Міністерство освіти України

Львівський державний університет імені Івана Франка

на правах рукопису

КЛИМЕНКО

Віктор Васильович

# ЯВИЩЕ АНОМАЛЬНОЇ ФОТОПРОВІДНОСТІ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СИСТЕМАХ

01.04.10 - Фізика напівпровідників та діелектриків

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Львів - 1997

621.315.59
537.226

Ав. 36.438

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Дніп

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00760706 (Q)

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,
професор Савицький В. Г.

доктор фізико-математичних наук,
професор Семак Д. Г.

доктор фізико-математичних наук,
професор Раренко І. М.

Провідна організація: Інститут фізики напівпровідників НАН України

Захист відбудеться "15" січня 1997 р. о 15 год. 30 хв. на засіданні Спеціалізованної вченої ради по захисту дисертацій на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук (Д.04.04.08) при Львівському державному університеті ім. Івана Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Драгоманова, 50.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського держуніверситету за адресою: 290005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий "13" грудня 1996 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради,
доктор фіз.-мат. наук,
професор Блажиєвський Л.Ф.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність проблеми**. Дослідження фотоелектричних властивостей є одним з актуальних напрямків розвитку фізики напівпровідників. Значення цієї проблеми визначається все зростаючими вимогами, які ставить перед наукою техніка: створення високочутливих фотоелектричних давачів, розробка ефективних перетворювачів сонячної енергії в електричну, створення фотоелектричних елементів пам'яті для обчислювальних машин.

Окрім перспектив технічного застосування, дослідження фотоелектричних явищ має важливе значення для з'ясування ряда загальних питань фізики напівпровідників. До них належать: розширення уявлень про роль та механізми рекомбінації електронів та дірок в напівпровідниках; дослідження природи локальних домішкових центрів; дослідження ефектів фотоелектричної пам'яті; установлення зв'язку між різноманітними типами фотопровідності.

Окреме місце займає явище аномальної фотопровідності, яке радикально відрізняється від звичайної "нормальної" фотопровідності своїми властивостями. Аномальна фотопровідність була вперше виявлена у 1961 році групою співробітників Харківського політехнічного інституту під керівництвом М.І. Корсунського в активованих ртуттю аморфних плівках селену. Інтерес до явища аномальної фотопровідності пояснюється унікальними властивостями: здатністю зберігати тривалий час збуджене світлом значення провідності, яке не залежить від інтенсивності світла, а

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

залежить тільки від його спектрального складу. У результаті дослідження аномальної фотопровідності виникло уявлення про новий тип домішкових центрів в напівпровідниках - макроскопічні центри захоплення носіїв. Вивчення структури таких центрів становить великий інтерес і важливе для розуміння природи аномальних фотоелектричних явищ у напівпровідниках.

Унікальні властивості аномальної фотопровідності можуть знайти широке застосування при побудові ряда фотоелектричних давачів, елементів оптоелектроніки, оптичних елементів пам'яті. Усі ці фактори визначають актуальність та вагомість досліджень явища аномальної фотопровідності.

**Мета та завдання роботи.** Робота присвячена експериментальному дослідженню явища аномальної фотопровідності та спектральній пам'яті електрофізичних параметрів напівпровідникових систем. Основна мета роботи полягала у з'ясуванні природи та механізмів виникнення цього явища та установлення зв'язку з явищами залишкової та від'ємної фотопровідностей, які спостерігаються у багатьох напівпровідникових матеріалах і пояснюються присутністю рекомбінаційних і дрейфових бар'єрів, які розділяють збуджені світлом носії заряду. Ці явища, як правило, спостерігаються у неоднорідних (неупорядкованих, аморфних, склоподібних, полікристалічних) напівпровідниках після спеціальних обробок таких, як опромінення частинками високих енергій, введення дислокацій механічним шляхом та інших. У явищах аномальної та залишкової фотопровідностей є багато спільного, тому

виникає питання: чи не мають вони однакову природу? Для досягнення поставленої мети треба було виконати наступні конкретні задачі:

1.Вивчити вплив температури на характер і кінетику аномальної фотопровідності.

2.Визначити вплив ступеня активації і матеріалу активатора на процес виникнення аномальної фотопровідності.

3.Провести дослідження термо та магніто-електричних властивостей аномально-фотопровідних систем для визначення концентрації і рухливості носіїв заряду.

4.Визначити зв'язок між явищами аномальної, залишкової, від'ємної фотопровідностями і розробити феноменологічну теорію, яка пояснює усю сукупність властивостей.

5.Розробити модельну теорію і провести дослідження по одержанню нових аномально-фотопровідних систем, розробити технологію їх виготовлення.

6.Вивчити можливості практичного використання явища аномальної фотопровідності.

**Наукова новизна.** В дисертаційній роботі експерементально досліджено явище аномальної фотопровідності напівпровідників у широкому спектральному і температурному інтервалі. При цьому вперше були одержані такі результати:

1.Виявлено роль ртуті в процесі виникнення аномальної фотопровідності в плівках аморфного селену та вплив ступеня активації на характер фотопровідності та параметри макроскопічних центрів захоплення носіїв.

2.Виявлено ряд явищ спектральної пам'яті електрофізичних параметрів напівпровідників.

