



УДК 621.382+539.21

ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЙ

А.Г. Роках, С.В. Стецюра, А.А. Сердобинцев

Саратовский государственный университет,
кафедра физики полупроводников
E-mail: semiconductor@sgu.ssu.runnet.ru

В работе дана история и современное состояние исследований сублимированных в вакууме фотопроводящих гетерофазных пленок CdS-PbS. Пленки изготовлены из полупроводников, имеющих ограниченную взаимную растворимость. Найдены причины повышенной стойкости к деградации, в частности к радиации (облучение γ -квантами и ускоренными электронами). Она объясняется отвлечением рекомбинационного потока от широкозонной фазы в узкозонную. В узкозонную фазу переходят также дефекты, образуемые облучением. Уменьшение количества дефектов в широкозонной фазе гетерофазного полупроводника в результате отвлечения рекомбинационного потока и радиационно-стимулированной диффузии ведет к расшатыванию кристаллической решетки узкозонной фазы. При облучении ионами средних энергий это приводит к увеличению выхода вторичных ионов (Pb^{+}) при освещении, то есть к вторично-ионному фотоэффекту, наблюдавшемуся и исследованному нами впервые. В статье также рассмотрена возможность использования нанотехнологий при создании наноразмерных включений в гетерофазном полупроводнике.

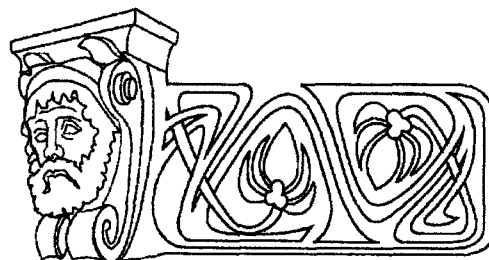
HETEROPHASE SEMICONDUCTORS UNDER ACTION OF IRRADIATIONS

A.G. Rokakh, S.V. Stetsyura, A.A. Serdobintsev

The history and current state of our heterophase photoconducting CdS-PbS films investigations are observed. Films were prepared by the vacuum evaporation method from the materials with limited mutual solubility. Reasons of increased degradation stability with respect to radiation (in particular γ - and electronic irradiations) are found out. Degradation stability is explained by diversion of recombination flow from wide-gap phase to narrow-gap. Radiation stimulated defects also move to narrow-gap phase. Defect density decreasing in wide-gap phase of semiconductor caused by diversion of recombination flow and radiation-stimulated diffusion leads to weakening of narrow-gap phase crystal lattice. This results in secondary ion yield (Pb^{+}) increasing under ion bombardment and white light illumination. This phenomenon, called secondary-ion photoeffect, was observed and investigated for a first time. The possibility of nanotechnology application to creation of nano-sized inclusions in heterophase semiconductor is also considered.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования радиационных, фотоэлектрических и оптических характеристик полупроводниковых материалов и приборов было начато в Саратовском университете еще в 1960-х гг. под руководством профессора З.И. Кирьяшкиной. Исследования проводились в основном на сульфиде, селениде и теллуриде кадмия и их твердых растворах [1]. Уже тогда было отмечено, что обла-



дающие высокой чувствительностью к освещению в видимой области широкозонные полупроводники типа CdS имеют низкую деградационную стойкость вследствие заметного влияния носителей заряда, возникающих под действием облучения, на их электрические характеристики. Низкая деградационная стойкость таких широкозонных структур существенно сужала область их применения, но уникальная чувствительность к свету видимого диапазона и возможность использования люминесцентных свойств этих материалов в сине-зеленой области спектра способствовали дальнейшему исследованию этих материалов и поиску путей повышения деградационной стойкости широкозонных полупроводников. Эти исследования проводились научной группой под руководством ученика З.И. Кирьяшкиной профессора А.Г. Рокаха [2] (Члены группы, принимавшие участие в работе на разных ее этапах, указаны в публикациях, ссылки на которые приводятся в конце статьи.)

Поскольку на тот момент уже имелись сведения, полученные как самой научной группой, так и почерпнутые из периодической литературы [3] об имеющейся аналогии механизмов воздействия светового и ионизирующего излучений на полупроводниковые материалы, то параллельно с изучением фотоэлектрических характеристик стали проводиться исследования воздействия ионизирующих излучений на широкозонные материалы. Результаты этих исследований были использованы при написании статей, монографии [1], создании новых учебных курсов и учебных пособий, защите 8 кандидатских и 2 докторских диссертаций.

Эксперименты в области технологии изготовления полупроводниковых пленок и приборов привели к тому, что были получены полупроводники без ухудшения фотоэлектрических характеристик в видимой об-



ласти спектра, но с деградиционной и, в частности, с радиационной стойкостью, превышающей стойкость «чистого» CdS на несколько порядков [4]. Была разработана технология таких полупроводников [5], а исследования приобрели новую направленность, связанную с разработкой модели радиационно-стойкого широкозонного полупроводника.

1. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для повышения радиационной стойкости требуется, как показали наши исследования, введение узкозонных включений в широкозонный материал [6]. Примером радиационно-стойкого диэлектрика может служить карбид кремния, обладающий большой термостойкостью вплоть до температур «вишневого каления». Причиной радиационной и термостойкости карбида кремния можно считать его неоднородность, гетерофазность, связанную с наличием кристаллографических модификаций этого соединения.

