

©1995 г.

## ЭФФЕКТ ФОТОПАМЯТИ В ВЫСОКООМНЫХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ CdS : Cu

*Э.Н.Заманова, М.А.Джафаров*

Институт физики Академии наук Азербайджана,

370143, Баку, Азербайджан

(Получена 6 июня 1994 г. Принята к печати 25 октября 1994 г.)

Методом термодиффузии Cu в монокристаллы CdS получены высокоомные фоточувствительные образцы (с удельным сопротивлением  $10^{11} \div 10^{12}$  Ом·см в темноте и  $10^4 \cdot 10^5$  Ом·см при освещенности 300 лк). Проведено исследование фотоэлектрических свойств, связанных с протеканием фотохимической реакции.

Исследование электрических и оптических свойств сульфидов меди и кадмия представляет интерес для разработки на их основе различных преобразователей [1-5].

В чистых и легированных кристаллах CdS ранее наблюдалась фотохимическая реакция (ФХР), приводящая к уменьшению их фоточувствительности под действием видимого излучения в области температур  $T = 250 \div 400$  К [6-10]. В данной работе из монокристаллов CdS с низкой фоточувствительностью методом термодиффузии примеси Cu в вакууме ( $10^{-4}$  мм рт.ст.) получены высокоомные фоточувствительные образцы (темновое удельное сопротивление  $\rho_d = 10^{11} \div 10^{12}$  Ом·см, при освещенности 300 лк удельное сопротивление  $\rho_{ph} = 10^4 \div 10^5$  Ом·см). Проведено исследование фотоэлектрических свойств, связанных с ФХР. Кратность изменения сопротивления под действием света в первые моменты достигает  $10^7 \div 10^8$ , а потом наблюдается резкое уменьшение фоточувствительности, т.е. имеет место эффект фотоутомляемости. Процесс происходит со значительной скоростью при интенсивностях света, превышающих некоторую определенную величину, и с увеличением времени освещения фототок стремится к предельному значению. После такой засветки при комнатной температуре фототок уменьшается примерно в  $10^3 \div 10^4$  раз и кратность изменения сопротивления по отношению к темновому составляет  $10^4$ . При этом темновая проводимость почти не изменяется. При повторном освещении наблюдается только состояние с низкой фоточувствительностью, и это состояние существует довольно долго при комнатной температуре и сколь угодно долго при низких температурах.

Для наблюдаемых процессов характерна воспроизводимость: исходное состояние восстанавливается путем прогрева образца до температуры 400 К и последующего охлаждения в темноте. Таким образом, существует своеобразная скрытая фотоэлектрическая память. Процесс протекает со значительной скоростью при температурах, превышающих 250 К.

Для изучения механизма наблюдаемых процессов использованы два различных способа. Первый подход основан на сравнении характеристик образцов при достаточно низких температурах, при которых ФХР точно не происходит. При этом образцы находились в состоянии с низкой или высокой фоточувствительностью в зависимости от того, подвергались они предварительной засветке при комнатной температуре или нет. Измерены температурная зависимость спектральной характеристики фотопроводимости и термостимулированная проводимость до и после протекания ФХР. С этой целью образцы монтировались в вакуумный оптический криостат с рабочим интервалом температур 80÷400 К. Кристаллы приклеивались к медной пластинке, создававшей надежный тепловой контакт между образцом и охлаждаемой жидким азотом поверхностью металла. Датчик температуры и пелка находились на посадочном месте образца. Сначала образец охлаждался в темноте до 80 К и освещался белым светом в течение 10 мин. Рабочее напряжение ( $U = 30 \div 50$  В) прикладывалось после выключения возбуждающего фактора. После установлении некоторого равновесия образец нагревался с постоянной скоростью  $\beta = 0.05 \div 0.08$  град/с. Измерение проводилось с режимом, близком к режиму тока короткого замыкания, так как сопротивление образцов значительно превосходило сопротивление нагрузки. Для устранения внешних токовых наводок конструктивные элементы монтажа образца изолировались от криостата.