3.Експериментально вивчені температурні залежності стаціонарних значень аномальної фотопровідності, при цьому виявлено явище термостимульованного зростання темнової провідності.

4.Експериментально та теоретично доведено, що явища від'ємної та залишкової фотопровідності у досліджених системах мають однакову природу з явищем аномальної фотопровідності і пояснюються присутністю макроскопічних центрів захоплення нерівноважних носіїв заряду.

5.Розвинуті феноменологічна та модельна теорії аномальної фотопровідності, які базуються на наявності у напівпровідниках домішкових макроскопічних центрів захоплення та утримання носіїв заряду.

6.Одержані нові аномально-фотопровідні системи на базі різних напівпровідникових матеріалів.

В цілому в роботі отримано результати досліджень з проблеми вивчення явищ фотоелектричної пам'яті в напівпровідниках, їх можна розцінити як узагальнення та рішення наукової проблеми - виявлення природи аномальної фотопровідності та спектральної пам'яті у напівпровідникових системах.

**Положення, що виносяться на захист:**

1.Результати дослідження кінетики фотопровідності тонких плівок аморфного селену в інтервалі температур 77К - 300К при різних ступенях активації ртуттю.

2.Результати досліджень ефектів спектральної пам'яті електрофізичних параметрів аномально-фотопровідного селену: явища термостимульованого зростання темнової фотопровідності, спектральної пам'яті термо-електро-рушійної сили, рухливості носіїв заряду.

3.Феноменологічна та модельна теорії фотопровідності напівпровідників з макроскопічними домішковими центрами захоплення та утримання носіїв заряду.

4.Вигляд потенціальної функції макроскопічних центрів захоплення носіїв та методи визначення її параметрів по температурній та спектральній залежності часу релаксації фотопровідності.

5.Нові механізми від'ємної та залишкової фотопровідностей, що базуються на наявності в напівпровідниках домішкових макроскопічних центрів захоплення і утримання нерівноважних носіїв заряду.

6.Результати досліджень фотопровідності острівкових структур на базі неупорядкованих, склоподібних ($As_2Se_3$, $As_2S_3$, $Sb_2S_3$) та кристалічних ($Sb_2Se_3$, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe) напівпровідників.

**Наукова і практична цінність.** Експериментальні результати, одержані в роботі, мають важливе значення для розуміння природи явища аномальної фотопровідності напівпровідникових систем. Вивчено ряд нових явищ спектральної пам'яті електрофізичних параметрів напівпровідників, таких як рухливість носіїв заряду, термо-е.р.с., контактна різниця потенціалів, робота виходу.

Встановлено зв'язок між різними типами фотопровідності і показано, що у досліджених системах вони мають однакову природу, пов'язану з присутністю на поверхні напівпровідника острівкового шару, який виконує функції макроскопічних центрів захоплення та утримання носіїв заряду.

Роботи, що проведені в галузі технології, дають можливість отримувати аномально-фотопровідні системи на базі різноманітних напівпровідникових матеріалів. На основі проведених досліджень розроблені та практично реалізовані безконтактні давачі температури, дози випромінювання, кольору, елементи пам'яті і оптоелектроніки.

**Особистий внесок автора в розробку наукового напрямку**. Автор самостійно визначив мету та завдання досліджень, спланував основні експерименти, самостійно виконав теоретичні дослідження, сформулював основні результати та висновки, наведені в дисертації. Всі експериментальні результати отримані автором особисто або за його безпосередньою участю. Положення, які виносяться на захист та висновки дисертації належать автору. Основні наукові результати оригінальні, надруковані провідними науковими журналами і доповідалися на міжнародних конференціях. У роботах, виконаних разом з іншими співавторами, частка участі автора дисертаційної роботи рівнозначна частці інших авторів.

**Публікації та апробація роботи**. По матеріалам дисертації опубліковано понад 50 робіт. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на: Всесоюзній нараді по глибоким центрам у напівпровідниках,

Одеса, 1972; III Всесоюзній нараді "Проблеми фізики сполук $A_2B_6$", Вільнюс, 1972; V Симпозіумі "Процеси росту та синтезу напівпровідникових кристалів і плівок", Новосибірськ, 1978; III Всесоюзній нараді "Дефекти структури в напівпровідниках", Новосибірськ, 1978; Всесоюзній конференції "Сильнозбуджені стани в кристалах", Томськ, 1989; Всесоюзній конференції "Фотоелектричні явища в напівпровідниках", Ташкент, 1989; Всесоюзній конференції "Сенсор-91", Ленінград, 1991, Міжнародній конференції "Solar energy conferens", Namibia, 1992; 7 Міжнародній школі "Electronic and Optoelektronic Materials for 21st Century", Varna, 1992; Міжнародній конференції "Seventh Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM-94)", Lyon, France, 1994; Міжнародній конференції "A Conferens on Photovoltaic Technology (PV CON '95)", The Willows, South Africa, 1995; Міжнародній школі "Solid State Physics: Fundamentals & Aplications", Uzhgorod, 1995; Міжнародній конференції "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics", Uzhgorod, 1996;

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається з вступу, шости розділів, додатка, висновків, переліку цитованої літератури. Загальний обсяг дисертації - 312 сторінок машинописного тексту, в т.ч. 105 рисунків, 26 таблиць та список літератури з 207 посилань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

**У вступі** обгрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані мета та задачі роботи, вказані положення, які виносяться на захист, показана наукова новизна та практична значимість отриманих результатів, наведені відомості про апробацію роботи.