Получаемые нами гетерофазные пленки также могут работать в условиях повышенного радиационного фона и при воздействии других экстремальных факторов практически без изменения своих основных электрофизических характеристик и рабочих параметров. Исследования показали, что добавление в CdS некоторого количества PbS, существенно повышает радиационную стойкость поликристаллических пленок типа CdS и стабильность их фотоэлектрических характеристик. Исследования фотоутомляемости в Институте полупроводников АН Украины подтвердили их высокую стойкость к деградации. Высокая стойкость к деградации этих пленок была подтверждена и во время испытательного полета на искусственном спутнике Земли, выполненного в середине 1980-х гг. прошлого века.

При использовании указанных полупроводников в составе исходной шихты на подложке получается гетерофазная пленка, поскольку CdS и PbS обладают ограниченной взаимной растворимостью, то есть получается некая широкозонная матрица с узкозонными включениями. Пленка была приготовлена термическим испарением в вакууме спеченной шихты, состоящей из CdS и PbS и добавок, содержащих соли меди и никеля для получения оптимального удельного сопротивления и его изменения под действием

света. Пленка осаждалась на стеклянную или слюдяную подложку и имела толщину порядка микрона. Затем полученная пленка отжигалась на воздухе и снабжалась алюминиевыми контактами, нанесенными испарением в вакууме и имеющими встречно-штыревую форму.

2. ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ФОТОУТОМЛЯЕМОСТЬ, ЭФФЕКТ «МАЛЫХ ДОЗ» И ДРУГИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПЛЕНОК

Исследовались структура, электрофизические и фотоэлектрические характеристики, оптические свойства, люминесценция, фазовый состав, а также распределение фаз по глубине пленки [7–12]. Фотоэлектрические свойства пленок изучались как в традиционных продольном и поперечном режимах, так и в комбинированном продольно-поперечном режиме, разработанном авторами статьи с учетом специфики изучаемых образцов [13].

Наиболее ярко радиационная стойкость гетерофазных полупроводников проявлялась при облучении их ускоренными электронами средних энергий и при γ -облучении. Электронное облучение является, с одной стороны, фактором ближнего космоса, а с другой – модельным видом излучения, позволяющим, как нами было показано [14], смоделировать поведение при других видах ионизирующих облучений (например, γ -лучей). Так, в результате облучения электронным потоком с энергией электронов 10–20 кэВ мощностью $5 \cdot 10^{-2}$ Вт/см² удельная чувствительность CdS без добавления PbS изменяется на несколько порядков, а у образца предлагаемого состава – на 7–12%. Предельная доза облучения составляла соответственно 10^5 и 10^9 рад. Причем незначительные изменения токов после обработки ионизирующим излучением зачастую происходили в сторону увеличения значения тока. Такие изменения под действием ионизирующих излучений известны в природе и технике и получили название «эффекта малых доз». Но используемые нами дозы не являются малыми для полупроводников и, как свидетельствуют результаты, приводимые в отечественной и зарубежной литературе, «чистые» полупроводники деградируют при аналогичных внешних воздействиях. Поэтому мы вправе были предположить, что



наблюдаемый «эффект малых доз» связан с процессами, происходящими внутри полупроводника при облучении.

Нами было показано, что у поликристаллических слоев на основе гетерофазного материала CdS–PbS одновременно возникает другое полезное свойство – повышенная фоточувствительность. Исследуемые пленки на основе ограниченных твердых растворов веществ типа A^2B^6 – A^4B^6 с преимущественным содержанием широкозонной компоненты могут обладать сверхлинейной или линейной люкс-амперной характеристикой (показатель сверхлинейности 1.1–2.0), малым коэффициентом фотоутомляемости (0.85–1.05). Поскольку коэффициент фотоутомляемости представляет собой отношение фототока после длительной интенсивной засветки к фототоку после длительной выдержки в темноте, то существование коэффициента больше единицы означает «отрицательную» фотоутомляемость, по смыслу близкую к «эффекту малых доз».

Исследования динамических характеристик (модулированное освещение, переменное напряжение) показали меньшую радиационную стойкость гетерофазного материала CdS–PbS [15], из чего были сделаны выводы о влиянии легирующих примесей и соответственно глубины залегания энергетических уровней на радиационную и деградационную стойкость фоточувствительных полупроводников. Было сделано предположение о разном влиянии электронного облучения на центры с глубокими и мелкими уровнями (селективность воздействия), а также о гетерирующей роли узкозонной компоненты. Косвенно сделанные предположения подтвердились при исследовании термостимулированных токов. Они заключаются в том, что в различных частях гетерофазного (варизонного) полупроводника под действием радиации происходят различные процессы, связанные с выделением неодинаковых порций энергии при рекомбинации возбуждений в участках полупроводника с различной шириной запрещенной зоны.

Действительно, в широкозонной части порция энергии, выделяемая в акте рекомбинации, может существенно превышать такую в узкозонной части. Так, в рассматриваемом нами «модельном» веществе CdS–PbS

ширина запрещенной зоны компонентов пары, образующих ограниченный твердый раствор, составляет 2.4 и менее 0.4 эВ соответственно. Поэтому в широкозонной части энергия, «расшатывающая» кристаллическую решетку, существенно превышает таковую для узкозонной части, что в конечном итоге приводит к большей подвижности дефектов в широкозонной части, по сравнению с узкозонной. Благодаря этому дефекты накапливаются в узкозонной компоненте образца.

Еще сильнее может влиять варизонность (гетерофазность) на поведение электронного возбуждения (возбуждения электронной подсистемы). Как было нами предположено и показано, в такой системе происходит «перетекание» возбужденных радиацией электронно-дырочных пар от компоненты с большей шириной запрещенной зоны в узкозонную компоненту.

