

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ С ИК-ГАШЕНИЕМ ФОТОТОКА

В кристаллах CdS, содержащих S- и R-центры исследован процесс установления фототока после возбуждения их светом из области собственного поглощения. Совокупность экспериментальных данных объяснена диффузией центров медленной рекомбинации и скоплением их у запирающих контактов.

Одной из важнейших проблем современной полупроводниковой техники является обеспечение стабильности параметров и характеристик полупроводниковых приборов. В ходе эксплуатации полупроводникового материала всегда в той или иной степени проявляются процессы деградации и старения. В силу этого значительный интерес вызывает изучение механизма этих явлений.

С другой стороны, исследование нюансов протекающих изменений позволяет превратить их из заведомо вредных, мешающих нормальной работе прибора, в полезные, на существование которых может быть основана эксплуатация соответствующих полупроводниковых устройств.

Целью настоящей работы является изучение медленной релаксации фотоответа в монокристаллах сульфида кадмия (в качестве модельного полупроводника) при возбуждении его светом из полосы собственного поглощения.

Существует несколько моделей, объясняющих изменение со временем фотоэлектрических параметров образцов.

При длительном пропускании тока через сульфид кадмия авторы ряда работ наблюдали медленную деградацию fotocувствительности. Это явление не может быть объяснено ни известным механизмом фотохимических реакций, ни заполнением глубоких ловушечных уровней в кристалле, поскольку требует обязательного наличия электрического поля в образце для протекания процесса деградации.

В работе [1] подробно изучен механизм установления тока в образцах при наличии уровней быстрой рекомбинации (S-центры) и чувствительных (R-) центров. Автор объясняет наблюдаемые особенности тем, что в узкой (0,01...0,5 мкм) прианодной части кристалла при длительном пропускании тока образуется высокоомная область, связанная с дрейфом S-центров, на свету заряженных отрицательно. При этом освещение является в свою очередь необходимым условием формирования неоднородности. Даже при 10-часовом пропускании темного тока при температуре около 360 К не обнаруживались признаки появления высокоомной области.

Заметный дрейф заряженных на свету дефектов, играющих в кристаллах CdS роль центров быстрой рекомбинации, наблюдался также и

другими авторами при комнатной температуре и в сравнительно слабых полях порядка 10^5 В/м.

Следует отметить, что, поскольку S-центры имеют одинаковую вероятность для захвата, как электрона, так и дырки, они не могут быть эффективными держателями заряда с соответствующим реагированием на приложенные поля. Кроме этого по своей природе S-центры — это, скорее всего, вакансии кадмия V_{Cd}^- , которые, естественно, не могут перемещаться по кристаллической решетке достаточно быстро. Обе причины приводят к большим (10^4 с и даже больше) временам установления равновесия.

Как правило, авторы перечисленных исследований стремились изучать свойства образцов с омическими контактами. Вопрос о поведении элементов с запирающими барьерами Шоттки остается открытым, не смотря на их заведомо большую распространенность.

На монокристаллических образцах сульфида кадмия нами наблюдалась релаксация фототока в течение десятков минут (рис 1, а). К образцу прикладывалось 50 В при расстоянии между

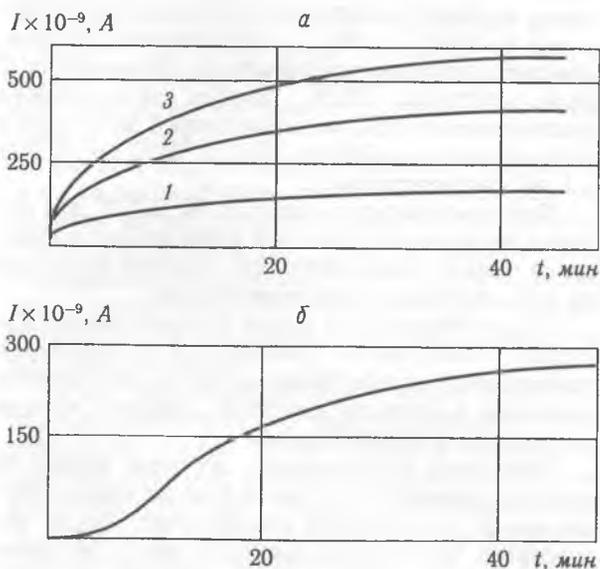


Рис 1:

а — релаксация фототока после выдержки в темноте в течение 3-х месяцев (кривая 1), пяти суток (2) и двух дней (3); б — типичный вид кривой, соответствующей кривой 3 на рис. а, но при расстоянии между контактами на образце в четыре раза больше

контактами 0,5 мм. Возбуждающий свет применялся из максимума кривой спектрального распределения тока (520 нм). Вид кривых не зависел от полярности приложенного напряжения (но для всех трех представленных случаев — одинаковой). Кривые измерялись последовательно через указанные промежутки времени в темноте. Видно, что после длительного пребывания в равновесных условиях (кривая 1) кристалл обладал сравнительно невысокой чувствительностью. В последствии же, не смотря на темновые промежутки, фотоответ возрастал в тех же условиях освещения, в зависимости от предыдущих возбуждений, эффект от которых в какой-то мере суммировался.

При этом существовал некоторый предельный уровень очувствления, превысить который не удавалось, не зависимо от времени освещения, как разового, так и суммарного.

Вид кривой релаксации зависел от напряженности применяемого поля. Причем, если простое уменьшение приложенного напряжения не вносило принципиальных изменений в форму кривой, лишь уменьшая соответствующие токи, то увеличение расстояния между контактами до 2 мм при смещении на образце по-прежнему 50 В приводило к модификации начальной стадии изменений — при малых временах меньших 10 мин появлялся участок сравнительно медленного увеличения тока и релаксационная кривая в целом приобретала S-образный вид.

Характерно, что при этом, хотя напряженность приложенного поля уменьшалась примерно вчетверо, величина протекающего тока убывала непропорционально, составляя примерно половину от исходного значения на участке насыщения после релаксации в 35...40 мин.

Образцы обладали сильным эффектом инфракрасного гашения фототока. Даже и при не очень больших величинах отношения интенсивности гасящего света к интенсивности возбуждающего, значение коэффициента ИК-гашения Q легко достигало 100%. Кривая спектрального распределения $Q(\lambda)$ имела типичный вид с двумя максимумами в области 1080 и 1400 нм (0,9 и 1,1 эВ соответственно).

При температурах больших 40...50 °C для используемых интенсивностей возбуждения наблюдался эффект температурного гашения фототока со стандартными характеристиками.

Присутствие обоих видов гашения свидетельствует о наличии в кристалле S- и R-центров соизмеримых концентраций, причем абсолютное значение количеств центров каждого класса должно быть значительным.

Поскольку описываемая ситуация близка к модели, развитой в [1], нами был поставлен специальный селективный эксперимент. После завершения процесса релаксации уже в очувствленном состоянии (кривая 3 рис 1, а) полярность приложенного поля изменялась на противоположную. Если, согласно [1], наблюдаемые явления связаны с миграцией в образце заряженных на свету дефектов, играющих роль центров быстрой рекомбинации и постепенным накоплением

их у анода, то следовало ожидать таких процессов. При изменении знака тянущего поля (свет продолжает действовать и, значит, центры сохраняют зарядовое состояние) дефекты должны мигрировать в обратную сторону. За время, сравнимое с временем предыдущей релаксации, они сперва рассеиваются по кристаллу (за счет разброса подвижностей и флуктуаций диффузионных перескоков вакансий V_{Cd}^-). При этом образец возвращается в предрелаксационное состояние с низкой чувствительностью. А затем, еще за такой же промежуток времени происходит пространственная переполаризация S-центров со скоплением их у противоположного контакта. В целом, ожидаемый вид хронологической кривой изображен на рис 2, а пунктиром.

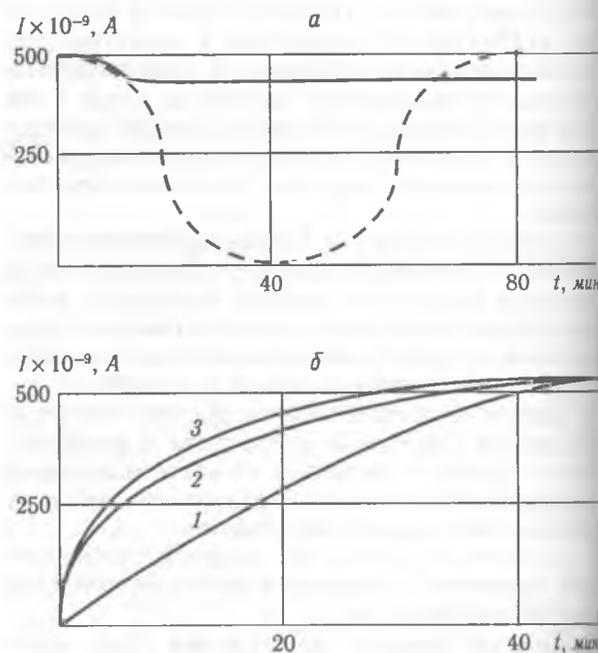


Рис 2:

а — ожидаемый (пунктир) и реальный (сплошная линия) вид кривых изменения со временем тока в образце при переполаризации приложенного напряжения. Исходное состояние соответствует концу графика 3 на рис. 1, а; б — релаксация фототока при температуре 20 °C (1), 35 °C (2) и 80 °C (3)

Вместо этого нами наблюдалось незначительное изменение фототока в течение 20...25 мин не большее 10...20% от исходного значения (сплошная линия на рис. 2, а). Учитывая неэффективный процесс перемещения S-центров через кристаллическую решетку, как уже отмечалось, подобные временные промежутки совершенно неадекватны диффузии дефектов этого типа. Таким образом, особенности зависимости рис. 2, а по обеим координатам требуют исключить из рассмотрения в нашем случае движение S-центров.

Отличие между развитой моделью [1] и изучаемой ситуацией заключается в состоянии контактов к образцу. Исследование световой вольт-амперной характеристики как в различные моменты релаксации (мгновенные или почти мгновенные значения), так и в стационарном, очувствленном состоянии, свидетельствует о наличии

запирающих барьеров во всем диапазоне температур и используемых интенсивностей света. Кривые ВАХ имели вид, типичный для обратных ветвей диодов. Причем речь идет об обоих контактах, поскольку при противоположных полярностях прикладываемого напряжения не наблюдалось принципиальных различий.

Неомичность контактов к кристаллу отражается также на вольтфарадных зависимостях. За времена измерений, исключающих диффузию примесей, в случае антизапорных контактов, емкость образца вообще не должна меняться с приложенным напряжением. Вместо этого мы наблюдали вольтфарадную зависимость, хотя и не спрямляющуюся в стандартных координатах $C^{-2}(U)$.

Влияние нагрева на процесс релаксации тока отражает рис. 2, б. Кривая 1 здесь показывает изменение тока при комнатной температуре. Она соответствует зависимости 3 рис. 1, а и снята в тех же условиях. С повышением температуры процесс релаксации оживлялся. Однако представляется аномальным практически отсутствие различий в изменении графиков в диапазоне температур от чуть повышенных до 80 °С.

Наоборот, повышение температуры оказалось эффективным способом возвращения кристаллам сульфида кадмия фоточувствительности. Даже после длительной выдержке в темноте (случай 1 рис. 1, а) в результате последующего прогрева (без фотовозбуждения и напряжения) при температуре 40 °С в течении 4..6 ч кристалл переходил в состояние, характерное для зависимости 3 рис. 1, а. При этом никакого накопления от фотовоздействия не наблюдалось. Однако и в этом случае нам не удалось простым увеличением температуры добиться улучшения такого перевода образца в состояние с повышенной фоточувствительностью.

Воздействие на наши кристаллы инфракрасным светом также повышало их фотопотенциал на собственное возбуждение после долгого пребывания в темноте. Комбинация небольшого нагрева и ИК-воздействия практически полностью снимало релаксацию фототока.

Поскольку исследуемая хронологическая зависимость тока в образцах происходила в условиях фотовозбуждения с одновременным присутствием в электрическом поле, представляло интерес изучить влияние каждого из этих воздействий отдельно.

Кривая 1 рис. 3, а измерена в тех же условиях, что и кривая 1 рис. 1, а и перенесена сюда в качестве отсчетной. Кривые 2 и 3 рис. 3, а получены по сценарию зависимости 3 рис. 1, а, однако введена дополнительная стадия. Образец выдерживался в течение одного часа либо на свету без поля, либо в темноте, но под напряжением.

Как видно из рисунка, введение такого дополнительного воздействия существенно модифицирует релаксационный график. В обоих случаях появляется первоначальный скачок проводимости, причины которого обсуждаются ниже. Спадающая часть графика 3 рис. 3, а имеет ту же природу, что и особенность зависимости сплошной линией на рис. 2, а.