**Перший розділ** присвячений дослідженням аномальної фотопровідності аморфного Se при температурі рідкого азоту. Одна з головних властивостей, яка відрізняє аномальну фотопровідність від звичайної (нормальної) фотопровідності, - це незалежність стаціонарного значення світлової провідності від інтенсивності світла. Залишаючись незалежною від інтенсивності світла, значення провідності суттєво змінюється при зміні довжини світлової хвилі. Після припинення світлового збудження, провідність в основному залишається незмінною. Ця залишкова провідність зберігається в темноті на протязі невизначно довгого часу. Встановлено, що час релаксації фотопровідності у темноті перевищує $5\ 10^7$ секунд.

Дослідження спектрального розподілу аномальної фотопровідності виявили, що фоточутливість зразка різко зростає за межами області власного поглинання аморфного Se. Окрім того, стаціонарне значення аномальної фотопровідності не залежить від того, яке значення мала темнова провідність зразка у момент включення світла. При дослідженнях кінетики аномальної фотопровідності було виявлено, що час релаксації провідності обернено пропорціональний інтенсивності світла і різко змінюється при зміні довжини світлової хвилі.

Властивості аномальної фотопровідності активованих **Hg** аморфних плівок **Se** можна пояснити, якщо допустити, що рекомбінаційні процеси відсутні і що визволення носіїв, які були захоплені локальними центрами (областями захоплення), здійснюється ні через рекомбінацію їх з вільними носіями протилежного знаку, ні через тепловий виброс їх у відповідну зону, а квантами діючого світла. Такі захоплюючі центри своїми властивостями відрізняються від центрів прилипання та рекомбінації і надалі називаються утримуючими (У-центрами).

Дослідження спектральної залежності часу релаксації аномальної фотопровідності дозволили визначити характер потенціальної функції У-центрів. Проведений аналіз показав, що У-центри аморфного **Se** не можуть здаватися потенціальною ямою траншейного типу з бар'єром, утвореним розподіленими зарядами або контактною різницею потенціалів. Задовільне узгодження з експериментальними результатами має місце, якщо потенціальна функція становить собою сферичну потенціальну яму, яка оточена або кулонівським бар'єром, або бар'єром більш складного типу, але таким, який у деякій своїй частині (приблизно на одну третю від висоти) був би достатньо близьким до кулонівського (наприклад, сферичний бар'єр, який утворений контактною різницею потенціалів). На базі цих результатів розроблена субколоїдна модель.

Таким чином, проведені дослідження фотопровідності активованих **Hg** аморфних плівок **Se** при температурі рідкого азоту дозволили зробити висновок, що властивості аномальної фотопровідності можна пояснити за допомогою уявлення про макроскопічні домішкові утворення (колоїдні частинки), які

енергетично уявляють собою потенціальну яму шириною (60-100)$A^0$, оточену кулонівським бар'єром ~ 3 еВ.

**У другому розділі** наведені дослідження аномальної фотопровідності та явищ спектральної пам'яті активованих **Hg** плівок аморфного **Se** у температурному інтервалі 77К - 300К при різних ступенях активації парами **Hg**.

Ступінь активації змінює співвідношення між нормальною (яка складається з від'ємної та залишкової) і аномальною компонентами, але не впливає на характер спектральної залежності часу релаксації аномальної фотопровідності. Показано, що в чистому **Se** центрів, які відповідають за аномальну фотопровідність, немає. Вони виникають в результаті адсорбції та конденсації ртуті на поверхні аморфного **Se**.

Дослідження температурної залежності стаціонарного значення аномальної фотопровідності виявили явище термостимульованого зростання темнової провідності, яке зумовлено заповненням центрів захоплення рівноважними електронами. Проведений аналіз одержаних результатів дозволив визначити температурні залежности рухливостей рівноважних та метастабільних носіїв. Рухливість рівноважних носіїв змінюється по експоненціальному закону з енергією активації 0.16 еВ і становить провідність по V-зоні селену. Температурна залежність рухливості метастабільних носіїв складна, що свідчить про кілька механізмів розсіяння.

При дослідженні кінетики аномальної фотопровідності виявлена залежність феноменологічних параметрів, таких, як переріз викиду (S) електрона квантом світла з центра і

квантовий вихід ($\beta^*$) для процесу закиду електрона в центр, від температури і ступеня активації селену ртуттю. Встановлено, що S змінюється з температурою і це обумовлено температурною залежністю густини станів у забороненій зоні аморфного селена. Абсолютні значення $\beta^*$ зростають з активацією, що свідчить про зростання концентрації У-центрів. В домішковій області зростання $\beta^*$ з активацією зумовлено ростом концентрації електронів у домішковій зоні, яка виникає в аморфному селені внаслідок обробки його парами ртуті.