В исследуемом полупроводнике реализуется необходимый потенциальный рельеф, способствующий переходу возбужденных носителей заряда и точечных дефектов, возникающих под действием радиации, из широкозонной области полупроводника в узкозонную, которая ввиду ее низкоомности и малого объема не играет заметной роли в фотопроводимости подобных гетерофазных структур.

3. ВНЕШНИЙ ВТОРИЧНО-ИОННЫЙ ФОТОЭФФЕКТ

В последние годы нами были возобновлены исследования фотоэлектрических характеристик гетерофазных пленок CdS–PbS в совокупности с исследованиями их радиационной стойкости, но уже под действием ионных пучков. В связи с этими исследованиями нами впервые был обнаружен внешний ионный фотоэффект. В рецензии на статью [16], посланную нами в журнал «Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B», редактор журнала назвал эффект «уникальным». Этот и последующие разделы статьи будут посвящены именно новым, недавно полученным результатам, поэтому будет проведено более подробное рассмотрение наблюдавшихся явлений.

Исследование действия облучения на материалы современной микро- и нанoeлектроники является актуальной задачей, так как однозначная интерпретация наблюдае-



мых явлений для многих конкретных случаев отсутствует. В данном параграфе рассмотрены особенности взаимодействия пучка ускоренных ионов с плёнками фоточувствительных поликристаллических гетерофазных полупроводников CdS-PbS при одновременном воздействии ионного и светового облучений.

Так как плёнки CdS-PbS обладают высокой чувствительностью к свету видимого диапазона (изменение удельного сопротивления составляет до 7 порядков величины), то представляет интерес исследование влияния облучения таким светом на выход компонентов пленки в процессе ионного травления. Исследование реакции выхода вторичных ионов на освещение также может быть полезным при изучении процессов фотопроводимости, происходящих во время засветки гетерофазного образца.

Исследования проводились на установке вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), созданной на базе масс-спектрометра МИ-1305. В качестве источника оптического излучения использовалась лампа накаливания мощностью 150 Вт. Основное внимание уделяется исследованию реакции выхода вторичных ионов свинца и кадмия, а также их оксидов на освещение образца.

Одним из способов исследования является запись участков масс-спектра исследуемого образца, содержащих пики свинца, кадмия и их оксидов. Полученные в ходе исследований типичные участки масс-спектров представлены на рис. 1, *а* (в темноте) и на рис. 1, *б* (при освещении). Соотношение кадмия и свинца, рассчитанное из темнового спектра ВИМС, составило 92.87 и 7.13% соответственно. Соотношение этих же компонент, рассчитанное при освещении белым светом, равно 86.1 и 13.9% (см. рис. 1, *б*). Как видно из результатов измерений, выход вторичных ионов свинца увеличился, а кадмия — уменьшился. Изменение соотношения является показателем различного влияния оптического излучения на интенсивность выхода кадмия и свинца из гетерофазной пленки.

На рис. 2 представлены профили кадмия, свинца и их оксидов. Запись профилей является вторым способом изучения влияния света на ионное травление. При записи данных профилей свет включался с частотой модуляции 15 мГц. Относительное изменение

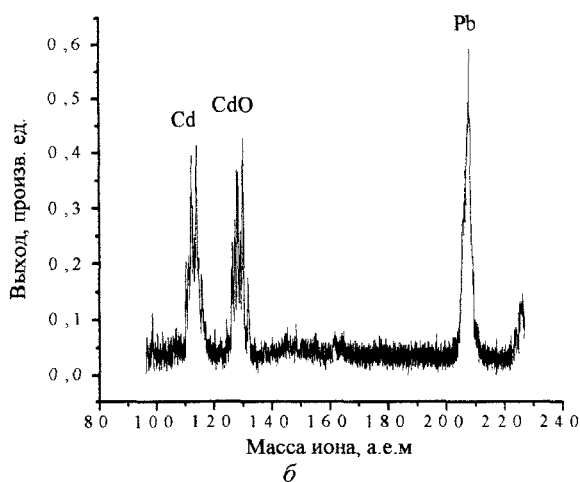
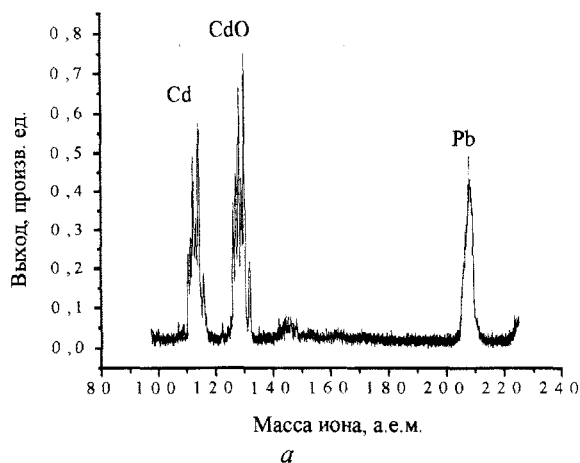


Рис. 1. Участок масс-спектра образца CdS-PbS, записанный в темноте (*а*) и при освещении белым светом (*б*)

выхода вторичных ионов при освещении для образцов из различных партий составило: по свинцу 2–25%, по кадмию 24–35%, по оксиду свинца 10–43% и по оксиду кадмия 4–5%. Причем в случае свинца наблюдался рост уровня выхода при включении света, для кадмия и оксида свинца — уменьшение выхода при освещении. Реакция на изменение освещенности оксида кадмия была нестабильна, наблюдались как рост, так и падение выхода ионов. После выключения освещения выход всех компонентов возвращался к исходным темновым значениям.