Совокупность полученных данных получила следующую интерпретацию.

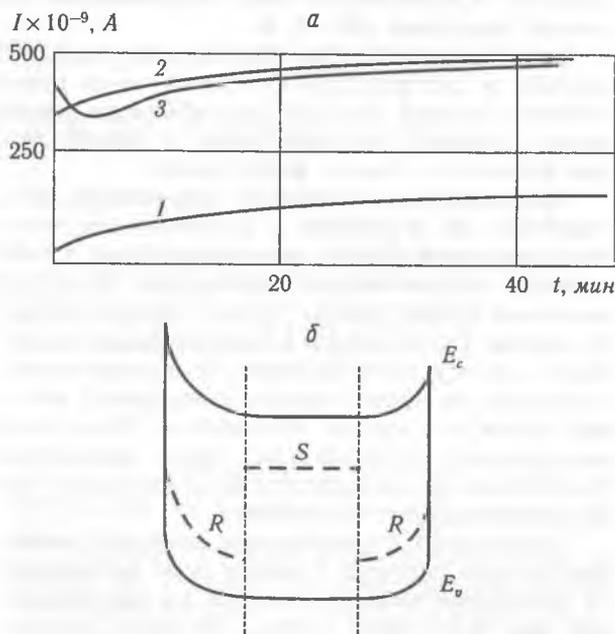


Рис. 3:

а — дискретное влияние на процесс релаксации приложенного поля (2) и света (3); б — зонная диаграмма к эффекту релаксации тока в кристаллах CdS с R- и S-центрами и запирающими контактами

Прямыми экспериментами нами доказано присутствие S- и R-центров в исследуемых кристаллах. Наблюдаемые длительности токовых релаксаций исключают чисто электронные истолкования. Одновременно эти промежутки слишком малы, как показано ранее, для участия в процессах центров быстрой рекомбинации. Поэтому в рассмотрении вводятся концентрационные изменения для R-центров.

По своей природе центры медленной рекомбинации — это ионы меди в решетке сульфида кадмия (Р. Бьюб). Многочисленные исследования указывают на сравнительно большую подвижность меди в CdS.

Авторы [2] численным расчетом показали, что для наблюдаемого экспериментально скачка времени жизни основных носителей до пяти порядков, очувствляющие R-центры должны быть заряжены положительно. Кроме этого, избыток дырок на них непосредственно следует из значительно большей величины сечения захвата, чем для электронов [3].

И без приложенного напряжения в кристаллах CdS электрические поля барьеров могут достигать 10^5 В/см. Нами показано наличие по крайней мере значительных запирающих ОПЗ на контактах. Очевидно, что для образцов небольшого размера (в нашем случае 0,5 мм) эти барьеры Шоттки играют определяющую роль. В отдельных ситуациях они могут даже перекрываться.

В равновесных условиях R-центры захватывают неосновные носители и полем барьеров подтягиваются к контактам. В полном соответствии с принципом Ле Шателье—Брауна они при этом

своим зарядом уменьшают напряженность поля здесь. Спустя какое-то время картина стабилизируется и приобретает вид, изображенный на зонной диаграмме рис. 3, б.

В целом кристалл при этом высокоомный, поскольку в центральной его части из-за переизбытка центров быстрой рекомбинации время жизни основных носителей мало, а приконтактные области истощены электронами.

При включении внешнего напряжения роль солитонов из R -центров у контактов оказывается различной. Пусть поле направлено таким образом, что заставляет заряженные R -центры двигаться справа налево. Тогда у левого контакта центры уплотняются и должны были бы понизить высоту этого барьера. Но одновременно, поскольку его напряженность совпадает с внешним полем, он должен повышаться. Из-за этой конкуренции происходящие здесь изменения практически не сказываются на релаксации тока фотовозбужденных носителей.

Значительно существенное влияние оказывает правый солитон. Внешнее поле вытягивает из него очувствляющие центры из потенциальной ямы в среднюю часть кристалла, существенно увеличивая здесь время жизни основных носителей. Извне это проявляется в виде релаксации тока. Оставаясь небольшим из-за заповорных контактов, он тем не менее возрастает от 10^{-10} ... 10^{-9} до 10^{-7} А (рис. 1, а). Очевидно, что поскольку барьеры примерно симметричные, эффект нечувствителен к знаку приложенного напряжения. При смене полярности левый и правый барьер меняются ролями.

