

ВРЕМЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ФОТОЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ CdTe:Ag, Cd, Cu И Sb₂Se₃:Se

Нурматов О. Р., Абдуллаев Ш. Ш., Юлдашев Н. Х.
Ферганский политехнический институт, Фергана, Узбекистан

Received 28th Oct 2021, Accepted 30th Nov 2021, Online 22th Dec 2021

Аннотация: В работе приведены результаты исследования новой аномальной фотоэлектрической поляризации тонких поликристаллических пленок на основе легированных полупроводниковых соединений CdTe и Sb₂Se₃. Подробно рассматриваются некоторые особенности временной кинетики фотополяризации пленочных фотоэлектретов «без внешнего поля», анализированы кривые фотополяризации и изопаака поляризации.

Ключевые слова: фотоэлектретное состояние, поляризующее поле, полупроводники CdTe, Sb₂Se₃, примеси Ag, Cd, Cu, время релаксации, деполяризация, люкс-амперная и люкс-вольтная характеристики.

Введение. В полупроводниках электретное состояние может быть создано совместным действием внешнего электрического поля и света. Природа, механизмы и законы такого фотоэлектрета или фотоэлектретного состояния (ФЭС) изучали Г.С. Наджаков, Э.И. Адирович, В. Фридкин, С.М. Рывкиным и др. [1-7]. Э.И. Адирович и его ученики обнаружили в полупроводниковых пленках ФЭС с аномальными фотовольтаическими свойствами, возникающее только под действием света без внешнего поляризирующего электрического поля [8-10]. Хотя широко известные фотоэлектретные и поляризационные процессы во внешнем поле достаточно изучены теоретически и экспериментально, однако ФЭС «без внешнего поля» и связь его с природой фотоэлектретного напряжения (ФЭН), его специфическими свойствами и параметрами тонких процессов фотополяризации еще не выяснена.

В данной работе представлены результаты исследований новой аномальной фотоэлектрической поляризации в тонких поликристаллических пленках на основе легированных полупроводниковых соединений CdTe и Sb₂Se₃. Подробно рассматриваются некоторые особенности поляризации пленочных фотоэлектретов «без внешнего поля», исследуются кинетика поляризации и деполяризации ФЭС.

Как известно [11], для обычных кристаллических фотоэлектретов существуют следующие методы их поляризации:

- а). Фотополяризация светом из области собственного или примесного поглощения;
- б). Темновая поляризация;

в). Фотополяризация светом из области инфракрасного поглощения, гасящим фототок;

г). Температурная поляризация в области термического гашения фототока.

Для типичной фотополяризации полупроводник подключают на внешний источник постоянного напряжения и в течение определенного времени освещают светом, вызывающим собственную или примесную фотопроводимость. После образования ФЭС сначала выключают свет, а затем устраняют электрическое поле. Механизм образования ФЭС при таком способе поляризации заключается в следующем: под действием света в объеме полупроводника генерируются свободные носители заряда, которые разделяются под действием внешнего постоянного поляризующего поля и неоднородно распределяются на глубоких центрах прилипания.

Поляризацию фотоэлектретов «без внешнего поля», полученных известными технологическими способами на основе легированных фотовольтаических пленок CdTe и Sb₂Se₃, мы осуществляли следующими методами: фотополяризация без внешнего поляризующего поля; фотополяризация с внешним поляризующим полем; темновой поляризацией [11-14].

Эксперимент. Фотополяризацию без внешнего поляризующего поля можно произвести двумя принципиально отличающимися способами:

а). Фотоэлектретная пленка из CdTe:Ag (CdTe: Cd, CdTe: Cu) или Sb₂Se₃:Se подключается к электрометру и освещается естественным светом. Через несколько секунд электрометр фиксирует значение аномального фотонапряжения (АФН) $V_{АФН}$, соответствующее данной величине освещенности L . Если в это время прекратить освещение, то генерированное пленкой фотонапряжение быстро исчезает полностью, т.е. еще не успевает происходить фотополяризация пленки. Когда образец находится под действием освещения в течение нескольких минут, то наблюдается остаточное фотонапряжение с долговременной релаксацией и следовательно, образуется ФЭС структуры. При этом степень фотополяризации, определяемая величиной остаточного фотонапряжения, характеризуется соответствующими значениями интенсивности света и временами фотополяризации. Для полного убеждения в наличии ФЭС контакты образца после прекращения действия света закорачиваются на несколько секунд и, тем самым, исключается непосредственное влияние свободных носителей заряда, возникающих при освещении. Когда образец снова подключается к электроизмерительному прибору, то через 1–2 секунды прибор показывает появление фотоэлектретного напряжения $V_{ФЭН}$, значение которого увеличиваясь, через 6–10 с достигает максимума и затем очень медленно релаксируется. Максимальное стационарное значение этого фотоэлектретного напряжения $V_{ФЭН}^{CT}$ является основным параметром, характеризующим ФЭС в пленке. Величина $V_{ФЭН}$, тем больше, чем больше время и интенсивности возбуждающего света. Однако, начиная с определенного интервала времени освещения, зависящего от его интенсивности, происходит эффект насыщения фотополяризации пленки, т.е. дальнейшее освещение образца не приводит к увеличению величины $V_{ФЭН}^{CT}$.

Отметим, что при таком способе поляризации, когда контакты образца находятся в разомкнутом положении, полярность фотоэлектретного напряжения $V_{ФЭН}$ до и после закорачивания контактов были одинаковыми и совпадали с полярностью аномального фотоэлектрического напряжения $V_{АФН}$.

б). Фотоэлектретная пленка подвергалась фотополяризации в замкнутом положении её электродов. При этом образец находился под действием естественного света в течении нескольких минут. После прекращения света контакты пленки размыкались и подключались к электрометру. Через 1–2 секунды прибор фиксировал появление фотоэлектретного напряжения, соответствующие образованию ФЭС в пленке. Дальнейший ход этого напряжения был аналогичным с первым

случае фотополяризации образца, т.е. при разомкнутом положении её контактов. Максимальное стационарное значение $V_{ФЭН}$, которое достигается при полной поляризации фотоэлектрета, во втором случае фотополяризации (замкнутые контакты) было на 20–30 % меньше, чем в первом случае, а время релаксации $V_{ФЭН}$ в обоих случаях фотополяризации было приблизительно одинаковым. В отличие от первого случая, при фотополяризации пленки в замкнутом положении её контактов, полярность $V_{ФЭН}$ была всегда противоположной полярности $V_{АФН}$ в том же образце при одинаковых условиях освещения (фронтальное или тыловое).

Фотовольтаических пленка $CdTe:Ag$ фотополяризовалась, прикладыванием к ней внешнего постоянного поляризующего поля. В случаях, когда направления внешнего поля и поля фотовольтаических совпадает, то эти поля поддерживали друг-друг и результирующие $V_{ФЭН}^{CT}$, и следовательно, $V_{ФЭН}^{CT}$ при данной интенсивности света имели большие значения, чем при отсутствии внешнего поля. Другими словами, при $\vec{E}_{внеш.} \uparrow \vec{E}_{АФН}$

поля фотовольтаических и $ФЭН$ имеют одинаковые направления.¹

При $\vec{E}_{внеш.} \uparrow \downarrow \vec{E}_{АФН}$ образование $ФЭС$ в $АФН$ пленке носило более сложный характер. Так, при $V_{вн.} \leq V_{АФН}^{CT}$ генерировалось небольшое фотоэлектретное напряжение вдоль поля $АФН$. Если увеличивать значение внешнего напряжения, то $V_{ФЭН}^{CT}$ монотонно убывает, а при некотором $V_{внеш.} = V_{АФН}^{CT} + \Delta V_i$ пленка перестаёт генерировать $ФЭН$. Величина ΔV_i зависела от интенсивности света, температуры и технологии изготовления пленки. При дальнейшем увеличении внешнего напряжения пленка вновь начинала генерировать $ФЭН$, но в обратном направлении, величина которого определяется разностью $V_{внеш.} - (V_{АФН} + \Delta V_i)$.