Согласно литературным данным, подавление процесса образования положительно заряженных вторичных ионов из металлических и полупроводниковых мишеней, как правило, связано с понижением работы выхода электронов [17].

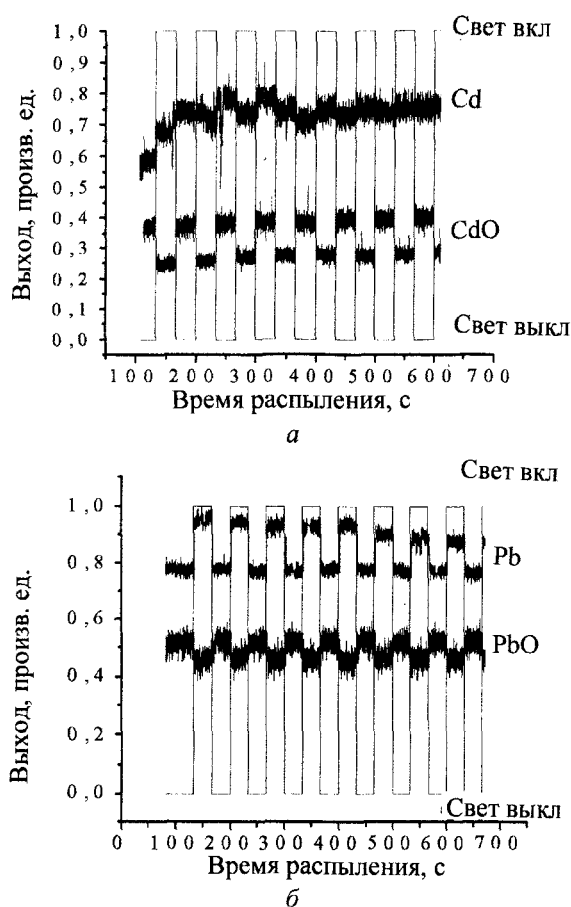


Рис. 2. Профили кадмия и его оксида (а) и профили свинца и его оксида (б) при импульсной засветке белым светом

Время релаксации сигнала при изменении освещенности имеет порядок величины менее одной секунды. Можно предположить, что процессы, ответственные за влияние света на ионное травление, имеют электронную природу. Поэтому при анализе изменения выхода ионов в результате кратковременного освещения можно не учитывать длительные процессы, связанные, например с адсорбцией кислорода из первичного пучка. Тогда изменение работы выхода, определяющее скорость выхода вторичных ионов при освещении, происходит за счёт увеличения концентрации свободных электронов при освещении. В результате, изменяется положение квазиуровня Ферми для электронов и их работа выхода [18]. Так можно объяснить уменьшение выхода ионов Cd при освещении.

В узкозонных включениях фазы PbS положение квазиуровня Ферми практически неизменно. Это связано с высокими значениями исходной концентрации электронов и

скорости рекомбинации неравновесных носителей заряда. Поэтому в PbS указанный эффект оказывается очень слабым. Кроме того, с его помощью принципиально невозможно объяснить увеличение выхода ионов Pb при включении освещения.

Для объяснения нетипичного поведения выхода ионов свинца предлагается объяснение, основанное на модели гетерофазного полупроводника, стойкого к деградации [19]. При освещении белым светом неравновесные носители заряда генерируются во всем объеме пленки. Но они оказывают значительное влияние на концентрацию носителей заряда только в широкозонных областях – CdS, CdO, PbO. Скорость рекомбинации носителей заряда в узкозонных включениях велика, поэтому там положение уровня Ферми стабильно. Кроме того, неравновесные носители заряда дрейфуют в полях гетеропереходов из широкозонных областей в узкозонные (включения PbS). В результате они концентрируются в потенциальных ямах и рекомбинируют там. Выделяющаяся при рекомбинации энергия передаётся атомам кристаллической решётки. Таким образом, атомы в узкозонных включениях, обогащенных свинцом, переводятся в возбуждённое состояние. Следовательно, возрастает скорость выхода атомов Pb. Это находится в соответствии с наблюдаемым увеличением их выхода при освещении, так как свинец вследствие весьма ограниченной растворимости PbS в CdS [20] сосредоточен именно в узкозонных включениях.

Другим аспектом исследуемого эффекта является изменение положения пиков свинца и кадмия на оси атомных масс. Так как травление ведётся пучком положительно заряженных ионов кислорода, поверхность образцов с большим сопротивлением заряжается положительно. Этот эффект возникает из-за невозможности быстрого стекания заряда на металлическую кассету держателя образца. Изменение потенциала поверхности исследуемой пленки в ходе эксперимента может являться причиной сдвига масс-спектра по оси атомных масс в сторону больших значений.

