

О ВТОРИЧНО-ИОННОМ ФОТОЭФФЕКТЕ

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

Показано, что в процессе ионной бомбардировки освещение может изменять выход вторичных ионов из фоточувствительных полупроводников (вторично-ионный фотоэффект). Дана классификация наблюдаемого явления по реакции на освещение: определены нормальный и аномальный вторично-ионные фотоэффекты. Нормальный фотоэффект проявляется в уменьшении выхода положительных вторичных ионов кадмия при освещении мишени CdS-PbS в результате уменьшения работы выхода электрона. Аномальный эффект заключается в увеличении при освещении выхода положительных вторичных ионов свинца из той же мишени (до 1200% по отношению к темновому). Предложено объяснение аномального эффекта, основанное на увеличении при освещении скорости рекомбинации неравновесных носителей заряда в узкозонных включениях. Приведена аппроксимация зависимости выхода ионов от изменения электронной работы выхода на основе предположения, что изменение определяется смещением электронного квазиуровня Ферми в результате освещения.

Влияние видимого, инфракрасного и ультрафиолетового света на выход микро-частиц из твердого тела в вакуум известно только для электронов [1, 2]. В результате последних исследований нашей научной группы было обнаружено влияние освещения на выход вторичных ионов в вакуум из фоточувствительных фотопроводников [3, 4]. Это явление может быть названо вторично-ионным фотоэффектом. В данной статье приводится краткий обзор выполненных нами исследований указанного явления. Рассматривается влияние на этот эффект освещенности мишени и ее исходного состояния.

Исследуемые образцы представляют собой поликристаллические полупроводниковые пленки толщиной порядка 1 мкм, полученные испарением в вакууме порошковой шихты состава 90% CdS и 10% PbS с легирующей добавкой CuCl₂. Затем пленки подвергаются отжигу на воздухе, в результате чего увеличивается удельное

сопротивление образцов в темноте и повышается кратность изменения сопротивления при освещении. Так как CdS и PbS обладают ограниченной взаимной растворимостью [5], в результате образуется поликристаллический гетерофазный материал. Кристаллиты в такой пленке можно разделить на два типа. Первый представлен кристаллитами, которые состоят из твердого раствора PbS в CdS, такие кристаллиты будем условно называть фазой CdS. Второй тип – кристаллиты, представляющие собой твердый раствор CdS в PbS, соответственно условно обозначим их как фазу PbS. Поскольку содержание PbS в исходной шихте 10%, кристаллиты фазы PbS как бы вкраплены в основную матрицу кристаллитов фазы CdS. Такой сложный поликристаллический гетерофазный материал далее будем для краткости называть CdS-PbS.

Указанные образцы изучались с помощью метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), причем в процессе масс-спектрометрических исследований образец дополнительно освещался белым светом различной интенсивности. Для этого использовалась установка на базе масс-спектрометра МИ-1305, снабженная дополнительным окном в камере образцов для подсветки мишени. Ионная бомбардировка осуществлялась пучком положительных ионов кислорода с энергией 4...8 кэВ под углом 60° к нормали образца. Диаметр пучка составлял 1 мм, детектировались положительные вторичные ионы. Установка оснащена масс-анализатором с однородным магнитным полем секторного типа, разрешающая способность 300 единиц. Магнитное поле регистрировалось датчиком Холла ПХЭ 606118А, для определения интенсивности освещения в камере образцов установлен фотодиод ФД-263. Освещение в ходе экспериментов осуществлялось лампой накаливания мощностью 150 Вт, при этом освещенность исследуемого образца изменялась от 0 до 1300 лк с помощью нейтральных светофильтров.

На начальном этапе исследований изучалась реакция выхода вторичных ионов Pb и Cd на освещение модулированным светом с частотой 15 мГц. На рис. 1 представлены концентрационные профили упомянутых элементов по толщине образца. Относительное изменение выхода вторичных ионов при освещении для образцов из различных партий составило по свинцу 2...25%, по кадмию 24...35%. Причем в случае свинца наблюдался рост уровня выхода при включении света, а для кадмия – уменьшение выхода при освещении. В отдельных случаях наблюдалось увеличение выхода Pb при освещении до 1200% по отношению к темновому значению. После выключения освещения выход обоих компонентов возвращался к исходным темновым значениям. Полученные результаты обладают хорошей повторяемостью, что позволяет говорить об обнаружении нового эффекта, предварительно названного вторично-ионным фотоэффектом. Необходимо отметить, что наблюдаемый эффект реализуется за короткое время (см. рис. 1), в течение которого тепловые эффекты не успевают установиться.

