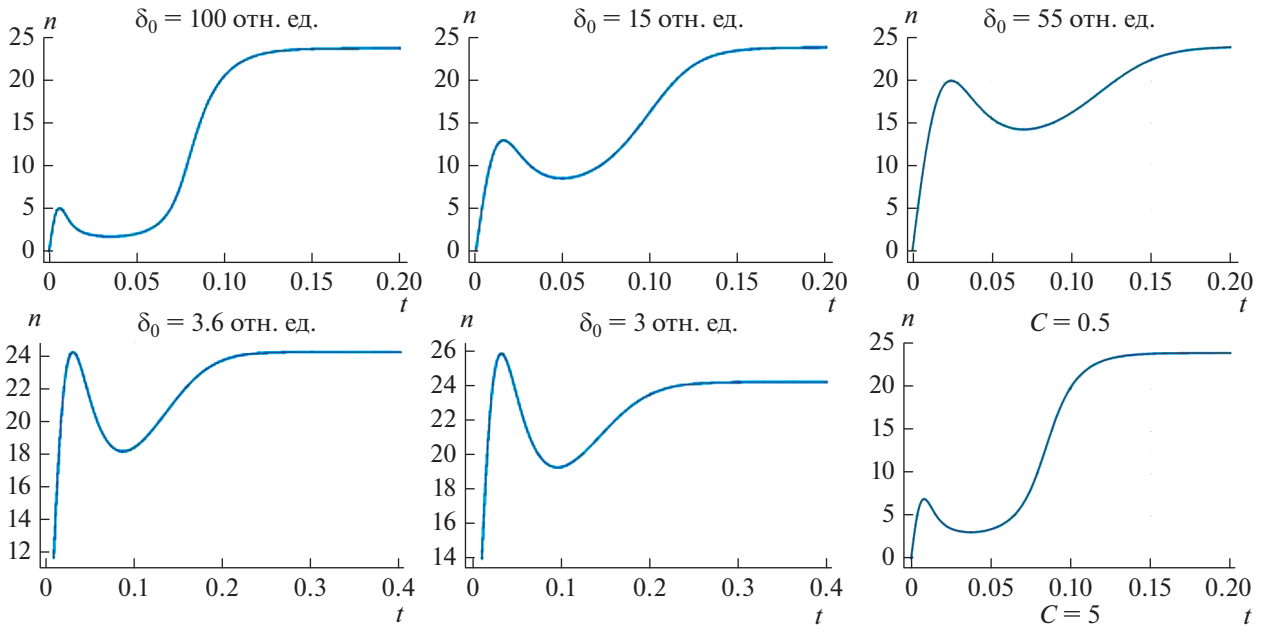


Рис. 4. Временные зависимости концентрации свободных носителей заряда при разных значениях  $\delta_0$ , справа с разными значениями  $C$  при  $\delta_0 = 55$  отн. ед.

Если считать, что вероятность захвата электрона на поверхностные локальные уровни постоянна  $\delta_s = \delta_0$ , т.е. пренебречь оптической модуляцией барьера, то решение системы как численное, так и аналитическое показывает, что вспышечный характер кинетики не реализуется при любых значениях ее параметров. При этом в зависимости от заданных значений вероятности захвата электрона на поверхностные локальные уровни, которая ассоциируется с величиной биографического потенциального барьера, и концентрации поверхностных центров локализации носителей заряда в исследуемых материалах кинетика возбуждения фотопроводимости может иметь либо затяжной первоначальный этап ( $S$ -образная кривая), либо даже демонстрировать отрицательную дифференциальную фотопроводимость.

Следует отметить, что характер кинетических кривых фототока зависит от соотношения концентраций свободных носителей заряда и носителей заряда, локализованных на поверхностных уровнях  $N_s$ , —  $n$  и  $n_s$ , соответственно. Модель показывает, вспышечный характер кинетики возбуждения фототока можно наблюдать при условии, что заполнение поверхностных уровней  $N_s$  в какой-то момент становится доминирующим над генерацией свободных носителей, т.е. отношение  $\frac{n}{n_s}$  в некоторый момент времени становится меньше единицы. При этом в момент “вспышки” фототока  $n$  еще больше  $n_s$ .

