

О. Е. Коваленко

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЕНСОРАХ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР CdSe/ПЭТФ

Наноразмерные структуры на основе полупроводниковых частиц в диэлектрических матрицах представляют собой новый композиционный материал с особыми физико-химическими характеристиками. Его оптические свойства достаточно хорошо изучены [1]. Исследование фотоэлектрических свойств стало возможным с разработкой способов синтеза полимерных композиций с высокой концентрацией полупроводниковой фазы [2]. Для обеспечения высокой фотоэлектрической чувствительности структуры полимерная матрица должна обладать хорошими транспортными свойствами для носителей заряда. Использование фотопроводящих полимеров для этих целей позволило получить достаточно высокие значения фотоэлектрической чувствительности при сравнительно низкой концентрации полупроводника. Например, при объёмной концентрации полупроводниковой фазы 5 % квантовый выход структуры увеличился в 6 раз относительно квантового выхода чистого полимера (0.014 %) [3]. Увеличение объёмной концентрации полупроводниковой фракции в таких матрицах до 90 % привело к существенному (до 12 %) росту квантового выхода. Высокая фотоэлектрическая чувствительность отмечалась в структурах CdS/поливинилпиридин [4]. Использование методов вакуумного осаждения позволило получить структуры с высоким (до 95 % по объёму) содержанием полупроводниковых наночастиц [5]. В связи с этим, использование электропроводящих полимеров в качестве матрицы является не обязательным и имеются все основания ожидать проявления высокой фотопроводимости в полученных нами композициях CdSe/полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Настоящая работа посвящена исследованию фотоэлектрических свойств квантово-размерных структур CdSe/ПЭТФ, сформированных электронно-лучевым испарением в вакууме. Использовались варианты совместного и послойного (за 100–500 циклов) осаждения компонент из двух независимых источников. Общая толщина полученных пленок составляла 0.5–2 мкм. Полупроводниковая фракция представляла собой частицы размером 5–8 нм, который оценивался по величине голубого сдвига ширины запрещенной зоны [5]. Спектры фотопроводимости измерялись на автоматизированной установке, созданной на базе монохроматора МДР-3. Число падающих на образец фотонов не зависело от длины волны света. Использовалась компланарная система напыленных в вакууме индиевых электродов с шириной межэлектродного зазора 1 мм. Измерение дрейфовой подвижности носителей производилось при помощи лазера ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм и длительностью импульса

света 10 нс. При изучении оптического гашения фототока и влияния газовой среды на фотопроводимость структуры в качестве источника света использовались полупроводниковые светодиоды с λ от 510 до 635 нм.

Структуры, изготовленные послойным напылением, обладали значительно более высокой фотопроводимостью, чем пленки, полученные совместным испарением с такой же концентрацией CdSe. Фотопроводимость исследованных образцов достигала 10^{-7} Ом/см при $\lambda=470$ нм и интенсивности излучения $P \approx 1$ мВт/см². Отношение фототока к темновому току при этих же условиях приближалось к 10^2 . Типичные значения дрейфовых подвижностей в пленках с высокой концентрацией CdSe для электронов и дырок составляли 30 и 10 см²/(В·с) соответственно. Время жизни электронов, оцененное из кривых релаксации фотопроводимости, возбуждаемой прямоугольными импульсами света полупроводникового лазера с $\lambda = 635$ нм, составляло в среднем 35 мкс, а дырок – 20 мкс. Измерения квантового выхода при данной геометрии электродов не дали корректного результата из-за возникновения объемного заряда, препятствующего распространению носителей тока. Значения квантового выхода для образцов в сэндвич-ячейке достигали 20 %.