Следующим шагом стало получение зависимости величины эффекта от интенсивности освещения. Исследовались образцы CdS-PbS из одной партии, но часть образцов была предварительно подвергнута ионной бомбардировке в течение 20 мин. В случае Cd уменьшение выхода практически прямо пропорционально освещенности в обоих случаях, отличие только в величине изменения выхода. Для Pb существуют две характерные зависимости увеличения выхода от освещенности (рис. 2). Особый интерес представляет кривая 1, имеющая ярковыраженный нелинейный характер. Эта кривая соответствует образцу, не подвергнутому предварительной ионной бомбардировке. Кривая 2 относится к образцу, прошедшему предварительную ионную бомбардировку. На этой кривой максимум не наблюдается, следовательно, в результате предварительного ионного облучения один из механизмов практически утратил свое влияние на результаты измерений.

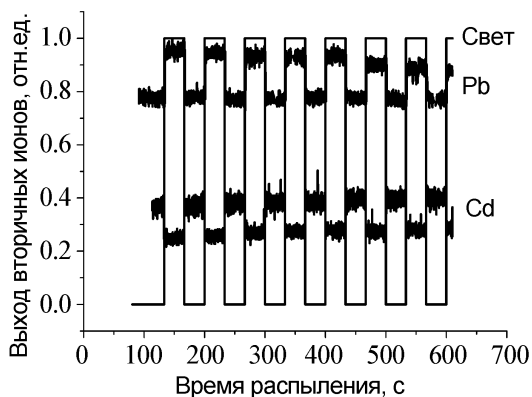


Рис. 1. Концентрационные профили кадмия и свинца при импульсной засветке белым светом

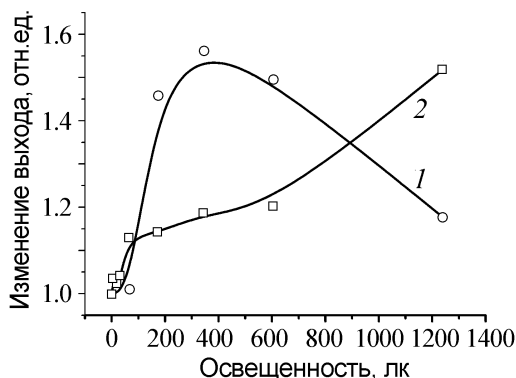


Рис. 2. Зависимости относительного выхода Pb^+ от освещенности

Выход вторичных ионов из мишени принято связывать с работой выхода электронов. Согласно литературным данным [6], снижение работы выхода электронов приводит к увеличению вероятности туннелирования электронов с поверхности образца на внешние уровни распыленных ионов. В нашем случае работа выхода в образце снижается за счет повышения квазиуровня Ферми для электронов при освещении. Следовательно, для вторичных ионов повышается вероятность присоединения электрона в момент вылета из образца, что приводит к уменьшению доли положительных ионов и росту доли нейтральных атомов в суммарном выходе. Совокупность описанных процессов будем в дальнейшем называть механизмом нейтрализации, который хорошо описывается эмпирической формулой

$$Y^+ \propto \exp\left(\frac{\Delta A}{\varepsilon_p}\right), \quad (1)$$

где Y^+ – выход положительных вторичных ионов; ΔA – изменение работы выхода; ε_p – характерный параметр системы, зависящий от энергии и угла эмиссии. Результатом действия механизма нейтрализации является снижение выхода положительных вторичных ионов. Так как данное явление было обнаружено ранее [7], обозначим его как нормальный вторично-ионный фотоэффект.

Очевидно, что для дальнейшего описания наблюдаемого явления необходимо перейти от термина «освещенность» к термину «изменение электронной работы выхода, вызванное освещенностью». Для этого использовались следующие известные формулы:

$$A(\Phi) = E_{vac} - E_{Fn}(\Phi),$$

$$\sigma(\Phi) = \frac{1}{R(\Phi)} \frac{l}{S},$$

$$n(\Phi) = n_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fn}(\Phi)}{kT}\right),$$

$$\sigma(\Phi) = qn(\Phi)\mu(\Phi),$$

где Φ – интенсивность освещения; A – работа выхода; E_{vac} – энергия, соответствующая вакуумному уровню; E_{Fn} – энергия квазиуровня Ферми для электронов;

σ – проводимость; R – сопротивление; l – расстояние между напыленными на образец контактами; S – площадь, через которую течет ток в образце; n_0 – концентрация электронов в темноте; E_c – энергия дна зоны проводимости; k – постоянная Больцмана; T – температура; q – заряд электрона; μ – подвижность электрона в образце.