Дослідження термоелектричних властивостей плівок селену в стані аномальної фотопровідності виявило явище спектральної пам'яті значення термо-електро-рушійної сили. Аналіз одержаних результатів показав, що нерівноважні носії, які захоплюються У-центрами, є електрони, а метастабільні носії - дірки. Температурна залежність коефіцієнта термо-електро-рушійної сили має складний характер і пояснюється зміною в інтервалі температур 160К - 200К механізму розсіяння метастабільних носіїв.

Аналіз температурної залежності провідності плівок селену та проведені холовські вимірювання дозволили визначити рухливість та концентрацію носіїв, які відповідають за явище аномальної фотопровідності, та виявили спектральну залежність значення рухливості, яке зберігається після припинення світлового збудження невизначно довгий час.

Таким чином, явище аномальної фотопровідності зумовлено зміною під дією світла як концентрації, так і рухливості носіїв заряду.

**У третьому розділі** розвинута феноменологічна теорія фотопровідності напівпровідників з макроскопічними центрами захоплення носіїв.

Розглянуто вплив теплових процесів на характер фотопровідності. Показано, що характер фотопровідності (аномальна, залишкова, від'ємна) визначається параметрами потенціальної функції макроскопічних центрів захоплення носіїв, а залишкова і від'ємна фотопровідності мають наступні властивості:

1. Кінетика описується експоненціальними законами.

2. Обернена величина часу релаксації світової провідності є лінійна функція інтенсивності світла.

3. Час релаксації темнової провідності більший, ніж час релаксації світлової провідності.

4. Обернена величина фотовідповіді змінюється з оберненим значенням інтенсивності лінійно.

5. Час темнової релаксації від'ємної фотопровідності зростає при зниженні температури і визначається залежністю від температури швидкості заповнення У-центрів рівноважними носіями.

6.Час темнової релаксації залишкової фотопровідності в області температур далеких від температури переходу до власної провідності різко зростає при зменшенні температури.

На основі аналізу кінетики фотопровідності розроблені методи визначення параметрів потенціальної функції по спектральним та температурним залежностям часу релаксації. Теоретично визначені області параметрів центрів, які здатні відповідати за аномальну, залишкову та від'ємну

фотопровідності. Показано, що У-центри, які обумовлюють при низькій температурі аномальну фотопровідність, при кімнатній температурі призводять до від'ємної фотопровідності. Проведено аналіз характеру фотопровідності для гаусовського розподілу розміру потенціальної ями макроскопічних центрів захоплення носіїв.

**Четвертий розділ** дисертації присвячений дослідженню властивостей від'ємної та залишкової фотопровідностей активованих **Hg** і **Bi** аморфних плівок **Se** у температурному інтервалі 77K - 300K.

Дослідження від'ємної фотопровідності при T > 200K дозволили зробити висновок: від'ємна фотопровідність виникає внаслідок спустошення квантами світла утримуючих центрів, які відповідають за аномальну фотопровідность при T < 200K. Дослідження від'ємної фотопровідності при T ~ 120K показали, що фотопровідність пов'язана з присутністю макроскопічних центрів з іншими параметрами потенціальної функції, що призводить до їх заповнення рівноважними носіями. Оскільки аномальна фотопровідність у напівпровідниках спостерігається при виконанні певних умов, то у ряді випадків, коли аномальна фотопровідність не виявляється, але має місце від'ємна фотопровідність, параметри центрів захоплення можна визначити з люкс-амперної характеристики від'ємної фотопровідності.

Залишкова фотопровідність аморфного **Se** активованого **Hg** по своїм властивостям відповідає фотопровідності, яка повинна мати місце у напівпровіднику з У-центрами, при умові існування процесу спонтанного їх спустошення за рахунок теплової

енергії. Аналіз кінетичних кривих при різних інтенсивностях світла та температурної залежності часу релаксації провідності після припинення фотозбудження дозволив виділити три експоненціальні компоненти і визначити спектральні залежності феноменологічних параметрів - перерізу викиду квантом світла носія з центру та квантового виходу для процесу закиду носія в центр. Обчислення параметрів макроскопічних центрів незалежними методами показали добру збіжність результатів.

Дослідження залишкової фотопровідності аморфного Se активованого Bi показали, що активація призводе до зниження опору плівок і до зміни спектрального розподілу фоточутливості - максимум чутливості зрушується з 450 нм до 650-680 нм. Вигляд спектрального розподілу не змінюється при зміні температури в інтервалі 77K-300K. Внаслідок активації змінюється і характер фотопровідності. Дія світла призводе до встановлення стаціонарного значення провідності, яке залежить від інтенсивності і довжини світлової хвилі, а після припинення збудження встановлюється квазітемнове значення, яке перебільшує значення рівноважної провідності на декілька порядків. На відміну від аномальної фотопровідності аморфного селену активованого ртуттю, квазітемнова провідність практично не залежить від довжини хвилі попереднього освітлення, тобто в активованих вісмутом плівках селену відсутня "кольорова" пам'ять.

Дослідження кінетики фотопровідності показали, що властивості залишкової фотопровідності плівок аморфного селену, активованих вісмутом, аналогічні властивостям

залишкової фотопровідності, яка повинна мати місце у напівпровідниках з У-центрами. Обчислення параметрів макроскопічних центрів захоплення носіїв показали, що їх розмір визначається структурою селенової плівки, а енергія зв'язку носія з центром визначається речовиною активатора.