Кривая  $n_s(t)$  имеет  $S$ -образную форму и в зависимости от значений параметров системы может иметь линейный участок (рис. 3б). На начальном этапе заполнение поверхностных уровней ограничено величиной поверхностного потенциального барьера, который со временем за счет оптической модуляции уменьшается и начинается рост  $n_s$ . На кривой зависимости  $n_s(t)$  можно выделить две характерные точки — это точка перегиба и момент выхода на стационарное значение. Точка перегиба зависимости  $n_s(t)$  имеет место уже после наблюдения максимума на кривой  $n(t)$  — “вспышки” фототока и в случае наилучшего согласования моделирования с экспериментальными кривыми, полученными, например, в работе [12], соответствует точке перегиба кривой  $n(t)$  на участке убывания фототока (этап 2). После достижения  $n_s$  величины близкой к значению  $N_s$  кривая  $n(t)$  монотонно возрастает до стационарного значения.

Можно получить связь между характером кинетики возбуждения фотопроводимости и отношением концентрации свободных носителей заряда к концентрации носителей заряда, захваченных на центры  $N_s$ . Так стационарное значение концентрации свободных носителей заряда

$$n_{st} = \frac{\sqrt{N_s^2 + 4\frac{\alpha}{\beta}} - N_s}{2}, \text{ а } n_{st} \approx N_s, \text{ тогда их отношение в стационаре } \frac{n_{st}}{n_{s,st}} = \frac{\sqrt{1 + \frac{4\alpha}{N_s^2\beta}} - 1}{2}. \text{ Если } n \text{ в не-}$$

сколько раз больше  $n_s$ , то наблюдается монотонное увеличение фототока до стационарного значения. Если эти концентрации сравнимы, то наблюдается порогаобразная форма кинетики возбуждения фототока. Когда  $n$  в несколько раз меньше  $n_s$ , то на данной кривой наблюдается “вспышка”.

Таким образом, согласно модели определяющим для того или иного характера кинетики фотопроводимости является соотношение между такими параметрами как интенсивность возбуждающего света, количество центров локализации носителей заряда с вероятностью захвата способной изменяться в результате оптической модуляции и вероятность рекомбинации.

Варьируя параметры модели, были получены кривые временной зависимости концентрации свободных носителей заряда, которые согласуются с экспериментальными для пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$  различного состава. При этом экспериментальным кривым кинетики фототока для структур с большей долей Zn соответствуют кривые, полученные при моделировании с большим значением количества поверхностных центров локализации носителей заряда  $N_s$ . Возможно, это говорит о том, что в структурах тройных соединений число поверхностных уровней локализации носителей заряда больше, чем в пленках CdS.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Моделирование показало, что вспышечный характер кинетики возбуждения фототока экспериментально можно наблюдать при малых плотностях возбуждения и при наличии соответствующего количества поверхностных уровней локализации носителей заряда, когда обеспечивается

условие, что  $n$  в несколько раз меньше  $n_s$ . Отметим, что  $\beta$  и  $\delta_0$  влияют на число свободных носителей заряда. При этом  $\beta$  не влияет на характеристики “вспышки”, а определяет величину стационарного фототока,  $\delta_0$  определяет характеристики “вспышки” и не влияет на величину стационарного фототока. Параметр  $C$  определяет характеристики “вспышки” и скорость кинетики и не влияет на величину стационарного фототока.

В реальных структурах рассматриваемые в модели центры локализации носителей заряда, сечение которых является функцией времени, являются проявлением влияния поверхностного потенциального барьера на межкристаллитных границах на характеристики локальных уровней. В исследуемых структурах существует несколько типов центров локализации зарядов с различными энергетически уровнями и сечениями захвата. В пленках  $Cd_{1-x}Zn_xS$  такими центрами могут быть дефекты  $Hal_S^+$ ,  $V_S^{2+}$ ,  $V_S^+$ ,  $O_S^{2+}$ . В случае легирования пленок металлами имеют место центры типа  $Me_i^+$  [9]. Такие дефекты в объеме могут соответствовать центрам захвата с постоянной вероятностью захвата электрона  $\beta$ , а их аналоги на поверхности – центрами локализации электрона, сечение захвата которых, согласно данной модели, есть функция времени  $\delta(t)$ . Такая временная зависимость вероятности захвата обусловлена модуляцией поверхностного потенциального барьера при фотовозбуждении тока. Оптическая модуляция поверхностных потенциальных барьеров для дрейфа и рекомбинации неравновесных носителей заряда подробно описана в [11].