Рассмотрим принцип разделения ионов по массам в используемом масс-спектрометре. Как известно из литературы [21], при



ионном распылении подавляющее большинство образующихся вторичных ионов однократно ионизовано. Ионная оптика прибора настроена на регистрацию именно таких ионов, поэтому будем рассматривать только их. В используемой установке регистрируются положительные вторичные ионы, поэтому к образцу прикладывается положительный потенциал U . В ионопроводе от образца к сепаратору находится электрод при нулевом потенциале. В поле, создаваемом разностью указанных потенциалов, вторичный ион приобретает энергию eU , где e – заряд электрона. В то же время его энергия равна $\frac{mv^2}{2}$, где m – масса иона, v – его скорость. Выражая скорость, получаем:

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}.$$

Когда ион пролетает магнитный сепаратор, на него действует сила Лоренца:

$$F = evB \sin \alpha,$$

где B – индукция магнитного поля в сепараторе, α – угол между скоростью иона и линиями магнитной индукции, в используемой установке равный 90° . В сепараторе на ион действует только сила Лоренца, сообщающая ему центростремительное ускорение, поэтому, согласно второму закону Ньютона,

$$\frac{mv^2}{R} = evB \sin \alpha,$$

где R – радиус орбиты вторичного иона в поперечном магнитном поле. Выразив из полученных соотношений радиус, получим основную формулу используемого масс-спектрометра:

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2m}{e}} U.$$

Так как в данном случае радиус постоянен из-за неподвижности детектора вторичных ионов, масса также равна константе потому, что регистрируется один и тот же элемент, тогда B может изменяться только за счет изменения ускоряющего напряжения U . Оно может в нашем случае изменяться из-за изменения потенциала образца, то есть из-за его зарядки.

В эксперименте использовался магнитосекторный масс-спектрометр МИ-1305, следовательно, сдвиг происходил из-за изменения величины напряженности магнитного поля, при которой ионы соответствующей массы попадали в детектор. В качестве детектора использовался вторично-электронный умножитель (ВЭУ).

Напряженность магнитного поля регистрировалась с помощью датчика Холла ПХЭ 606118 А, имеющего постоянную чувствительность в используемом диапазоне полей. Обозначим через V величину холловского напряжения, которое регистрируется при записи спектров. Тогда $V = aB$, где a – чувствительность датчика Холла. В качестве точки отсчета выберем эталонный металлический образец, поверхностная зарядка которого равна нулю. После несложных преобразований получаем:

$$\frac{U_1}{V_1^2} = \frac{U_2}{V_2^2},$$

где U_1, V_1 – значения, соответствующие металлу, U_2, V_2 – значения для высокоомного образца. Пусть $U_2 = U_1 + \Delta U$, $V_2 = V_1 + \Delta V$, тогда

$$\Delta U = U_1 \Delta V \frac{(\Delta V + 2V_1)}{V_1^2}. \quad (1)$$

При сравнении масс-спектров исследуемых образцов, как и предполагалось, наблюдались сдвиги пиков свинца и кадмия по оси атомных масс относительно пиков тех же элементов, полученных при записи масс-спектров металлических образцов (рис. 3). Искаженный вид пика, полученного с исследуемого образца, объясняется его зарядкой. Так как заряд на поверхности положителен, то суммарная ускоряющая разность потенциалов растет и пик сдвигается в сторону больших масс. Кроме того, при записи участков масс-спектра одного и того же фоточувствительного образца наблюдались сдвиги в темноте и при освещении (рис. 4). Такое поведение говорит о том, что фоточувствительные образцы изменяют свое сопротивление при освещении, в результате чего меняются условия стекания заряда. Так как при освещении сопротивление образцов становится меньше, то и их зарядка должна уменьшаться, что подтверждается сдвигом пиков в сторону меньших масс.

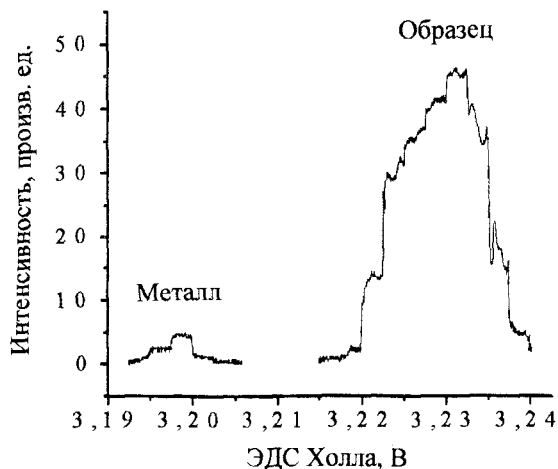


Рис. 3. Пики Pb с масс-спектров металлического и CdS-PbS образцов

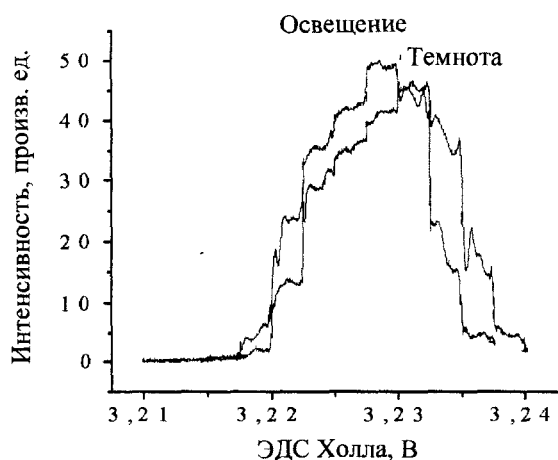


Рис. 4. Пики Pb с масс-спектра одного и того же CdS-PbS образца в темноте и при освещении белым светом

При расчете по формуле (1) были получены следующие значения зарядки, определенные по пикам кадмия и свинца для различных образцов (таблица).

Зарядка поверхности образцов, рассчитанная по формуле (1), В

Номер образца	Кадмий		Свинец	
	Темнота	Свет	Темнота	Свет
69д	55.34	30.69	77.86	45.41
69е	111.09	61.51	27.05	11.53
48	56.96	26.09	128.71	58.96
47	74.4	47.89	75.33	64.04

Как видно из вышесказанного, обнаруженный эффект имеет сложную природу и требует продолжения исследований.