В результате несложных математических преобразований получаем

$$\Delta A(\Phi)[\text{эВ}] = \frac{kT}{q} \ln \frac{R_C(\Phi)}{R_T},$$

где R_C – сопротивление образца при освещении, R_T – темновое сопротивление.

Таким образом, зная люкс-омную характеристику образца, можно определить изменение электронной работы выхода при освещении. Отложив на оси абсцисс изменение работы выхода, а на оси ординат – изменение выхода вторичных ионов, получаем следующие графики (рис. 3). Результаты, представленные на рис. 3, *а* хорошо согласуются с данными [7], что позволяет распространить применение формулы (1) на случай изменения работы выхода при помощи освещения. Более сильная реакция на освещение подвергнутого ионной бомбардировке образца (кривая 2) объясняется образованием слоя с повышенной проводимостью в результате обогащения поверхности Cd [8]. Такой слой образует n-n⁺ переход с основной матрицей CdS, что приводит к притоку неравновесных электронов на поверхность образца. В результате повышается квазиуровень Ферми и работа выхода при той же освещенности снижается больше, чем в образце, не подвергнутом предварительной обработке ускоренными ионами. Таким образом, для вторичных ионов Cd⁺ имеет место нормальный вторично-ионный фотоэффект.

Рост выхода положительных вторичных ионов (в данном случае Pb) при понижении работы выхода электрона нетипичен. Более того, при анализе литературы по данной тематике нами не было обнаружено аналогов данного явления, поэтому оно было названо аномальным вторично-ионным эффектом. Мы предлагаем пока качественное объяснение, обусловленное гетерофазной структурой поликристаллического фотопроводника CdS-PbS. В исследуемом образце существуют ямы потенциального рельефа, соответствующие местам локализации узкозонных включений (кристаллитов) фазы PbS. Свободные носители заряда концентрируются, а затем рекомбинируют преимущественно именно в этих включениях [9]. Энергия, выделяющаяся при рекомбинации, передается кристаллической решетке и расшатывает

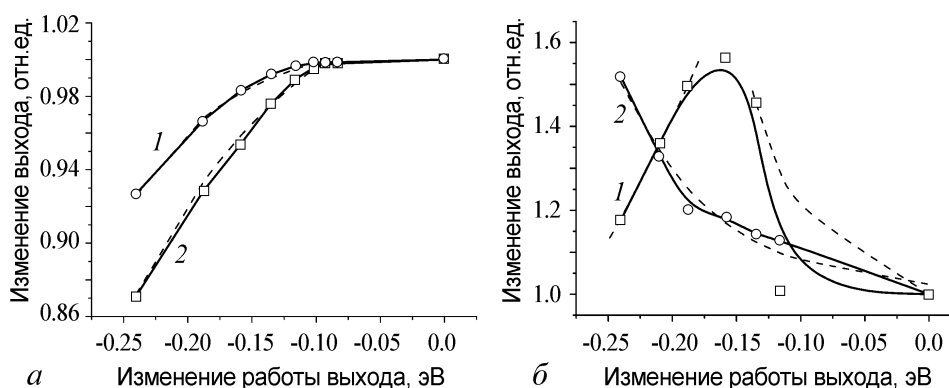


Рис. 3. Зависимости относительного изменения выхода Cd⁺ (*а*) и Pb⁺ (*б*) от изменения электронной работы выхода для исходного образца CdS-PbS (кривая 1) и образца, подвергнутого ионной очистке (кривая 2). Пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации

ее. При освещении образца в фазу PbS устремляется мощный, ввиду высокой фоточувствительности, поток неравновесных носителей, многократно увеличивающий рекомбинацию. Следовательно, осуществляется «накачка» узкозонных включений, атомы решетки приобретают дополнительную энергию по сравнению с основной матрицей CdS. В результате возрастает число атомов, энергии которых хватает для выхода за пределы образца в ходе ионной бомбардировки. Совокупность процессов, приводящих к росту выхода положительных вторичных ионов из узкозонной фазы, будем в дальнейшем называть механизмом рекомбинации. Этот механизм в фазе PbS преобладает над механизмом нейтрализации в силу высокой скорости рекомбинации в узкозонных включениях. В результате наблюдается увеличение выхода положительных вторичных ионов с ростом освещенности.