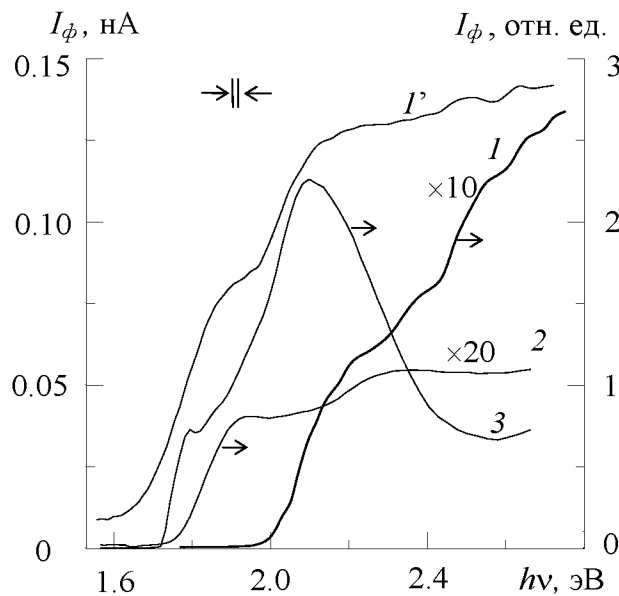


Рис. 1. Спектры фототока структур, изготовленных послойным напылением, при модулированном (1–3) с частотой 30 Гц и стационарном (I') освещении. Концентрация CdSe в образцах 1–3 равна примерно 70 %, их толщина – 0.59, 0.75 и 1.22 мкм соответственно

При модулированном освещении (рис. 1, кривые 1, 2) спектры фотопроводимости тонких образцов подобны их спектрам поглощения [5], и в них также проявляются эффекты размерного квантования. Длинноволновая граница фотоотклика совпадает с шириной запрещенной зоны

полупроводниковых частиц. Наблюдаемое увеличение фотоотклика с продвижением в коротковолновую область спектра является типичным для пленок толщиной, сравнимой с дебаевской длиной экранирования [6]. С увеличением толщины пленок намечается спад фотопроводимости в коротковолновой части спектра, характерный для массивных полупроводников. Следовательно, при соответствующем подборе геометрических параметров структуры можно управлять формой спектрального распределения фотопроводимости.

Кривые нарастания и спада фототока при освещении межэлектродного пространства прямоугольным световым импульсом длительностью 1 мс были несимметричными. Первая из них описывалась гиперболической тангенсоидой, а вторая состояла из двух гипербол с временами релаксации $\tau_1 < 0.1$ мс и $\tau_2 > 10$ с для образца 3, которые определяют процессы рекомбинации и высвобождение глубоких ловушек соответственно. Величина τ_2 резко возрастала с увеличением толщины одиночного слоя полимера и достигала иногда нескольких часов.

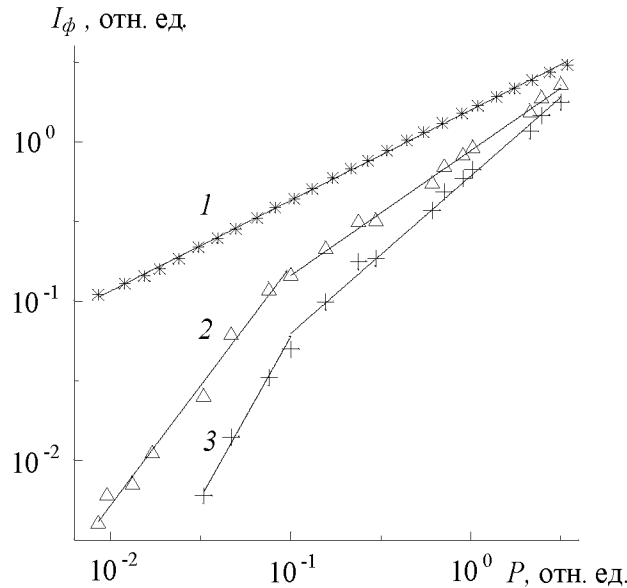


Рис. 2. Люкс-амперные характеристики образца 1 (см. Рис.1) при частоте модуляции: 1 – 0 Гц, 2 – 125 Гц, 3 – 1 кГц

Представленные на рис. 2 люкс-амперные характеристики (ЛАХ), записанные при непрерывном освещении $I_\phi \sim P^\gamma$ (где I_ϕ – фототок, P – интенсивность излучения), имеют наклон $\gamma \approx 0.5$ при любых уровнях засветки. В случае модулированной засветки они претерпевают излом и имеют два коэффициента наклона: от 1.2 до 2 в области малых интенсивностей света и от 0.6 до 1 при более сильном освещении. Наличие двух участков наклона ЛАХ указывает на то, что рекомбинация неравновесных носителей заряда происходит по двум каналам: через центры быстрой рекомби-

нации и очувствляющие рекомбинационные центры [6]. Наличие стационарной фотопроводимости при энергиях фотона меньших ширины запрещенной зоны, и большие времена релаксации фототока говорят о большой концентрации уровней прилипания в изучаемых структурах. Источником такого количества различных уровней в запрещенной зоне являются, видимо, области приповерхностного заряда полупроводника и слои диэлектрика, выполняющие функции ловушек для электронов. Кроме того, одиночный слой ПЭТФ толщиной 1–2 нм, который функционально уже является сплошным [5], может служить туннельно прозрачным барьером, с существенно различной прозрачностью для электронов и дырок, и пространственно их разделять вследствие того, что эффективная масса электрона на порядок меньше массы дырки в нанокристаллитах CdSe [7].