**У п'ятому розділі** дисертації проведено аналіз відомих моделей аномальної фотопровідності, показана їх незадовільність стосовно до аморфного селену і запропонована острівкова модель. Бар'єрна модель фотопровідності неоднорідного напівпровідника, що була розвинута М.К. Шейнкманом і А.Я. Шиком, цілком задовільно пояснює явище зберігання у темноті значення фотопровідності. Однак, умова бар'єрної теорії, при якій світлова провідність не залежить від інтенсивності світла, у плівках аморфного селену не виконується. Окрім того, з бар'єрної теорії випливає, що обернена величина часу релаксації світлової провідності ($1/\tau_c$) сублінійно залежить від інтенсивності світла (L), а при малих інтенсивностях взагалі перестає від неї залежати. У випадку аномальної фотопровідності добуток $\tau_c L=const$ у широкому діапазоні (більше 3 порядків) зміни інтенсивності світла. Модель, яка була запропонована С.М. Ривкіним, пов'язує аномальну фотопровідність із зміною внаслідок освітлення ширини провідного каналу. При цьому вважається, що концентрація носіїв залишається незмінною. Існування спектральної пам'яті рухливості носіїв, а також значення термо-е.р.с., у плівках аморфного селену свідчить, що аномальна фотопровідність пов'язана зі зміною концентрації та рухливості носіїв заряду. У моделі Л.Є. Стиса зроблена спроба

пояснити властивості аномальної фотопровідності у рамках відомої моделі А. Роуза. Модель припускає існування у напівпровіднику атомарних центрів трьох типів: мілких донороподібних - прилипання і двох акцепторноподібних - рекомбінаційних. Аналіз цієї моделі стосовно до аномальної фотопровідності аморфного Se показав, що у неї також немає місця для явищ спектральної пам'яті. Хоча стаціонарна концентрація електронів і не залежить від інтенсивності світла (при виконанні певних умов), концентрація електронів у зоні провідності через час, який визначається інтенсивністю рекомбінаційних процесів (для Se $\sim 10^{-7}$ с), буде дорівнювати нулю. Окрім того, не погоджується з цією моделлю і спектральна характеристика аномальної фотопровідності.

Основою для побудови острівкової моделі аномальної фотопровідності були такі експериментальні факти:

1.Аномальна фотопровідність виникає в плівках аморфного селену тільки після витримки їх деякий час у парах ртуті.

2.Аномальна фотопровідність уявляє собою поверхову фотопровідність, причому шар, відповідальний за це явище, розташований не більш, чим 0.1 мкм від поверхні.

3.Кількість ртуті, яка необхідна для винекнення аномальної фотопровідності, $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ г/см$^2$, що дорівнює приблизно одній десятій від мономолекулярного шару ртуті.

Перелічені факти дозволили зробити висновок, що на поверхні селену утворюється острівкова структура, яка являє собою "краплі" ртуті (або селеніду ртуті), які розташовані у глибинах мікрорельєфу поверхні селенової плівки. Їх розмір та віддаль між ними визначаються рельєфом поверхні селену і

ступінню активації. Ці "краплі" (острівки) виконують функції макроскопічних центрів захоплення та утримання носіїв заряду (У-центрів феноменологічної теорії аномальної фотопровідності). Окрім того, внаслідок дії ртуті, в селені виникають поверхневі рівні (типу таммовських), поверхневі домішкові зони, які приймають участь у фотопровідності. На ці рівні захоплюються вільні електрони, внаслідок чого поверхня від'ємно заряджена і у приповерховому шарі існує електричне поле. Речовина острівків має велику провідність, тому являє для електронів потенціальну яму (пастка для електронів). Енергія зв'язку електрона з цією пасткою ($E_{тв}$) є робота виходу, яка визначається речовиною острівка. Для електронів, які знаходяться в селені, острівок являє собою кулонівський потенціальний бар'єр. Дія світла змінює заряд острівків, за рахунок обміну гарячими носіями між ними та селеном, що призводить до зміни концентрації і рухливості носіїв в області проходження струму. Аналіз експериментальних фактів з точки зору цієї моделі показав, що вона здатна пояснити усі властивості фотопровідності активованих ртуттю плівок аморфного селену.

**Шостий розділ** присвячений дослідженням фотопровідності острівкових структур на базі неупорядкованих систем ($As_2Se_3$, $As_2S_3$, $Sb_2S_3$) і моно та полікристалічних матеріалів ($Sb_2Se_3$, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe). Острівкова структура на поверхні напівпровідників створювалась шляхом нанесення тонкого шару (Hg, Bi, Sn).