Приводим результаты экспериментального изучения кинетики поляризации светом собственного поглощения и самопроизвольной деполяризации фотоэлектретных $АФН$ пленок $CdTe:Ag$, $CdTe:Cd$, $CdTe:Cu$ и $Sb_2Se_3:Se$. Исследуемые здесь пленки получились технологическим способом II и фотополяризовались при комнатной температуре на воздухе или в вакууме $\sim 10^{-2}$ мм.рт.ст. в режиме холостого хода. Кривые нарастания и спада $ФЭН$ со временем у пленок, полученных другими способами, качественно не отличались от аналогичных характеристик упомянутых выше пленок.

Обсуждение результатов. Как отмечено в [11], если в квазинейтральной области фотоэлектрета с внешним полем концентрации основных носителей $n(x, t)$ постоянна, то заряд $ФЭС$ со временем нарастает экспоненциально:

$$Q(t) = Q_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \right], \quad (1)$$

где $\tau_M = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sigma}$ - характеристическое время нарастания $ФЭС$, равное максвелловскому времени релаксации. Выражение, подобное (1), можно написать и для $ФЭН$ [10]:

$$V_{ФЭН}(t) = V_{ФЭН}^{CT} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \right], \quad (2)$$

¹Что не соответствует результатам работы [10] при одних и тех же условиях поляризации фотовольтаических пленки.

где $V_{\PhiЭН}^{CT}$ - значение $\PhiЭН$ на участке насыщения фотополяризационной кривой, $V_{\PhiЭН}(t)$ мгновенное значение $\PhiЭН$, которое в (2) характеризует фотополяризацию образца в течение времени t .

Следует отметить, что при освещении пленки меняются также и электропроводность, тем самым, и τ_M образца. Поэтому релаксация $\PhiЭН$ будет происходить согласно (2), но с переменным значением τ_M . Предполагая, что электропроводность меняется экспоненциально со временем релаксации $\tau_{рел.}$, получим:

$$\ln \frac{V_{\PhiЭН}^{CT}}{V_{\PhiЭН}^{CT} - V_{\PhiЭН}} = t \cdot \frac{1}{\tau_M} = t \cdot \frac{\sigma}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(1 - \frac{\sigma^{CT} - \sigma}{\sigma^{CT}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{рел.}}} \right), \quad (3)$$

отсюда

$$\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{V_{\PhiЭН}^{CT}}{V_{\PhiЭН}^{CT} - V_{\PhiЭН}} = \frac{\sigma}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(1 - \frac{\sigma^{CT} - \sigma}{\sigma^{CT}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{рел.}}} \right), \quad (4)$$

На рис. 1, а приведены кривые нарастания фотоэлектретного напряжения от времени фотополяризации при различных значениях интенсивности света для пленки $CdTe:Ag$. Все кривые фотополяризации носят релаксационный характер и наблюдается тенденция к насыщению в соответствии с формулой (2). Значение фотоэлектретного напряжения на участке насыщения равно стационарному фотоэлектретному напряжению $V_{\PhiЭН}^{CT}$.

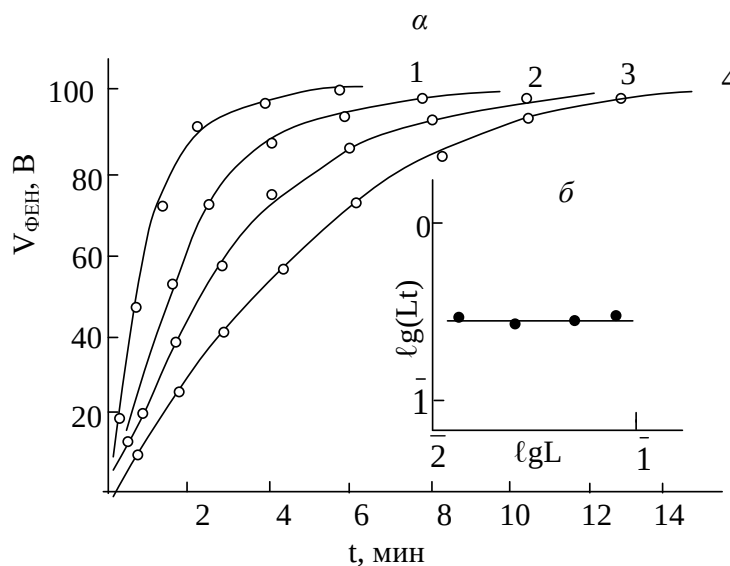


Рис. 1. Зависимости $V_{\PhiЭН}$ от времени фотополяризации при различных значениях освещенности (а) и изоопака поляризации (б) для фотовольтаических пленок $CdTe:Ag$ при $T = 20^\circ C$, $L \cdot 10^2 =$: 1- 8, 2- 4.0, 3- 3.0, 4- 2.0, 2-1.1 Вт/см².