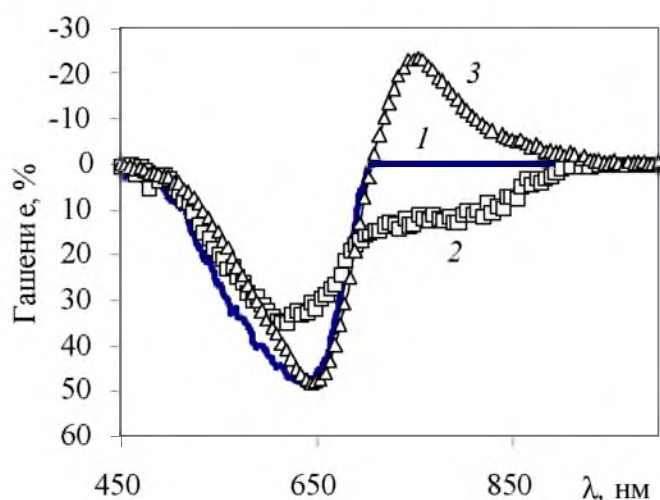


Рис. 3. Спектральное распределение оптического гашения фототока для структур CdSe/ПЭТФ с различной толщиной одиночного слоя ПЭТФ (кривые 1 и 3 – 2.32 нм, кривая 2 – 1.37 нм) и размером полупроводниковых частиц 7 нм (кривые 1 и 3) и 5 нм (кривая 2).

Содержание полупроводника – 60 об. %

Дополнительную информацию можно получить в результате исследования обнаруженного оптического гашения фототока при комнатной температуре, что, вообще говоря, не свойственно селениду кадмия [8]. При этом уровень гашения достигал 50 %. Были измерены зависимости гашения фототока от длины волны и интенсивности гасящего света. Типичный спектр оптического гашения фототока приведен на рис. 3 (кривая 1): эффект возникал при длинах волн, соответствующих энергии оптической ионизации центров находящихся в запрещенной зоне, и простирался в область собственного возбуждения. Чем выше фотопроводимость образца, тем более ярко проявлялся этот эффект. Интересно, что при помещении образца в атмосферу паров аммиака фотопроводимость образца значительно возрастала, а эффект гашения фототока исчезал. Вероятно, молеку-

лы аммиака, обладающие донорными свойствами, заполняют энергетические уровни таких центров, имеющих акцепторную природу. Максимум оптического гашения наблюдался при энергиях фотонов на 0.01..0.12 эВ меньше ширины запрещенной зоны E_g . Влияние геометрических параметров образцов на такое смещение не совсем ясно и требует дальнейшего изучения. Однако обнаружено, что на такой сдвиг влияет толщина отдельного слоя диэлектрика и размер полупроводниковой частицы. Чем ближе находятся друг к другу частицы полупроводника и меньший их размер, тем большее смещение максимума гашения относительно E_g .

В ряде случаев гашение наблюдалось в длинноволновой части спектра (до 950 нм) (рис. 3, кривая 2) или наоборот, дополнительная подсветка вызывала увеличение фототока (рис. 3, кривая 3). Такое поведение вероятно вызвано тем, что гасящий свет одновременно взаимодействует с несколькими типами центров fotocувствительности.