Дослідження спектральних та кінетичних характеристик неупорядкованих систем Hg-Se, Hg-$As_2S_3$, Hg-$As_2Se_3$, Hg-$Sb_2S_3$

у температурному інтервалі 77K-300K показали, що фотопровід-ність має складний характер: поряд з аномальною фотопровідністю спостерігається нормальна (у розумінні залежності від інтенсивності) компонента, яка характеризується повільними релаксаціями після припинення світлового збудження. Кількісне співвідношення між цими компонентами фотопровідності змінюється із зміною розмірів острівкової структури. Розмір острівкової структури не впливає на характер спектрального розподілу аномальної фотопровідності, але змінює "кольорову" чутливість Z. Дослідження кінетики аномальної фотопровідності дозволили визначити спектральну залежність часу релаксації $\tau_a$. Вимірювання, які були проведені для різних товщин острівкового шару Hg, показали, що $\tau_a$ збільшується з ростом товщини.

При дослідженнях нормальної компоненти фотопровідності встановлено, що час релаксації темнового значення провідності також збільшується з ростом товщини острівкового шару. Таким чином, характер фотопровідності в досліджених системах, визначається присутністю острівкового шару, який виступає у ролі макроскопічних центрів захоплення (У-центрів феноменологічної теорії аномальної фотопровідності).

Дослідження, проведені на кристалічних тонкоплівочних системах ($Sb_2Se_3$, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe), показали, що наявність острівкового шару також призводить до радикальних змін характеру фотопровідності. При кімнатній температурі в області власного поглинання світла спостерігається від'ємна, а у домішковій області виникає додатна фотопровідність з

повільними релаксаціями. Зниження температури не призводить до суттєвої зміни спектру фотопровідності, але впливає на її кінетику. Температурна залежність часу релаксації ($\tau_r$) темнової провідності нелінійна і значення $\ln(\tau_r)$ збільшується з ростом 1/T. Спостерігаємий характер температурної залежності часу релаксації може мати місце у напівпровідниках з атомарними домішковими центрами тільки при температурах близьких до температури переходу до власної провідності. Існування подібних залежностей при температурах малих у порівнянні з температурою переходу до власної провідності є типовим для макроскопічних центрів з колективним бар'єром.

Вимірювання спектральної та температурної залежності часу релаксації фотопровідності на світу і у темряві дозволили вирахувати параметри потенціальної функції макроскопічних центрів захоплення носіїв заряду. Дослідження залежності кінетики фотопровідності від розмірів острівкової структури свідчать про те, що природа спостерігаємої фотопровідності пов'язана з наявністю острівкового шару, який відіграє роль макроскопічних центрів захоплення носіїв заряду.

Дослідження, проведені на структурно досконалих монокристалах **ZnSe** (одержаних з газової фази), показали, що характер їх фотопровідності змінюється після легування поверхні іонами $N^+$ (спостерігається залишкова фотопровідність). Така обробка монокристалічного зразка призводить до утворення на його поверхні острівкового шару p-типу. Зміна характеру фотопровідності пов'язана з утворенням макроскопічних бар'єрів, які розділяють носії

заряду і їх рекомбінація після припинення збудження відбувається внаслідок тунельного ефекту.

У додатку наведені питання практичного використання аномальної фотопровідності, розглянуто застосування досліджених систем як давачів температури, кольору, дози, елементів пам'яті, оптоелектроніки та наведено розроблені методи обчислення їх характеристик, переваги та недоліки у порівнянні з аналогами. Наведені оригінальні особливості використованих методик та техніки експерименту, методи одержання напівпровідникових структур та зразків. Описані розроблені методи визначення параметрів макроскопічних центрів захоплення за спектральними та температурними залежностями часу релаксації фотопровідності.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.

Здійснено комплекс досліджень явища аномальної фотопровідності та спектральної пам'яті у напівпровідникових системах. Основні результати можна сформулювати таким чином:

1. Проведені дослідження кінетики фотопровідності плівок селену у температурному інтервалі 77К-300К при різних ступенях активації ртуттю. Показано, що температура та ступінь активації змінює співвідношення між компонентами фотопровідності: нормальною та аномальною, але не впливає на характер спектральної залежності часу релаксації аномальної фотопровідності. Нормальна компонента фотопровідності складається з від'ємної і залишкової. Ступінь активації змінює характер спектральної характеристики фотопровідності, при цьому у забороненій зоні селену виникає

домішкова зона, ширина якої збільшується при зростанні концентрації ртуті.

2. Досліджені єфекти спектральної пам'яті електрофізичних параметрів аномально-фотопровідного селену, при цьому вперше експериментально виявлені явища термостимульованого зростання темнової фотопровідності та спектральної пам'яті значення термо-електро-рушійної сили, які обумовлені зміною концентрації носіїв заряду.

3. Встановлено, що явище аномальної фотопровідності обумовлено зміною під дією світла, як концентрації, так і рухливості носіїв заряду та наявністю на поверхні напівпровідника острівкової структури, яка виступає в ролі центрів захоплення та утримання нерівноважних носіїв заряду.

4.Розвинута феноменологічна теорія фотопровідності напівпровідників з макроскопічними центрами захоплення носіїв. Показано, що характер фотопровідності визначається параметрами потенціальної функції макроскопічних центрів захоплення носіїв.

5. Виявлено вигляд потенціальної функції макроскопічних центрів захоплення носіїв та розроблені методи визначення її параметрів за спектральними та температурними залежностями часу релаксації фотопровідності.

6. Теоретично визначені області параметрів потенціальної функції макроскопічних центрів захоплення носіїв, які спроможні відповідати за аномальну, залишкову, від'ємну фотопровідності.