Из кривых фотополяризации следует, что при различных значениях интенсивности света стационарное значение $\PhiЭН$ устанавливается за разное время поляризации.

Причем, с уменьшением освещенности время фотополяризации увеличивается, т.е. поляризационные кривые $V_{\Phi\text{ЭН}}(t)$ фотоэлектретной АФН пленки качественно сходятся с аналогичными кривыми фотоэлектретов с внешним полем. На кривых фотополяризации АФН пленок наблюдается небольшое отклонение от экспоненциальной зависимости, которое и следует из (4).

На рис. 2, а показана люкс-вольтная характеристика АФН пленки $\text{CdTe}:\text{Ag}$. Из рисунка видно, что люкс-вольтная характеристика АФН эффекта в области интенсивности света $L < 5 \cdot 10^4$ лк близка к линейной, а в области $L = 5 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^5$ лк величина $V_{\Phi\text{ЭН}}$ практически насыщается. На рис. 2, б показана люкс-амперная характеристика АФН пленки $\text{CdTe}:\text{Ag}$. Из рисунка видно, что люкс-амперная характеристика АФН эффекта в области интенсивности света $L < 5 \cdot 10^4$ лк близка к линейной, а в области $L = 5 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^5$ лк величина $V_{\Phi\text{ЭН}}$ практически насыщается. Для проверки экспоненциальности фотополяризационных кривых были построены зависимости $\ln \frac{V_{\Phi\text{ЭН}}^{\text{СТ}}}{V_{\Phi\text{ЭН}}^{\text{СТ}} - V_{\Phi\text{ЭН}}}$ от t для 3-х значений интенсивности L_1, L_2, L_3 (рис. 3).

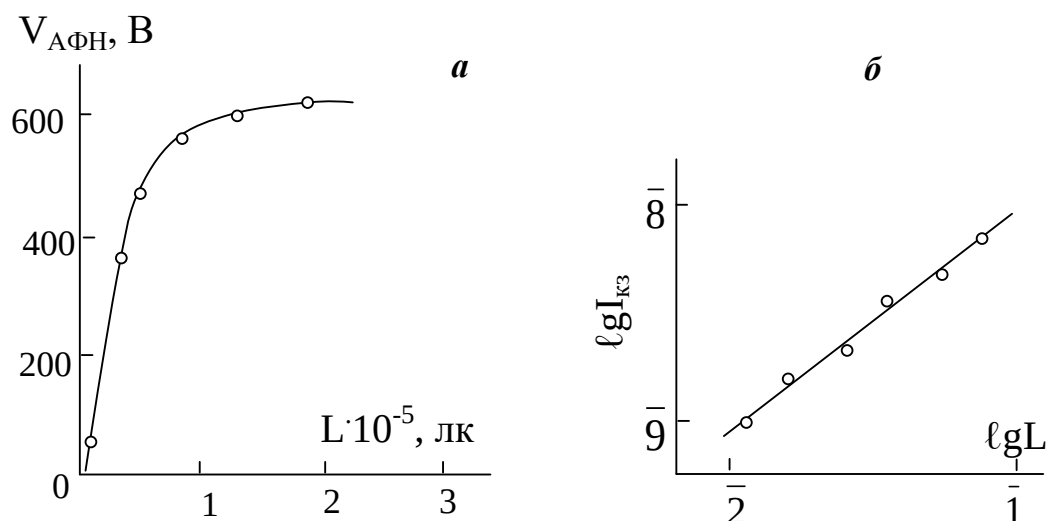


Рис. 2. Типичные люкс-вольтная (а) и люкс-амперная (б) характеристики фотовольтаических пленок $\text{CdTe}:\text{Ag}$