В линейном приближении скорость рекомбинации прямо пропорциональна концентрации носителей заряда, которая экспоненциально зависит от положения квазиуровня Ферми. Следовательно, изменение относительного выхода Pb в результате действия рекомбинационного механизма можно описать следующей формулой:

$$\frac{Y_{\text{Pb}}^+}{Y_{\text{OPb}}^+} \propto \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{Fn}}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta A}{kT}\right). \quad (2)$$

В случае Cd рекомбинационный поток также отвлекается в фазу PbS, следовательно, рост выхода за счет усиления рекомбинации носителей в фазе CdS незначителен и выход Cd падает. Тем не менее кривые на рис. 3, а недостаточно хорошо аппроксимируются функцией вида (1), наилучшие результаты достигаются при аппроксимации экспериментальных данных функцией вида (3):

$$\frac{Y_{\text{Cd}}^+}{Y_{\text{OCd}}^+} \propto A_1 \exp\left(\frac{\Delta A}{\varepsilon_p}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{\Delta A}{kT}\right), \quad (3)$$

где A_1 и A_2 – некоторые константы. Второе слагаемое определяет вклад рекомбинационного механизма, который хоть и незначителен, но все равно заметен. На рис. 3 результаты аппроксимации экспериментальных данных с помощью функции вида (3) показаны пунктиром.

Возвращаясь к выходу Pb, отметим, что функция вида (3) не может описать кривую 1 на рис. 3, б, что подтверждает наличие, по крайней мере, еще одного процесса, влияющего на выход вторичных ионов Pb^+ . Появление максимума может быть объяснено следующим образом. При увеличении освещенности сглаживаются барьеры между фазами в исследуемом образце [10], что приводит к уменьшению концентрации носителей в узкозонных включениях. Поэтому скорость рекомбинации в фазе PbS уменьшается и начинает преобладать механизм нейтрализации. В образце после предварительной ионной бомбардировки (кривая 2) часть потока электронов отвлекается в обогащенный Cd n^+ -слой, в результате чего освещение оказывает меньшее влияние на барьер между фазами CdS и PbS. Следовательно, для появления максимума требуется большая освещенность (большее изменение работы выхода), чем для образца, не подвергавшегося ионной бомбардировке.

В результате проведенных исследований обнаружен и исследован новый вид внешнего фотоэффекта – вторично-ионный фотоэффект и показана его связь с внутренним фотоэффектом (фотопроводимостью) в полупроводниковой мишени. Установлено, что высокая фоточувствительность и гетерофазная структура полупроводниковых пленок CdS-PbS являются причинами нормального и аномального вторично-ионного фотоэффекта. Первый проявляется в уменьшении выхода положительных

ионов Cd при освещении мишени CdS-PbS. Второй заключается в увеличении на свету выхода положительных ионов Pb. Приведена аппроксимация экспериментальных результатов с помощью экспоненциальных функций, содержащих зависимость от работы выхода электрона.

Библиографический список

1. *Гладун А.Д., Барашев П.П.* Внешний многоквантовый эффект // УФН. 1969. Т. 98, вып. 3. С. 493.
2. *Щемелев В.Н., Савинов Е.П., Щемелев В.В.* Внешний фотоэффект эффективных фотокатодов в мягкой рентгеновской области спектра // ФТТ. 1997. Т. 39, вып. 9.
3. *Роках А.Г., Стецюра С.В., Жуков А.Г., Сердобинцев А.А.* Исследование особенностей ионного травления гетерофазных полупроводников при освещении белым светом // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 2. С. 23.
4. *Rokakh A.G., Zhukov A.G., Stetsura S.V. and Serdobintsev A. A.* Secondary-ion mass spectrometry of photosensitive heterophase semiconductor // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research. B. 2004. Vol. 226, № 4. P. 595.
5. *Calawa A.R., Mroczkowski I.A., Harman T.C.* Preparation and properties of $Pb_{1-x}Cd_xS$ // J. Electron. Mater. 1972. Vol. 1. P. 191.
6. Распыление под действием бомбардировки частицами / Под ред. Р. Бериша и К. Витмака. Пер. с англ. М.: Мир, 1998. 552 с.
7. *Yu M. L., Lang N. D.* Direct evidence of electron tunneling on the ionization of sputtered atoms // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 50. P. 127.
8. *Bleil C.E., Snejder D.D. and Sihvonen Y.T.* Bombardment of Cadmium Sulfide crystals with 30-60 keV electrons // Phys. Rev. 1958. Vol. 111, №6. P. 1522.
9. *Роках А. Г.* Варизонная модель полупроводника, стойкого к деградации // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10, №13. С. 820.
10. *Роках А. Г., Стецюра С. В.* Влияние неоднородностей на фотоэлектрические характеристики гетерофазных пленок системы $CdS_xSe_{1-x} - PbS$ // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1997. Т. 33, №2. С. 198.