На рис. 1 приведены кривые термостимулированных токов (ТСТ) до и после протекания ФХР. Если образец освещался только при 80 К, то на кривой ТСТ наблюдались два пика при температурах  $T_m = 120$  и 250 К (кривая 1). Если охлаждение до 80 К проводилось после предварительной засветки при комнатной температуре, то наблюдалось существенное уменьшение интенсивности пика при  $T_m = 250$  К и исчезновение низкотемпературного пика при  $T_m = 120$  К (кривая 2).

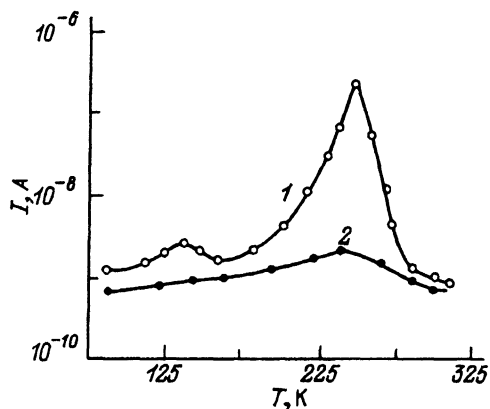


Рис. 1. ТСТ монокристаллов CdS:Cu до (1) и после (2) протекания ФХР.  $U = 30$  В,  $\beta = 0.05$  град/с.

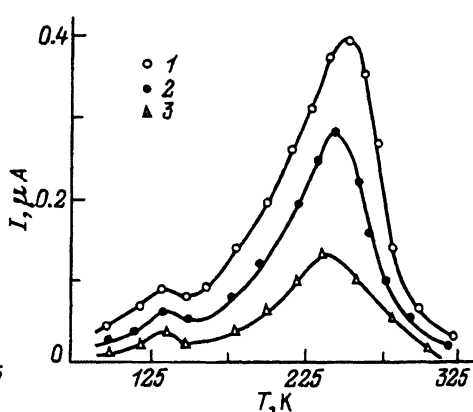


Рис. 2. ТСТ при разных напряжениях смещения и скоростях нагрева без предварительной засветки при комнатной температуре.  $U, \beta$ : 1 — 30 В, 0.05 град/с; 2 — 30 В, 0.08 град/с; 3 — 50 В, 0.08 град/с.

С увеличением скорости нагрева и напряжения смещения интенсивность максимума при  $T_m = 250$  К увеличивается и максимум сдвигается в сторону высоких температур, что свидетельствует о равной вероятности процессов прилипания и рекомбинации носителей заряда (рис. 2) [11].

Глубина залегания локальных уровней составляла 0.14 и 0.38 эВ. В общем случае для анализа кривых ТСТ необходимо знать тип уровня и механизм рекомбинации. Критерием для определения механизма рекомбинации является величина  $\delta$ , которая находится по формуле [12]

$$\delta = (T_m - T_1)/(T_2 - T_1),$$

где  $T_m$  — температура, при которой ТСТ достигает своего максимального значения,  $T_1$  и  $T_2$  — температуры, соответствующие половине амплитуды максимума ТСТ,  $T_1 < T_m < T_2$ . Тип уровней определен по критериям, предложенным в работах [12,13]. Анализ показывает, что для низкотемпературного максимума реализуется случай мономолекулярного механизма рекомбинации с медленным прилипанием.

Спектральные характеристики в диапазоне длин волн  $0.45 \div 1.6$  мкм снимались на монохроматоре SPM-2 в интервале температур  $80 \div 300$  К. Ширина выходной щели выбиралась равной 100 мкм, что обеспечивало незначительные изменения длины волны по ширине пучка. Использовались слабые интенсивность и напряжение, выбирались разные скорости сканирования, исключалось влияние контактов образцов на ход кривой (контролировалась омичность контактов, сравнивались спектральные кривые, снятые с освещенными и затемненными контактами).