4. МОДЕЛЬ ДЕГРАДАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ФОТОПРОВОДЯЩЕЙ СИСТЕМЫ

Увеличение радиационной стойкости широкозонных полупроводников можно объяснить исходя из предположения, что деградация широкозонного полупроводника группы A^2B^6 определяется особенностями рекомбинации, приводящими к рекомбинационно-стимулированному образованию и распаду рекомбинационных центров. Отвлечение рекомбинационного потока от широкозонной фазы должно, таким образом, повышать стойкость к деградации широкозонного полупроводника (CdS). Что касается стойкости узкозонного (PbS), то неравновесные носители заряда составляют небольшую долю от равновесных и мало изменяют ситуацию. Исследования спектра люминесценции подтвердили предположение об отвлечении канала рекомбинации [7].

Кроме неравновесных носителей заряда облучение приводит к возникновению дефектов, которые в дальнейшем мигрируют по полупроводнику. Указанная деградация в случае фотопроводимости имеет два основных проявления: во-первых, значительное уменьшение фотопроводимости, и, во-вторых, значительное увеличение темновой проводимости. Первое явление объясняется увеличением числа дислокаций и точечных дефектов, играющих роль центров быстрой безызлучательной рекомбинации. Второе явление обычно связывается с увеличением концентрации мелких доноров (прежде всего Cd), которое может происходить из-за распада донорно-акцепторных пар [22], либо благодаря эффекту допорогового дефектообразования.

В гетерогенных полупроводниковых материалах возбуждение электронной подсистемы приводит к геттерированию (аккумуляции) дефектов в областях с малым коэффициентом их диффузии. Это связано с тем, что широкозонная (рабочая) область материала приобретает повышенный коэффициент диффузии, а в узкозонной (области стоков) он остается низким. Таким образом, модель основана на факте различной степени интенсификации диффузии дефектов радиационным воздействием в узкозонных и широкозонных



компонентах гетерогенной системы, в частности в CdS–PbS.

Рассмотрим подробнее высказанные предположения. Известно, что облучение твердых тел может приводить к существенной стимуляции диффузии дефектов в них [23–25]. Можно выделить три основных механизма радиационно-стимулированной диффузии (РСД). Например, в [23] рассмотрена стимуляция диффузии центров рекомбинации при передаче им энергии свободных носителей заряда (СНЗ) в результате их рекомбинации.

РСД по данному механизму имеет место в широкозонной фазе CdS–PbS, поскольку рекомбинация в ней идет через локальные центры и за счет широкой запрещенной зоны энергия может быть значительной.

Поскольку точечные дефекты в кристаллах представляют собой подвижные объекты, их концентрация N должна подчиняться уравнению непрерывности. С учетом граничных и начальных условий и преобладания диффузионной составляющей тока над дрейфовой задача о движении дефектов в гетерогенном фотопроводнике CdS–PbS в общем виде выглядит следующим образом [26]:

$$\nabla(D_i \nabla N_i) + \nabla(\mu_i N_i \mathbf{E}_i) + G_i - R_i = \partial N_i / \partial t,$$

$$\nabla(D_j \nabla N_j) + \nabla(\mu_j N_j \mathbf{E}_j) + G_j - R_j = \partial N_j / \partial t,$$

$$N_i(\mathbf{r}, 0) = 0, \quad N_j(\mathbf{r}, 0) = 0,$$

$$\text{grad } N_i|_{r \in \rho_i} = 0, \quad \text{grad } N_j|_{r \in \rho_j} = 0,$$

$$\begin{aligned} -D_i \left. \nabla N_i \right|_{S_{ij}} &= -D_j \left. \nabla N_j \right|_{S_{ij}} = \\ &= [(D_i / a_i) N_i - (D_j / a_j) N_j] \Big|_{S_{ij}}. \end{aligned}$$

Здесь индекс i относится к широкозонным, а j – к узкозонным областям. G и R – скорости генерации и рекомбинации дефектов соответственно, a – постоянная решетки; через S_{ij} обозначается граница между i и j областями.

Поскольку единственным свойством гетерогенной системы CdS–PbS, используемым нами при постановке задачи, была значи-

тельная неоднородность коэффициента диффузии, данная задача имеет более широкое применение, чем только к системе CdS–PbS, а именно к гетерогенным твердотельным системам с сильно неоднородным коэффициентом диффузии. Рассматривая фотопроводник CdS–PbS в качестве модельной гетерогенной системы, мы провели оценку величины коэффициента РСД междоузельных атомов серы под действием облучения электронным потоком ($10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ при плотности тока пучка 10^{-6} А/см^2 , ускоряющем напряжении 20 кВ). Было установлено, что в узкозонных включениях системы CdS–PbS ни один из известных механизмов не приводит к существенной стимуляции диффузии дефектов (максимальный полученный коэффициент диффузии $D_{\text{РСД}} = 10^{-25} \text{ см}^2/\text{с}$). В широкозонной же компоненте происходит значительное увеличение коэффициента РСД дефектов по первому из перечисленных механизмов: $D_{\text{РСД}} = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Это значение выглядит достаточно реальным, поскольку экспериментально полученный коэффициент РСД продуктов радиолиза при облучении CdS рентгеновскими лучами (мощность дозы 250 рад/с) D^* составлял $10^{-12} \div 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ [27], а в рассматриваемом нами случае мощность излучения была на три порядка выше.