Видно, что кривые нарастания ФЭС в пленках $\text{CdTe}:\text{Ag}$ описывается переменным временем релаксации (τ_M). Если эти зависимости обработать согласно (4), то получаем времени релаксации фотопроводимости порядка 30 с. Поэтому начальный участок рис. 3, показанной пунктиром, определяется релаксацией фотопроводимости, а дальнейшая линейная часть, характеризующейся зависимостью (2), соответствует постоянному τ_M . Таким образом, получаем, что характеристическое время релаксации фотопроводимости, по-видимому, связанное с глубоким уровнем прилипания ~ 30 с, а время максвелловской релаксации, около 60 с и более, что согласуется с данными измерения электропроводности.

Как известно, одним из важных условий возникновения ФЭС является выполнение закона взаимозаместимости, выражающееся в том, что в данной момент времени величина заряда фотоэлектрета определяется интенсивностью света и временем поляризации не в отдельности, а

только их произведением $L \cdot t$. Отметим, что выполнение этого закона проверяется с помощью изоопака фотополяризации, которая представляет собой зависимость между экспозицией Z и интенсивностью света L или временем экспозиции t при постоянном заряде фотоэлектрета. При линейной люкс-амперной характеристике (ЛАХ) образца изоопака представляет собой горизонтальную линию, что соответствует выполнению закона взаимозаместимости. На рис. 2, б представлена (ЛАХ) АФН пленок $CdTe:Ag$. Видно, что экспериментальная ЛАХ пленки является прямой линией в пределах освещенности $L = 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ Bm/cm}^2$. Когда из кривых возрастания $V_{\text{ФЭН}}$ (рис. 1, а) построилась изоопака фотополяризации для АФН пленок $CdTe$, активированного Ag , то действительно, она представляла собою горизонтальную прямую линию (рис. 1, б).

Таким образом, для АФН пленки $CdTe:Ag$ в исследованном интервале освещенности закон взаимозаместимости выполняется. Изоопака, приведенная на рис. 1, б получена при комнатной температуре ($T = 293^\circ \text{K}$). На рис. 4 и 5 приведены кривые фотополяризации при возбуждении естественным светом АФН пленок теллурида кадмия с примесью Cd и трехселенистой сурьмы с Se .

Кривые нарастания $V_{\text{ФЭН}}$ в этих пленках также подчиняются закону (2) и имеют в общих чертах одинаковый характер с аналогичными кривыми пленок $CdTe:Ag$. Фотополяризационные кривые пленок $CdTe:Cd$ и $Sb_2Se_3:Se$ отличаются только тем, что время насыщения $V_{\text{ФЭН}}$ для них при одних и тех же освещенностях различно.

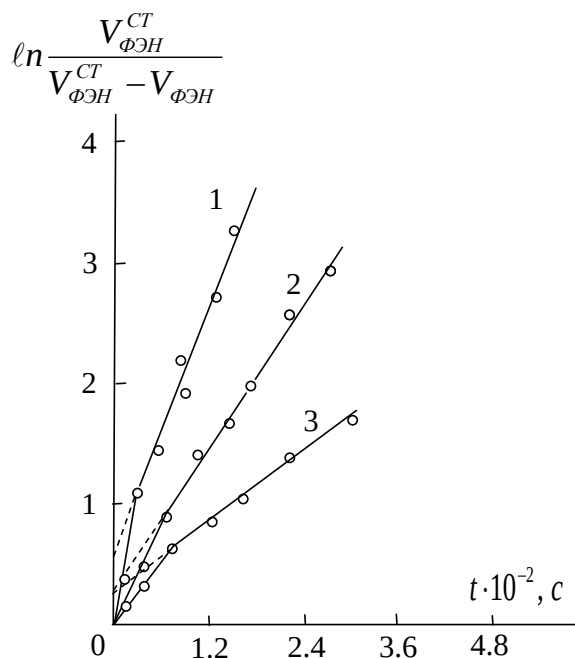


Рис. 3. Кривые нарастания $V_{\text{ФЭН}}$ при различных освещённостях: $L \cdot 10^{-2} = 1-8, 2-4, 3-2 \text{ Вт/см}^2$.