Этим же объясняется индифферентность к знаку поля после окончания релаксации (рис. 2, а). Небольшой спад тут может быть связан с тем, что часть свободных R -центров из средней половины кристалла (рис. 3, б) быстрее уходит к своему контакту, чем им на смену приходят удерживаемые полем R -центры из противоположной потенциальной ямы.

Понятно, что чем длиннее центральная часть, тем меньшее влияние оказывает на нее полевая инжекция очувствляющих центров. Особенно в начальные периоды времени, пока концентрация дополнительных агентов тут невелика. С этим связаны особенности кривой 1, б.

Имея глубину залегания около 1 эВ R -центры способны при комнатной температуре длительно удерживать захваченные неравновесные дырки. Этим, очевидно, определяются процессы перераспределения концентраций очувствляющих центров после выключения света (рис. 1, а), если время пребывания в темноте было не слишком долгим. Мы наблюдаем это как некоторое «запоминание» кристаллом предыдущих воздействий. Последующая релаксация оказывается более оживленной (кривые 2 и 3 рис. 1, а). Предельная отрелаксированная чувствительность к внешнему воздействию при этом ограничивается концентрацией R -центров. Никакой комбинацией воздействий на кристалл нельзя повысить его проводимость в рамках нашей модели, если уже задействованы все очувствляющие центры из

соответствующей приконтактной области, которые могли принять участие в этих процессах (кривая 3 рис. 1, а).

Естественно, нагрев повышает подвижность центров и ускоряет релаксацию (кривая 2 рис. 2, б). Однако с ростом температуры появляется конкурирующий процесс — из-за термоопустошения ловушек, часть R -центров, теряя заряд, перестает реагировать на внешнее поле (кривая 3 рис. 2, б).

То же действие производит ИК-излучение. Этим объясняется способность его в комбинации с небольшим нагревом возвращать кристаллам чувствительность. R -центры в этих условиях занимают центральную часть кристалла, очувствляя ее, вследствие обычных механизмов диффузии из-за градиентов концентраций от контактов к центру.

Броски тока в начальные моменты времени на рис. 3, а (кривые 2 и 3) имеют различную природу. При предварительном воздействии на кристалл полем в темноте мы понижаем высоту того барьера, напряженность у которого противоположна внешней. Он оказывается больше не в состоянии удерживать R -центры в потенциальной яме и происходит очувствление части кристалла (кривая 2 рис. 3, а). Наоборот, если кристалл подвергался освещению без поля, в обоих приконтактных ОПЗ появляются R -центры, захватившие неравновесные дырки. Поскольку своим зарядом они понижают удерживающие их напряженности внутренних полей, происходит инжекция избытков с соответствующим очувствлением. Поскольку обе области при этом участвуют в очувствлении, величина выброса оказывается несколько больше (рис. 3, а, кривая 3).

В заключение укажем несколько способов утилизации обнаруженных закономерностей. Сам процесс релаксации позволяет использовать образцы CdS с запирающими контактами в качестве таймеров на десятки минут. Процесс возвращения к равновесию, длящийся уже десятки суток, допускает реализацию длинновременных устройств. В свою очередь, поскольку оба процесса — как возрастающая релаксация на собственном свете, так и темновое старение зависят от температуры и ИК-воздействия, возможно создание соответствующих датчиков с памятью. Кроме этого сам процесс релаксации оказывается зависящим от предыдущего воздействия белым светом, что позволяет использовать такие образцы как фоторецепторы на засветку.

Л и т е р а т у р а

1. Виктор П. А. Некоторые особенности фотопроводности неоднородных монокристаллов сульфида кадмия. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. — Одесса, 1980. — 160 с.

2. Каракис Ю. Н., Василевский Д. Л., Морено К., Сердюк В. В. Влияние зарядового состояния центров рекомбинации на фоточувствительность полупроводников // Известия АН СССР: Неорганические материалы. — 1988. — Т. 24. — С. 1208—1210.

3. Борщак В. А., Затовская Н. П., Зотов В. В., Каракис Ю. Н., Куталова М. И. Особенности взаимодействия ловушек и носителей с реальными скоростями // Фотоэлектроника. — 2000. — Вып. 9. — С. 94—97.