Такое различие в коэффициентах РСД глубоких центров в компонентах CdS–PbS связано с непрямым характером рекомбинации через уровни дефектов, а также с большой шириной запрещенной зоны широкозонной компоненты ($E_g > 2 \text{ эВ}$) и соответственно значительной глубиной залегания рекомбинационных уровней (рис. 5), тогда как в узкозонных включениях ($E_g < 0.8 \text{ эВ}$) идет прямая рекомбинация и передачи дефектам энергии не происходит. Таким образом, система CdS–PbS в условиях возбуждения представляет собой материал, сильно неоднородный по коэффициенту диффузии дефектов, ответственных за процесс рекомбинации свободных носителей заряда.

Разработанная диффузионная модель не является исчерпывающей, но позволяет получить численные результаты, сравнимые по порядку величины с экспериментальными данными.

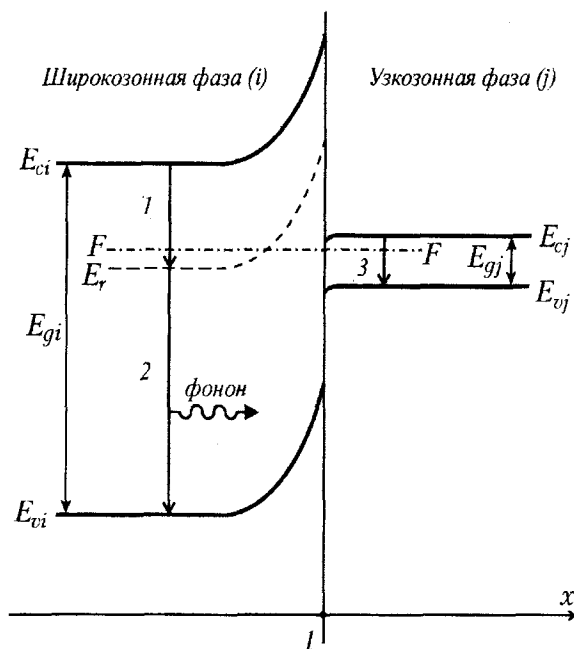


Рис. 5. Зонная диаграмма гетерогенной фотопроводящей системы. Индекс i относится к широкозонной, j – к узкозонной фазе. E_{ci} , E_{cj} – дно зоны проводимости, E_{vi} , E_{vj} – потолок валентной зоны, F – уровень Ферми, E_r – уровень дефекта, E_{gi} , E_{gj} – ширина запрещенной зоны. На диаграмме показаны процессы: 1 – захват электрона из зоны проводимости на рекомбинационный уровень, образованный дефектом, 2 – рекомбинация захваченного электрона с испусканием фонона, передающего энергию дефекту, что приводит к увеличению вероятности его диффузионного скачка, 3 – прямая межзонная рекомбинация

5. СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРАДИЦИОННЫХ И НОВЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Активное развитие нанотехнологий, рост интереса к органическим полупроводникам привел нас к решению использовать современные возможности в наших исследованиях. В настоящей работе приведен лишь один пример использования нанотехнологий, связанный с разработкой деградационно-стойких неорганических полупроводников типа CdS с наноразмерными включениями солей свинца. Преимущество использования органических мономолекулярных слоев для этих целей заключается в возможности точной дозировки количества свинца, нанесенного на неорганический материал, которое трудно было точно задать в процессе изготовления полупроводников термическим испарением в вакууме. Нами использовался органический слой арахината свинца в качестве источника металла. Нанесение органи-

ческих монослоев арахината свинца на поликристаллическую пленку сульфида кадмия, полученного термическим испарением в вакууме, осуществлялось методом Шеффера [28]. Для контроля прохождения диффузии применялось травление методом ВИМС. В литературе нами были обнаружены аналогии нанесения трехвалентных и двухвалентных металлов из органических соединений на твердые поверхности методом Ленгмюра-Блоджетт. Так, в работе [29] рассматривался способ нанесения Ag из соли стеариновой кислоты методом многократного погружения и извлечения образца через органический слой. Но такой комплекс технологических операций, который был проведен нами для получения пленки CdS, имеющей наноразмерные включения PbS, разработан и применен впервые. Была не только произведена отработка условий получения рабочей среды для нанесения органической пленки и выяснены оптимальные условия для переноса мономолекулярных слоев арахината свинца на неорганическую пленку, но и показана возможность использования органических монослоев в качестве транспортёра металла на неорганическую подложку. Процесс диффузии свинца из органической в неорганическую пленку проходил при 500 °C в течение 90 минут. Исследования в этом направлении в настоящее время продолжаются, но уже показана зависимость свойств неорганической пленки от количества нанесенных органических монослоев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования гетерофазных широкозонных полупроводников типа CdS-PbS, которые показали ранее высокую радиационную стойкость, привели к обнаружению нового эффекта, лежащего на стыке физики ионизирующих излучений, оптики и физики твердого тела. Мы видим широкие возможности применения внешнего ионного фотоэффекта в полупроводниковой технологии. В частности, возможно селективное (по отдельным элементам) управление скоростью ионного травления с помощью света. Кроме того, ионный фотоэффект может использоваться для управления посредством освещения составом потока в процессе катодного (ионного) распыления. Перспективным для



полупроводниковой технологии является возможность изменения стехиометрического состава потока распыляемого вещества и нанесения пленки с селективным варьированием состава с помощью света. Необходимо отметить, что в данном случае в качестве мишени должен выступать гетерофазный материал подходящего состава.