7. Запропоновано нові механізми від'ємної і залишкової фотопровілностей, які базуються на наявності у напівпровідниках макроскопічних центрів захоплення нерівноважних носіїв заряду, та сформульовано їх основні закономірності.

8. Детально проаналізовані існуючі моделі та теорії аномальної фотопровідності і запропонована острівкова модель, яка пояснює усі властивості фотопровідності аморфних плівок селену в температурному інтервалі 77К - 300К.

9. Проведені детальні дослідження фотопровідності острівкових структур на базі халькогенідних неупорядкованих систем ($As_2Se_3$, $As_2S_3$, $Sb_2S_3$) і кристалічних матеріалів ($Sb_2Se_3$, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe). Виявлено, що характер фотопровідності визначається розміром острівкової структури.

10. Розроблена технологія виготовлення аномально-фотопровідних систем на базі різноманітних напівпровідникових матеріалів.

## ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА МАТЕРІАЛАМИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Клименко В.В., Шульга В.И., Гаргер К.С. Фотопроводимость монокристаллов селенида цинка, легированных ионами азота // Украинский физический журнал, 1981, **26**, №3, С.403-406.
2. Корсунский М.И., Волчек А.Д., Клименко В.В.Температурная зависимость стационарного уровня аномальной фотопроводимости // Физика твердого тела, 1970, **12**, С.2467 - 2470.
3. Корсунский М.И., Волчек А.Д., Гаргер К.С., Клименко В.В. Роль ртути в процессе возникновения аномальной фотопроводимости // Доклады АН СССР, 1968, **183**, №1, С.71 - 74.

4. Корсунский М.И., Волчек А.Д., Клименко В.В.Температурная зависимость спектрального распределения аномальной фотопроводимости // Доклады АН СССР,1970, **193**, №4,С.797-799.

5. Корсунский М.И., Волчек А.Д., Клименко В.В. Кинетика восстановления темновой проводимости в пленках селена // Физика твердого тела, 1970, **12**, С.3341 - 3344.

6. Корсунский М.И.,Клименко В.В.,Волчек А.Д.,Моисеева Н.К. Параметры У-центров активированных пленок селена // Физика твердого тела, 1971, **13**, №1, С.252 - 256.

7. Волчек А.Д., Клименко В.В., Корсунский М.И. Спектральная зависимость величины термо-э.д.с. в пленках селена // Физика и техника полупроводников, 1971, **5**, №3, С.551 - 553.

8. Корсунский М.И., Волчек А.Д., Клименко В.В. Спектральная зависимость квантового выхода для процесса заброса электронов в У-центры // Доклады АН СССР, 1971, **196**, №3, С.565-567.

9. Корсунский М.И., Клименко В.В. О форме потенциального барьера У-центров аморфного селена активированного ртуттю // Доклады АН СССР, 1973, **208**, №2, С.331 - 334.

10. Корсунский М.И., Клименко В.В. Влияние параметров потенциальной функции У-центров на характер фотопроводимости пленок аморфного селена // Физика твердого тела, 1973, **15**, №3, С.710 - 715.

11. Корсунский М.И., Ретивов Н.А., Клименко В.В.Определение параметров У-центров по температурной зависимости времени жизни // Доклады АН СССР, 1972, **207**, №4, С.827 - 830.

12. Корсунский М.И., Волчек А.Д., Гаргер К.С., Клименко В.В. О природе нелинейности вольтамперных характеристик при

аномальной фотопроводимости аморфного селена // Известия АН Каз.ССР, сер.физ., 1968, №4, С.71 - 74.

13.Корсунский М.И., Волчек А.Д., Гаргер К.С., Клименко В.В. Фотоэлектрические свойства аморфного селена, подвергнутого действию паров ртути // "Физические основы электрофотографии", 1969, Вильнюс, С.187 - 190.

14.Корсунский М.И., Волчек А.Д., Гаргер К.С., Клименко В.В. О времени релаксации аномальной фотопроводимости в селене // Известия АН Каз.ССР, сер. физ., 1969,№2,С.50 - 54.

15.Корсунский М.И., Волчек А.Д., Гаргер К.С., Клименко В.В. Зависимость сечения выброса носителя от энергии фотонов // Известия АН Каз.ССР, сер. физ.,1969, №4, С.90 - 97.

16.Корсунский М.И., Волчек А.Д., Клименко В.В.Спектральная зависимость квантового выхода для процесса заброса носителя в долгую ловушку // Известия АН Каз.ССР,сер. физ., 1970, №6, С.45 - 50.

17.Корсунский М.И., Волчек А.Д., Клименко В.В. Влияние температуры и степени активирования селена ртутью на параметры У-центров аморфного селена // Известия АН Каз.ССР, сер. физ., 1971, №2, С.49 - 54.

18.Корсунский М.И., Волчек А.Д., Клименко В.В Фотопроводимость в полупроводнике, содержащем У-центры // Известия АН Каз.ССР, сер. физ.,1971, №6, С.49 - 53.