Максимум спектральной чувствительности лежит в интервале  $0.57 \div 0.59$  мкм. Линноволновая граница соответствует  $\sim 0.74$  мкм и она более размытая, чем коротковолновая. Кроме основного максимума существует еще один максимум, примесный, при  $\lambda = 0.87$  мкм, интенсивность которого намного меньше по сравнению с основным максимумом (рис. 3, кривая 1) и при увеличении скорости сканирования возрастает. Фоточувствительность образцов при 80 К после предварительной засветки при комнатной температуре была на  $3 \div 4$  порядка

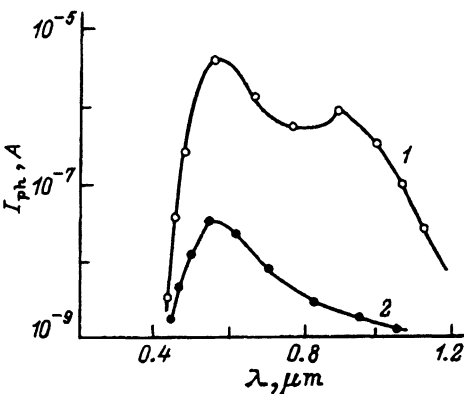


Рис. 3. Спектральные зависимости фототока  $I_{ph}$  в монокристаллах CdS:Cu до (1) и после (2) протекания ФХР.  $T = 80$  К.

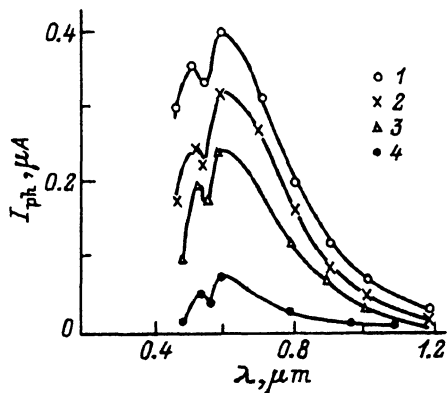


Рис. 4. Спектральные зависимости фототока  $I_{ph}$  в CdS:Cu при разных температурах после предварительной засветки.  $T$ , К: 1 — 80, 2 — 200, 3 — 250, 4 — 400.

меньше, чем в исходном состоянии (рис. 3, кривая 2), причем в области примесного максимума фототока это различие проявилось сильнее — пик при  $\lambda = 0.87$  мкм полностью исчез. Исследована температурная зависимость спектральной характеристики фототока после предварительной засветки (рис. 4). С уменьшением температуры полоса спектральной чувствительности несколько смещается в коротковолновую сторону и на ней выявляется более четко максимум, обусловленный собственным поглощением.

Другой способ выяснения механизма ФХР состоит в исследовании кинетики изменения свойств образцов в той области температур, где процесс протекает со значительной скоростью. При этом варьировались условия — температура, интенсивность и длина волны. Энергия активации процесса определена по сравнению со стационарными значениями, измеренными при низких температурах, сначала после охлаждения образца в темноте, а затем после предварительной засветки в течение определенного времени при такой температуре засветки  $T_*$ , когда заметно протекала ФХР. Измерялась зависимость

$$J_1 - J_2 \sim f(T_*),$$

где  $J_1$  и  $J_2$  — значения фототока до и после протекания ФХР при  $T_*$ . При этом каждый раз при изменении температуры засветки действие предыдущей засветки стиралось путем высокотемпературного прогрева и охлаждения в темноте. Построена зависимость  $\ln(J_1 - J_2) \sim \sim 10^3/T_*$ , и по наклону линейного участка определена энергия активации (0.36 эВ).

Кривые спада фототока при разных температурах представляют собой экспоненты, постоянные времени которых уменьшаются с ростом температуры. Определена постоянная времени  $\tau$  процесса ФХР при разных температурах, а по зависимостям  $\ln \tau \sim 1/T$  — энергия активации реакции, приводящей к уменьшению значений фототока, она соответствует значению, полученному их предыдущих измерений (0.38 эВ). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что изотермическое уменьшение фототока в области 200÷350 К не является результатом установления обычного рекомбинационного равновесия, так как может быть связано либо с ФХР, либо с наличием электронных центров прилипания, имеющих барьер для захвата электронов.

Отметим, что необходимо отличать кинетику процесса фототомляемости от обычной кинетики фототока, обусловленной электронными процессами прилипания и рекомбинации носителей заряда.