*Саратовский государственный
университет*

Поступила в редакцию 19.10.2005

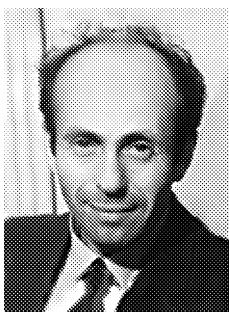
ON SECONDARY-ION PHOTOEFFECT

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

A secondary ion yield change from photoconducting semiconductors under influence of illumination has been established (secondary-ion photoeffect). The classification of this phenomenon is given: the normal and the anomalous secondary ion photoeffects are defined. The normal photoeffect is found in reducing of cadmium positive secondary ion yield from CdS-PbS sample under illumination as a result of electron work function decrease. The anomalous effect consists in increase of lead positive secondary ion yield from the same sample under illumination (up to 1200% about in dark). Explanation of the

anomalous effect based on non-equilibrium carriers recombination rate increase in narrow gap inclusions under illumination is suggested. Ion yield dependence of electron work function change is approximated on the hypothesis that this change is defined by Fermi electron quasilevel varying due to illumination.

Роках Александр Григорьевич – родился в Москве (1934). В 1941 году вместе с семьей был эвакуирован в Саратов. Окончил физический факультет Саратовского государственного университета (1957). С тех пор работает в СГУ. Там же защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (1964). Диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук защитил в диссертационном совете Молдавской АН (Кишинев, 1985). Обе диссертации посвящены фотоэлектрическим явлениям в широкозонных полупроводниках и действию ионизирующих излучений на широкозонные полупроводники. Один из авторов и редактор монографии «Фотопроводящие пленки типа CdS». Опубликовал более 150 научных статей по физике, философии и психологии творчества, сделал 40 изобретений. В настоящее время – профессор кафедры физики полупроводников факультета нано- и биомедицинских технологий СГУ. Является членом диссертационных советов по физике, философии и вновь создаваемого совета по психологии в Саратовском государственном университете.



Стецюра Светлана Викторовна – родилась в Саратове (1966), окончила Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского (1988). Дальнейшая работа и учеба связана с СГУ – стажировка, аспирантура и работа в должности инженера на кафедре физики полупроводников. Защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в области физики полупроводников и диэлектриков (1999). В настоящее время – доцент кафедры материаловедения, технологии и метрологии материалов факультета нано- и биомедицинских технологий СГУ. Опубликовано более 20 научных статей, одно учебно-методическое пособие.



Сердобинцев Алексей Александрович – родился в Саратове (1980), окончил физический факультет Саратовского государственного университета в 2001 году с присвоением квалификации бакалавра. В 2003 году там же защитил диссертацию на соискание степени магистра техники и технологии. Область научных интересов – фотоэлектрические явления в широкозонных полупроводниках и ионное распыление указанных веществ. В настоящее время – аспирант кафедры физики полупроводников факультета нано- и биомедицинских технологий СГУ. Имеет 6 научных публикаций по направлениям, указанным выше.



Жуков Александр Георгиевич – родился в Саратове (1940), окончил Саратовский государственный университет (1966) по специальности физика. После окончания СГУ работал в НИИ механики и физики при СГУ, затем в СГУ. Защитил диссертацию «Анализ концентрационных неоднородностей сложнолегированных промышленных материалов методом вторично-ионной масс-спектрометрии» на соискание ученой степени кандидата технических наук в институте металлофизики АН УССР (1987) по специальности «физика твердого тела». Является руководителем группы масс-спектрометрии и заведующим лабораторией анализа природных сред СГУ. Опубликовал 50 научных статей по направлениям, указанным выше, из них 3 авторских свидетельства и 1 патент РФ.