По-видимому, это связано с различием максвелловской времени релаксации в пленках. Например, для полной фотополяризации пленки $CdTe:Ag$ при освещенности $L \approx 0,1 \text{ Bm/cm}^2$ необходимо порядка 4 мин, в то же время как для поляризации пленок $CdTe:Cd$ нужно время 6 мин (рис. 4 а), а для полной поляризации пленки $Sb_2Se_3:Se$ требуется всего ~ 1 мин (рис. 5. а).

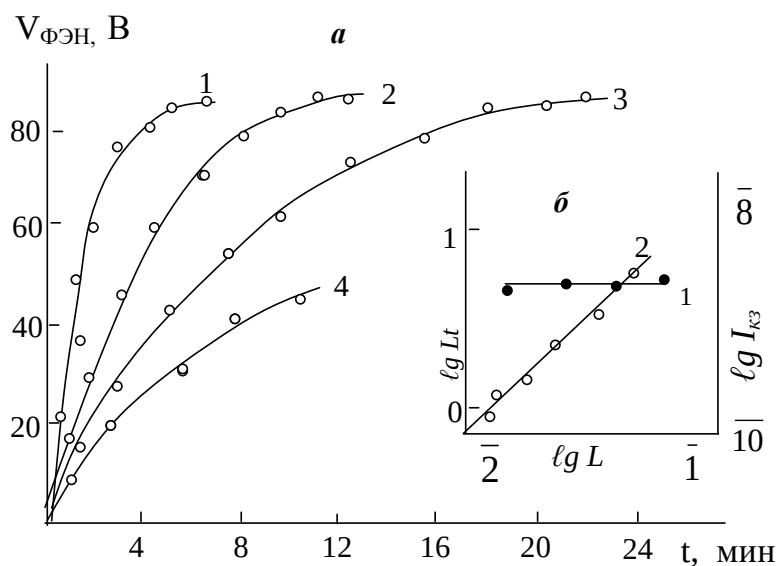


Рис. 4. Зависимости $V_{ФЭН}$ от времени фотополяризации фотовольтаической пленки $CdTe: Cd$, её изоопака поляризации (б,1) и ЛАХ (б,2), полученные при $T = 293 K$. Кривым 1-4 соответствуют значения интенсивности, что и на рис. 1.

Для проверки закона взаимозаместимости пленок $CdTe: Cd$ и $Sb_2Se_3: Se$ получены их изоопак фотополяризации (рис. 4,б и 5,б кривые 1) и люкс-амперные характеристики (кривые 2). Полученные изоопак в основном представляют собой горизонтальные прямые, а люкс-амперные характеристики – линейны. Следовательно, в исследованной области значений интенсивности света $10^{-2} \leq L \leq 10^{-1} Bm/cm^2$ закон взаимозаместимости для рассматриваемых пленок выполняется.

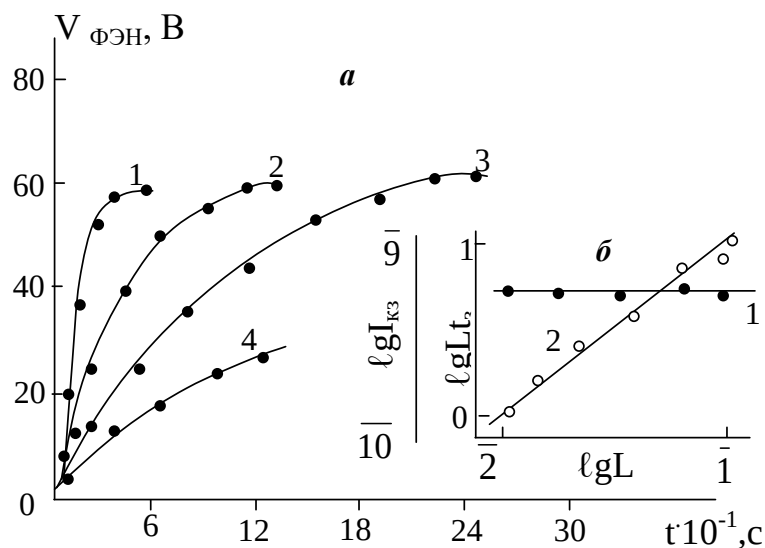


Рис. 5. Кривые фотополяризации (а), изоопака поляризации (б,1) и ЛАХ (б,2) фотоэлектретной фотовольтаических пленки $Sb_2Se_3: Se$ при $T = 293 K$. Кривым 1-4 соответствуют значения интенсивности, что и на рис. 1