Проводимые нами в настоящее время исследования опираются на введенные нами представления о гетерофазном механизме радиационной стойкости. Эти представления основаны на движении возникающих в процессе облучения дефектов, электронных возбуждений, а также собственных точечных дефектов в потенциальном рельефе гетеропереходов на стоки. Стоками являются включения узкозонной фазы, которым соответствуют потенциальные ямы энергетического рельефа. В результате возникает защита рабочих областей пленочной структуры от деградации при радиационных воздействиях. Основываясь на разрабатываемой модели, можно создавать новые радиационно-стойкие полупроводниковые материалы. Речь идет о сублиммированных, полученных катодным распылением, пульверизацией и другими способами полупроводниках.

Выражаем благодарность за предоставленную возможность работы на масс-спектрометре и за помощь в проведении масс-спектрометрических исследований кандидату физико-математических наук, старшему научному сотруднику лаборатории природных сред СГУ А.Г. Жукову. Применение органических пленок в наших исследованиях стало возможным благодаря сотрудничеству с ассистентом кафедры физики полупроводников физического факультета Саратовского государственного университета Е.Г. Глуховским, работающим под научным руководством профессора Б.Н. Климова.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кирьяшкина З.И., Роках А.Г., Кац Н.Б. и др. Фотопроводящие пленки типа CdS / Под ред. З.И. Кирьяшкиной, А.Г. Рокаха. Саратов, 1979.
2. Роках А.Г., Кумаков А.В., Елагина Н.В. Гетерогенный фотопроводник на основе CdS–PbS // ФТП. 1979. Т. 13, № 4. С.787–789.
3. Казаринов Ю.Н., Ломасов В.Н., Пилькевич Я.Я. Влияние электронного облучения на фоточувствительность поликристаллических слоев сульфида и селенида кадмия //

Электронная техника. Радиодетали и радиокомпоненты. 1984. Т. 984, № 3(56). С.29–32.

4. Роках А.Г., Трофимова Н.Б., Зорина Л.Д. Влияние γ -облучения на фотоэлектрические и оптические свойства пленок CdSe:Ln // Физика полупроводников и полупроводниковая электроника. Саратов, 1988. № 13. С. 84–87.
5. Пат. 845685 Россия (с приоритетом от 07.02.80г., действует с 01.07.93г.) Состав для изготовления пленочных фоторезисторов / Роках А.Г., Кумаков А.В., Елагина Н.В.
6. Роках А.Г., Стецюра С.В., Трофимова Н.Б., Елагина Н.В. Стабилизация свойств широкозонного фотопроводника при введении узкозонной компоненты // Неорганические материалы. 1999. Т.35, № 5. С.552–555.
7. Золотов С.И., Трофимова Н.Б., Юнович А.Э. Фотолюминесценция пленок тройных твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xS$ // ФТП. 1984. Т.18, № 4. С.631–634.
8. Роках А.Г., Стецюра С.В. Влияние неоднородностей на фотоэлектрические характеристики гетерофазных пленок системы $CdS_xSe_{1-x} - PbS$ // Неорганические материалы. 1997. Т.33, № 2. С.198–200.
9. Роках А.Г., Стецюра С.В. Поверхностный фотоемкостный эффект на структурах с фотопроводящими пленками // Изв. вузов. Физика. 1999. Т. 33, № 5. С. 24–29.
10. Роках А.Г., Стецюра С.В. Взаимосвязь между степенью неоднородности по концентрации фоточувствительной структуры и видам наблюдаемого на ней фотодиэлектрического эффекта // Физика диэлектриков: Материалы 9-й Междунар. конф. СПб., 2000. Т. 2. С. 51–53.
11. Роках А.Г., Трофимова Н.Б. Об усилении люминесценции в узкозонной фазе гетерогенного полупроводника $PbS-CdS$ // ЖТФ. 2001. Т. 71, № 7. С. 122–125.
12. Сердобинцев А.А., Кондратьев А.П., Фошин И.И. Исследование фазового состава и фотоэлектрических характеристик радиационно-стойкого гетерофазного полупроводника // Всероссийский конкурс на лучшие научно-технические и инновационные работы творческой молодежи России по естественным наукам: Каталог представленных на конкурсе проектов и работ. Саратов, 2003. С. 167–168.
13. Роках А.Г., Король В.Н. Изучение фотопроводящей пленки методом разъемного продольного фоторезистора // Вопр. прикладной физики. 2002. № 8. С.42–44.
14. Елагина Н.В., Новикова Е.А., Роках А.Г. Влияние облучения электронами средних энергий на электропроводность пленок CdS–PbS // Физика полупроводников и полупроводниковая электроника. Саратов, 1988. № 13. С. 80–84.
15. Роках А.Г., Стецюра С.В., Елагина Н.В. Связь дефектообразования с глубиной энергетических уровней в пленках $CdS_xSe_{1-x} - PbS$ // Междунар. науч.-техн. конф. «Центры с глубокими уровнями в полупроводниках и полупроводниковых структурах»: Тез. докл. Ульяновск, 1997. С.87.
16. Rokakh A.G., Zhukov A.G., Stetsyura S.V., Serdobintsev A.A. Secondary-ion mass spectrometry of photosensitive heterophase semiconductor // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research. B. 2004. V. 226, № 4. P. 595–600.
17. Распыление под действием бомбардировки частицами: Пер. с англ. / Под ред. Р. Бернша, К. Виттмака. М., 1998.
18. Роках А.Г., Стецюра С.В., Жуков А.Г., Сердобинцев А.А. Исследование особенностей ионного травления гетерофазных полупроводников при травлении белым светом // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 2. С. 23–29.