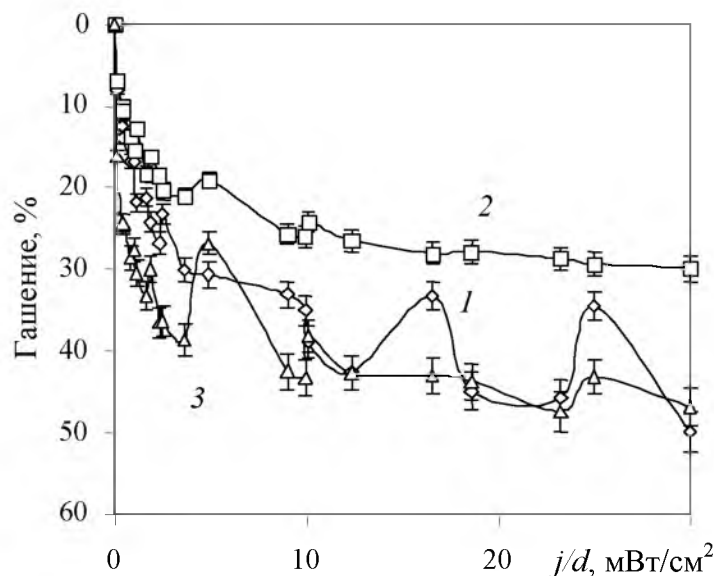
Величина гашения фототока зависела и от интенсивности гасящего излучения. Зависимости величины гашения от интенсивности света приведены на рис. 4. Они имеют осциллирующий характер и обратно пропорциональны интенсивности гасящего света. Последнее можно объяснить исходя из того, что концентрация свободных носителей связана с интенсивностью гасящего света следующим соотношением [9]:

$$n = \frac{g_r I}{g_s \gamma_{or} I_d}$$

где g_r и g_s – вероятность рекомбинации соответственно на r - и s -центрах ($g_r + g_s = 1$); γ_{or} – сечение захвата фотона при переходе электрона с v -зоны на r -центр; I – интенсивность возбуждающего света; I_d – интенсивность гасящего света. Осциллирующий характер этих кривых, вероятно, связан с тем, что эти структуры обладают примесной фотопроводимостью в используемом диапазоне длин волн. Наложение обоих примесных эффектов приводит к их взаимной конкуренции.

Замечено также, что усиливающая подсветка с $\lambda = 750$ нм для образца 3 (рис. 4) не изменяла характер зависимости оптического гашения от интенсивности гасящего света, а только смещает сигнал. Это говорит о том, что центры fotocувствительности, ответственные за увеличение сигнала, пространственно не связаны с очувствляющими центрами. Причина возникновения центров fotocувствительности окончательно не выяснена. Имеется предположение, что появление такого эффекта связано с длительным пребыванием образцов в парах аммиака.

Интересной особенностью этих структур оказалась их чувствительность к примесям паров водного раствора аммиака и воды в окружающей



1. *Рис. 4.* Зависимость оптического гашения фототока для образцов представленных на рис. 3 от интенсивности гасящего света

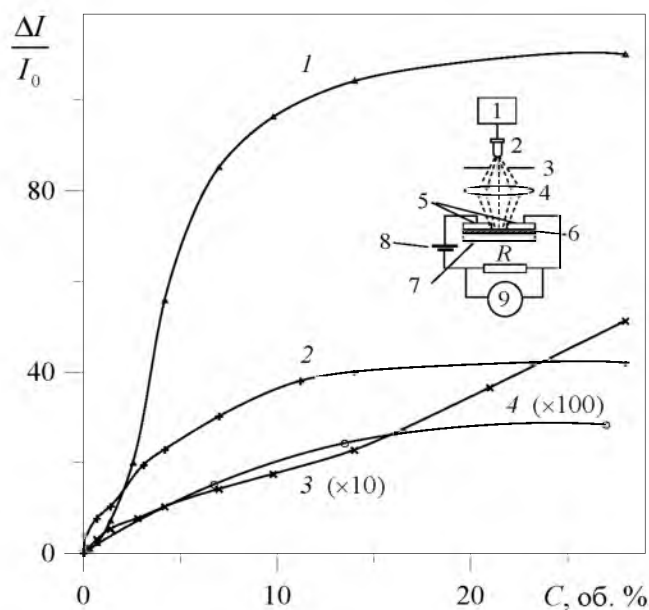


Рис. 5. Зависимость относительного изменения тока фотопроводимости от концентрации аммиака для структур с содержанием полупроводника 20, 50 и 90 об. % (кривые 1, 2, 3, соответственно) и концентрации паров воды для структуры с содержанием полупроводника 50 об. % (кривая 4).