Заключение. Отметим, что для изученных пленок с повышением температуры изоопака могут приобретать некоторый угловой коэффициент, например, при $T = 350\text{ K}$ изоопака поляризации пленки CdTe:Ag имеет небольшой наклон с положительным угловым коэффициентом. А с понижением температуры и при слабых освещенностях изоопака имеет отрицательный угловой коэффициент. Эти отклонения, по-видимому, связаны с изменением линейности LAH от температуры, вследствие чего происходит тепловая ионизация или заполнение примесных центров носителями заряда. Эти процессы находятся в соответствии с теорией изоопака кристаллического фотоэлектрета, которая изложена выше и с результатами других авторов [11].

Список литературы

1. Адирович Э.И. Законы электронной поляризации и деполяризации кристаллов. ФТТ, 1961, т. 3, К 7, с. 2048-2050.
2. Фридкин В.М. Физические основы электрофотографического процесса. М.-Л., Энергия, 1966. 288 с.
3. Иванов Ю.Л., Рывкин С.М. Фотоэлектретный эффект в кремнии. ФТТ, 1963. Т.5. В.12. С.3541.
4. Нестеренко П.С. Кинетика образования фотоэлектретного состояния в сульфиде кадмия. ФТТ, 1974. Т.6. В. 6, С.1799.
5. Любин В.М., Фомина В.И. Фотоэлектретное и катодоэлектретное состояние в слоях $\text{Te}_2\text{Se}_3 \cdot \text{As}_2\text{Se}_3$. ФТТ, 1963. Т.5. В.12, С.3367.
6. Ковальский П.Н. Шнейдер А.Д. «Фотоэлектретный эффект в полупроводниках», Львов, Изд. при Львовском госуниверситете, 1977. 150 с.
7. Pillai C.K., Goel M. Photoelectrets and their Applications. Phys. Stat. Sol. (a) 1971. V. 7. №9. P.9.
8. Адирович Э.А. Фотоэлектретное состояние в полупроводниках с микро p-n-переходами, ФТП, 1970. Т.4. В.4. С. 745.
9. Адирович Э.И., Мاستов Э.М., Мирзамахмудов Т., Найманбоев Р., Рубинов., Шакиров Н., Юабов В.М. В сб.: «Фотоэлектрические явления и оптоэлектроника». Изд. «Фан» , Ташкент, 1972. с.143.
10. Базакуца В.А., Кулибаба В.Д. Фотоэлектреты нового типа на основе АФН слоёв $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{Se}_3$. ФТП, 1975. Т.9, В.7, С. 1432.
11. Эргашев Ж.Э., Юлдашев Н.Х. Фотоэлектретный эффект в полупроводниковых плёночных структурах. Фергана, «Фаргона»: 2017. Монография. 180 стр.
12. Sultanov, N A.; Rakhimov, E T.; Mirzajonov, Z; and Yusupov, F T. (2021) "Photoluminescence spectra of silicon doped with cadmium," Scientific-technical journal: Vol. 4 : Iss. 3 , Article Available at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi/vol4/iss3/3>.
13. Юлдашев Н. Х. и др. Фотоэлектретные пленки CdTe:Ag и Sb_2Se_3 при собственном и примесном поглощении света shape* MERGEFORMAT //Евразийский Союз Ученых. – 2019. – №. 3-4 (60).
14. Nurmatov, O.; Rahmonov, T.; Sulaymonov, Kh.; and Yuldashev, N. (2020) "Phototenzoelectric properties of polycrystalline films of chalcogenides of cadmium and zinc, produced by portional evaporation in vacuum," Euroasian Journal of Semiconductors Science and Engineering: Vol. 2 : Iss. 5 , Article 10. Available at: <https://uzjournals.edu.uz/semiconductors/vol2/iss5/10>