Полученные результаты можно объяснить на основе модели двух уровней Cu в CdS (рекомбинационного и ловушечного) и в предположении о наличии мелких ловушек. Известно [6], что Cu, замещая Cd в узле, образует акцептор ( $\text{Cu}'_{\text{Cd}}$ ), а располагаясь в междоузлии, — является донором ( $\text{Cu}_i$ ), и в этих условиях формируется большая концентрация заряженных и нейтральных дефектов.

Форму спектральных кривых с максимумами только в области примесной фотопроводимости можно объяснить тем, что фоточувствительность образцов в примесной области выше, чем в собственной, в силу значительной плотности очувствляющих центров, создаваемых вводимой примесью меди. Появление в спектре фотопроводимости примесной полосы с максимумом на длине волны  $\lambda_{\text{max}} = 0.57 \div 0.59$  мкм соответствует возбуждению фотоносителей с акцепторных уровней, создаваемых  $\text{Cu}'_{\text{Cd}}$ .

Полоса с максимумом при  $\lambda = 0.87$  мкм, по-видимому, связана с нейтральным комплексом вида  $(\text{Cu}'_{\text{Cd}}-\text{Cu}_i)^{\times}$ .

После засветки при комнатной температуре фоточувствительность уменьшается преимущественно в примесной области и уже разрешается максимум в области собственной фотопроводимости. Уменьшение интенсивности пиков ТСТ после такой засветки свидетельствует о том, что эти центры участвуют в ФХР. Обычно механизм ФХР, наблюдавшихся в кристаллах CdS, состоит в перезарядке (при захвате либо электрона, либо дырки) исходных центров и последующем их диффузионном распаде или ассоциации. Поскольку процесс ФХР не приводит к изменению темновой проводимости, следовательно, в протекании реакции участвуют оба типа центров, а при освещении глубокой акцепторный центр связывается с мелким донорным уровнем, в результате чего фоточувствительность уменьшается, т. е. происходит ассоциация центров. В пользу сказанного свидетельствует исчезновение уровней с глубиной 0.14 эВ на кривых ТСТ и примесной полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 0.87$  мкм в спектре фотопроводимости. Поскольку распад образовавшихся ассоциатов происходит во время нагрева до 400 К, естественно полагать, что ассоциаты представляют собой центры с энергиями  $1.05 \div 1.2$  эВ.

#### Список литературы

- [1] G.B. Abdullaev, Z.A. Aliyarova, E.N. Zamanova, G.A. Asadov. Phys. St. Sol., **26**, 65 (1968).
- [2] Г.Б. Абдуллаев, З.А. Алиярова, Э.Н. Заманова. УФН, **99**, вып. 3 (1969).
- [3] А.Г. Абдуллаев, Э.Н. Заманова, С.О. Искандеров, С.М. Багирова. В сб.: VI Всесоюзная конференция по химии, физике и техническому применению галкогенидов (Тбилиси, 1983).
- [4] Э.Н. Заманова, С.М. Багирова. В сб.: Всесоюзный семинар «Приборы с отрицательным сопротивлением» (М., 1985).
- [5] Т.Д. Джафаров. Фотостимулированные атомные процессы в полупроводниках (М., Энергоатомиздат, 1984).
- [6] Физика соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986).
- [7] Х.Т. Акрамов, Г.Я. Умаров, Т.М. Разыков. Гелиотехника, **11**, вып. 5-6, 74 (1975).
- [8] Г.Я. Умаров, Х.Т. Акрамов, Т.М. Разыков, А.Г. Тешабаев. Гелиотехника, **13**, вып. 3, 15 (1977).
- [9] М.М. Колтун. Оптика и метрология солнечных элементов (М., Наука, 1985).
- [10] Б. Ембергенов, Н.Е. Корсунская, И.Я. Маркевич. УФЖ, **29**, 734 (1984).
- [11] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках (М., Мир, 1977).
- [12] В.П. Зячківский, П.П. Бейсюк, Е.С. Никонюк, А.В. Савицкий. Изв. вузов СССР. Физика, вып. 7, 111, (1976).
- [13] В.П. Сорока. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **18**, 38 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

### Photomemory effect in high-ohmical and photosensitive CdS:Cu crystals

*E.N. Samanova, M.A. Djafarov*

Institute of Physics, Academy of Science of Azerbaijan, 370143 Baku, Azerbaijan