На вставке схема экспериментальной установки: 1 – генератор, 2 – светодиод, 3 – диафрагма, 4 – собирающая линза, 5 – индиевые электроды, 6 – исследуемая структура, 7 – подложка, 8 – источник питания, 9 – селективный усилитель

среде при комнатной температуре. Свет от источника фокусируется в область межэлектродного промежутка и поглощается в приповерхностном слое тонкопленочной структуры, проводимость которой зависит от ее

параметров и состава окружающей среды. Появление газовой примеси приводит к изменению свойств пленки, что обуславливает изменение тока фотопроводимости, который регистрируется с помощью селективного усилителя. Изменение тока было использовано в качестве измеряемого параметра чувствительности такого датчика.

Исследованы свойства тонкопленочных структур в зависимости от содержания в окружающей среде примеси аммиака, паров водного раствора аммиака и воды. В качестве источника NH_3 использовался 10 % водный раствор аммиака. Температура в анализируемом объеме во всех случаях поддерживалась постоянной $\sim 20^\circ\text{C}$. При этом было обнаружено, что пары аммиака изменяют не только ток фотопроводимости, но и темновой ток в структуре. Так, если в камеру поместить образец, представляющий собой пленку ПЭТФ (без полупроводника) с напыленными индиевыми электродами, то при появлении в камере паров аммиака образец становился проводящим. Увеличение темновой проводимости, вероятно, связано с образованием на поверхности образца адсорбированного проводящего слоя. Поэтому для исключения темновой составляющей проводимости измерения проводились при облучении образца модулированным излучением при частоте модуляции света равной 20 Гц. Результаты исследования зависимости изменения тока фотопроводимости структуры CdSe/ПЭТФ от концентрации детектируемого газа приведены на рис. 5, где $\Delta I = I - I_0$, а I и I_0 модулированный ток в присутствии газовой примеси в анализируемом объеме и в атмосфере сухого воздуха соответственно. Как видно из рисунка, регистрируемый сигнал претерпевает значительные изменения, что позволяет рассматривать подобную структуру в качестве датчика газовых примесей. Наибольшей чувствительностью такая структура обладала по отношению к примесям аммиака (рис. 5, кривые 1–3). Регистрируемый при этом ток фотопроводимости был на один-два порядка выше в сравнении с результатами измерений, полученных при использовании других примесей (рис. 5, кривая 4), а диапазон регистрируемых примесей составлял 0.25–25 об. %.

Чувствительность структуры к примеси и диапазон регистрируемых концентраций можно изменять, варьируя соотношение компонентов полупроводник/диэлектрик в процессе изготовления структуры. Так, уменьшение объемной концентрации полупроводниковой фракции приводило к увеличению регистрируемого сигнала (см. рис. 5, кривые 1–3). При этом уменьшался диапазон регистрируемых концентраций. Насыщение тока фотопроводимости наблюдалось при меньших концентрациях газовых примесей также для образцов, имеющих более низкое содержание полупроводниковой фракции. Так как исследуемые образцы имели различную концентрацию полупроводниковой фракции, то и относительное

количество генерируемых неравновесных носителей было большим для структур с меньшей концентрацией полупроводника, что приводило к большому относительному изменению фотопроводимости структуры.