Благодаря разнообразию реальных центров локализации, на кинетике фототока реальных структур может наблюдаться несколько “вспышек”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джафаров М.А., Насиров Е.Ф., Мамедова С.А. // ФТП. 2014. Т. 48. № 5. С. 590; Jafarov M.A., Nasirov E.F., Mamedova S.F. // Semiconductors. 2014. V. 48. No. 5. P. 570.
2. Morris G.C., Das S.K., Tanner P.G., Cryst J. // Growth. 1992. V. 117. No. 1–4. P. 929.
3. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Гапанович М.В. // ФТП. 2010. Т. 44. № 5. С. 600; Novikov G.F., Rabenok E.V., Gapanovitch M.V. // Semiconductors 2010. V. 4. No. 5. P. 575.
4. Luschitz J., Siepchen B., Schaffner J. et al. // Thin Sol. Films. 2009. V. 517. No. 7. P. 2125.
5. Гаврилов С.А., Шерченко А.А., Апальков А.Б., Крабченко Д.А. // Росс. нанотехнол. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 228; Gavrilov S.A., Schertchenko A.A., Apal'kov A.B., Krabchenko D.A. // Nanotechnol. Russ. 2006. V. 1. No. 1–2. P. 228.
6. Павелец С.Ю., Бобренко Ю.Н., Комащенко А.В., Шенгелия Т.Е. // ФТП. 2001. Т. 35. № 5. С. 626;

- Pavelets S.Yu., Bobrenko Yu.N., Komashchenko A.V., Shengeliya T.E.* // Semiconductors. 2001. V. 35. No. 5. P. 605.
7. *Бланк Т.В., Голдберг Ю.А.* // ФТП. 2003. Т. 37. № 9. С. 1025; *Blank T.V., Gol'dberg Yu.A.* // Semiconductors. 2003. V. 37. No. 9. P. 999.
8. *Сеник Б.Н.* // Прикл. физ. 2007. № 3. С. 134; *Senik B.N.* // Appl. Phys. 2007. No. 3. P. 134
9. *Майорова Т.Л., Клюев В.Г.* // ФТП. 2009. Т. 43 № 3. С. 311; *Mayorova T.L., Klyuev V.G.* // Semiconductors. 2009. V. 43. No. 3. P. 292.
10. *Майорова Т.Л., Клюев В.Г., Бездетко Ю.В.* // ФТП. 2014. Т. 48. № 7. С. 890; *Mayorova T.L., Klyuev V.G., Bezdetko Yu.V.* // Semiconductors. 2014. V. 48. No. 7. P. 864.
11. *Mayorova T.L., Klyuev V.G., Zvyagin A.I.* // Eur. Phys. J. D. 2017. V. 71. No. 2. P. 71.
12. *Майорова Т.Л., Клюев В.Г., Звягин А.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 998; *Mayorova T.L., Klyuev V.G., Zvyagin A.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 824.
13. *Акимов А.Н., Климов А.Э., Морозов С.В. и др.* // ФТП. 2016. Т. 50. № 12. С. 1713; *Akimov A.N., Klimov A.E., Morozov S.V. et al.* // Semiconductors. 2016. V. 50. No. 12. P. 1713.
14. *Акимов А.Н., Ахундов И.О., Ищенко Д.В. и др.* // ФТП. 2020. Т. 54. № 8. С. 796; *Akimov A.N., Ahundov I.O., Ishchenko D.V. et al.* // Semiconductors. 2020. V. 54. No. 8. P. 951.

## The model of the photoconductivity excitation kinetics in surface-barrier structures

T. L. Mayorova<sup>a, \*</sup>, V. G. Klyuev<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, 394087 Russia

<sup>b</sup> Voronezh State University, Voronezh, 394006 Russia

\*e-mail: mtl084@yandex.ru

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