19.Корсунский М.И., Волчек А.Д., Клименко В.В. Зависимость квантового выхода для процесса заброса носителя в У-центры от температуры и степени активирования селена ртутью // Известия АН Каз.ССР, сер. физ., 1971, №6, С.13-19.

20.Корсунский М.И., Клименко В.В. Аномальная и отрицательная фотопроводимость активированных ртутью пленок аморфного селена // "Вопросы общей и прикладной физики", 1972, Алма-Ата, С.15 - 18.

21.Корсунский М.И., Волчек А.Д., Клименко В.В. О температурной зависимости подвижности в пленках аморфного селена // Известия АН Каз.ССР, сер. физ., 1973, №3, С.45 - 48.

22.Корсунский М.И., Клименко В.В.Отрицательная фотопроводимость активированных ртуттю пленок аморфного селена // Известия АН Каз.ССР, сер. физ., 1973, №6, С.13 - 20.

23.Корсунский М.И., Клименко В.В., Ретивов Н.А. О природе остаточной проводимости в активированных висмутом пленках аморфного селена // Известия АН Каз.ССР, сер. физ.,1976, №6, С.30 - 36.

24.Клименко В.В., Шульга В.И., Гаргер К.С. Образование глубоких центров захвата при легировании монокристаллов селенида цинка ионами азота // "Дефекты структуры в полупроводниках", 1978, Новосибирск, С.32 - 33.

25.Клименко В.В., Суббот Н.М., Трусеева Н.А., Шейко Е.Е. Влияние условий роста на структурное совершенство монокристаллов // "Дефекты структуры в полупроводниках", 1978, Новосибирск, С.34 - 35.

26.Клименко В.В., Суббот Н.М., Трусеева Н.А., Шейко Е.Е. Рост кристаллов из паровой фазы // "Синтез и рост совершенных кристаллов и пленок полупроводников", 1981, изд."Наука", Новосибирск, С.102 - 105.

27. *Клименко В.В.* Процессы фотоэлектрической утомляемости в полупроводниках // "Оптические свойства молекул и кристаллов", 1990, Днепропетровск, С.50 - 55.

28. Петерс И.И., Клименко В.В. Особенности температурной зависимости рассеяния света. // "Оптические свойства молекул и кристаллов", 1990, Днепропетровск, С.45 - 50.

29. Моисеенко В.Н., Петерс И.И., Линник В.Г., Клименко В.В. Особенности рассеяния света в кристаллах // Физика твердого тела, 1990, **32**, №8, С.2377 - 2380.

30. Богатырев Ю.И., Клименко В.В., Моисеенко В.Н. Оптический датчик // Мат. конф."Сенсор-91", 1991, Ленинград, С.53.

31. Моисеенко В.Н,Богатырев Ю.И.,Пастухов В.И.,Клименко В.В. Оптический датчик в составе ВОЛС // Приборы и системы управления, 1992, №8, С.25-26.

32. Klimenko V.V. The spectral memory in amorphous semiconductors // Abstract. 7th International School on Condensed Matter Physics "Electronic and Optoelectronic Material for the 21st Century", 1992, Varna, Bulgaria, P.48.

*33.* Klimenko V.V. On the nature of anomalous photoconductivity in semiconductors// Solid State Phisics: Fundamentals and Apllcations (SSPFA), Uzhorod, Ukrain, 1995, P.93.

34. Klimenko V.V. Anomalous photoconductivity in semiconductor systems.// "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics", Uzhorod, Ukrain, 1996, P.76.

**V.V. Klimenko. The phenomenon of the anomalous photoconductivity of the semiconductor systems.**

*Thesis on search of the scientific degree of doctor of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.10 - the physics of semiconductors and insulators. I. Franko Lviv State University, Lviv, 1996.*

The results of studying anomalous photoconductivity and spectral memory in semiconductor systems presented in 34 scientific work are submitted to defence. The anomalous photoconductivity nature is established to be connected with the existence of the island structure on semiconductor surface, which appears as the macroscopic centers of capture and keeping the current carriers. The theory of semiconductor, containing macroscopic capture centres is advanced. A new mechanism is proposed and main laws of negative and residual photoconductivity are formulated. A kind of potential function of macroscopic charge carrier capture centres is established.

**Клименко В.В. Явление аномальной фотопроводимости в полупроводниковых системах.**

*Диссертация на соискание ученой степени доктора физикоматематических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. Львовский государственный университет им. И. Франко, Львов, 1996.*

К защите представлены результаты исследований аномальной фотопроводимости и спектральной памяти в полупроводниковых системах, изложенные в 34 научных работах. Установлено, что природа аномальной фотопроводимости связана с существованием на поверхности полупроводников островковой структуры, которая выступает в роли макроскопических центров захвата и удержания носителей тока. Развита феноменологическая теория фотопроводимости полупроводников, содержащих макроскопические центры захвата носителей. Предложен новый механизм и сформулированы основные закономерности отрицательной и остаточной фотопроводимостей. Установлен вид потенциальной функции макроскопических центров захвата носителей заряда.

**Ключові слова**: напівпровідник, фотопровідність, гетероструктури, спектральна пам'ять, потенціальний бар'єр, макроскопічний центр, острівкова структура.

Тип. ЛГУ зак. 2453-100.

439177

Ав 36.438