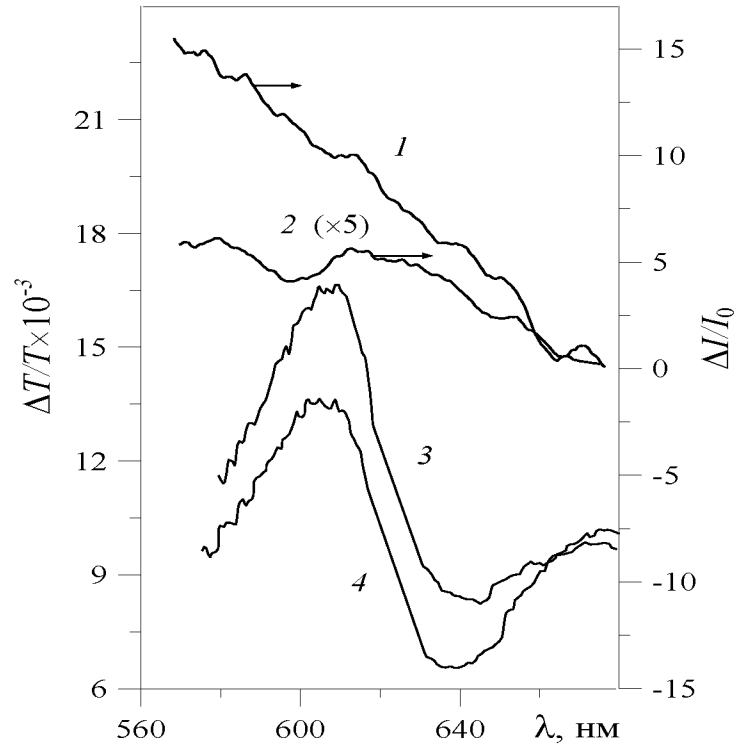


Рис. 6. Спектры относительного изменения фотопроводимости в парах аммиака и воды (кривые 1 и 2) и фотомодуляционные спектры в парах аммиака в сухом воздухе (кривые 3 и 4) для структуры с содержанием полупроводника 90 об. %.

$\Delta T/T$ – относительное изменение пропускания пленки T при облучении светом с $\lambda_p=633 \text{ nm}$

Величина сигнала для исследуемых структур зависела также от длины волны зондирующего излучения. Спектры относительного изменения фотопроводимости при облучении тонкопленочной структуры модулированным излучением в парах аммиака и воды приведены на рис. 6 (кривые 1, 2). Здесь ΔI и I_0 имеют тот же смысл, что и на рис. 5. Обнаружено, что обезвоженный аммиак (пары аммиака пропускались через осушитель) практически не изменял ток фотопроводимости структуры, но вызывал уменьшение поглощения света в структуре, как и влажный аммиак (рис. 6, кривые 3, 4). Пары воды, напротив, увеличивали фотопроводимость структуры (рис. 6, кривая 2), но при этом изменений в спектрах фотомодуляции не отмечалось. Интересно то, что пары водного раствора аммиака больше изменяют фотопроводимость в коротковолновой части спектра (рис. 6, кривая 1), когда влияние паров воды более равномерное. Можно предположить, что из-

менение поглощения, наблюдаемое в спектрах фотомодуляции при воздействии влажного и сухого аммиака, происходит из-за деактивации энергетических уровней электронных состояний, связанных с дефектами полупроводниковой структуры в приповерхностном слое. Вследствие донорных свойств аммиака, вероятно, происходит заполнение таких уровней, имеющих акцепторную природу. Отсутствие изменений тока фотопроводимости в атмосфере примеси обезвоженного аммиака и его рост во всем спектральном диапазоне в ходе адсорбции паров воды или водного раствора аммиака (см. рис. 6), вероятно, свидетельствуют об увеличении проводимости тонкопленочной структуры. Последнее облегчает перенос зарядов от наночастиц CdSe к металлическим электродам, тем самым увеличивая фотопроводимость структуры, что и регистрировалось в эксперименте. В области около 670 нм поглощение пленки не меняется, а изменение тока фотопроводимости имеет наименьшее значение (см. рис. 6, кривые 1, 2). Вероятно, полоса поглощения при 670 нм соответствует ионизированным вакансиям кадмия [10].

Представленные результаты показывают, что такие композиционные материалы являются перспективными как для создания различных фотоприемных регистрирующих устройств с заданной спектральной характеристикой, так и для создания газовых датчиков.

Автор выражает благодарность Гузовскому В. Г. за проведение измерений фотомодуляционных спектров исследуемых структур.

Литература

1. Гапоненко С. В. // ФТП. 1996. Т. 30, № 4. С. 577–619.
2. Vossmeyer T., Katsikas L. et al. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 7665–7673.
3. Greenham N. C., Xiaogang Peng, and Alivisatos A. P. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 24. P. 17628–17637.
4. Акимов И. А., Денисюк И. Ю., Мешков А. М. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72, № 4. С. 1026–1032.
5. Борбицкий А. С., Войтенков А. И., Редько В. П. // Письма ЖТФ. 1996. Т. 22, № 13. С. 1–5.
6. Палатник Л. С., Сорокин В. К. // Основы пленочного полупроводникового материаловедения. М.: Энергия, 1973.
7. Todd D. Krauss, Louis E. Brus // Materials Science and Engineering. 2000. В. 69–70. P. 289–294.
8. Бьюб Р. // Фотопроводимость твердых тел. М., 1962.
9. Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. // Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев, 1981.
10. Гриневич В. С. и др. // Известия вузов. Физика. 1990. № 5. С. 106–109.