

ВЛИЯНИЕ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ CdS В КРАЕВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Георгобиани А. Н., Грузинцев А. Н., Заяц А. В., Левит А. Д.

Исследованы изменения люминесцентных и фотоэлектрических свойств сульфида кадмия в краевой области, обусловленные электромиграцией дефектов при комнатной температуре и полях $5 \cdot 10^2 \div 2 \cdot 10^3$ В/см. Полученные результаты свидетельствуют о перестройке центров рекомбинации и фоточувствительности типа донорно-акцепторных пар (ДАП). Для компонент ДАП определены коэффициенты диффузии и эффективные заряды. Показано, что электродиффузия дефектов и перестройка ДАП существенно влияют на фоточувствительность CdS.

Деградационные процессы в светоизлучающих полупроводниковых приборах привлекают в последнее время значительный интерес исследователей. Эти процессы обусловлены, как считается, перестройкой дефектов в кристалле под действием света или электрического поля, что приводит к изменению электрофизических и оптоэлектрических характеристик приборов [1-3].

В работе [4] рассмотрено влияние слабых электрических полей ($\sim 10^3$ В/см) на экситонную люминесценцию CdS. Показано, что в прикатодной области происходит возрастание интенсивности линий экситонов, локализованных на междоузельных донорах Li_i и Cd_i .

Вместе с тем интересным с практической точки зрения является изучение деградации фоточувствительности и зеленой люминесценции сульфида кадмия в слабых электрических полях ($10^2 \div 10^3$ В/см), характерных для работы полупроводникового прибора. Процесс деградации зависит не только от полупроводникового материала, но и от типа дефектов, определяющих рассматриваемые характеристики прибора. Поэтому исследование процесса перестройки дефектов может дать информацию об их природе.

В связи с этим большой интерес, на наш взгляд, представляет исследование временных зависимостей изменения спектральных характеристик полупроводника. В данной работе изучено влияние постоянного и однородного электрического поля на краевую люминесценцию и фотопроводимость сульфида кадмия. Для этого пластинки CdS размером $5 \times 5 \times 1$ мм помещались в конденсатор с одним прозрачным электродом. После того как образец выдерживался в поле без освещения определенное время при комнатной температуре, он охлаждался до 80 К, поле снималось и изучалась фотолюминесценция (ФЛ) или фотопроводимость (ФП). Исследовались специально не легированные кристаллы CdS, выращенные из паровой фазы по методу Маркова—Давыдова.

Как показано на рис. 1, после приложения напряжения, соответствующего среднему полю 10^3 В/см, в течение 20 ч на прикатодной стороне кристалла интенсивность краевой люминесценции возрастает почти в 1.5 раза, доминирующей в спектре становится полоса с максимумом 522 нм и появляется интенсивный длинноволновый хвост этой полосы. В экситонной области в 7 раз увеличивается люминесценция, обусловленная аннигиляцией экситона, связанного на доноре (488.3 нм). На анодной стороне экситонное свечение меняется мало. Как и на исходном образце, преобладают экситоны, связанные на акцепторе (492 ÷ 493 нм). Интенсивность же краевой ФЛ уменьшается в 4 раза.

Сильно изменяется и фоточувствительность кристалла после приложения поля. Спектр ФП исходного образца состоит из двух полос одинаковой интенсивности с максимумами при 496 и 493 нм (рис. 2). Под воздействием того же поля, что и выше, фоточувствительность при 80 К на прикатодной грани в максимуме 496 нм увеличивается в 7–8 раз. Обращает на себя внимание и возникновение длинноволнового крыла в спектре возбуждения ФП. На противоположной грани фоточувствительность для $\lambda=496$ нм падает в 2 раза, а для $\lambda=493$ нм — почти в 7 раз.

Изменение фоточувствительности и люминесценции кристаллов после воздействия электрического поля свидетельствует о перестройке очувствляющих центров и центров излучательной рекомбинации. Перестройка, по-видимому, обусловлена электромиграцией дефектов, образующих эти центры. Отсутствие освещения во время действия поля позволяет исключить в нашем эксперименте фотохимические реакции и другие процессы, обусловленные наличием неравновесных носителей [5].

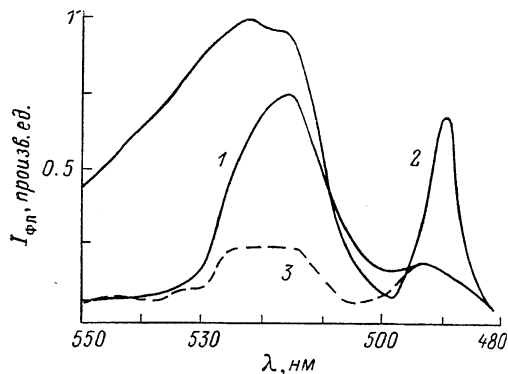


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции CdS. 1 — исходный кристалл; 2, 3 — кристаллы, находившиеся в поле 10^8 В/см в течение 20 ч соответственно со стороны анода и катода ($T=80$ К).

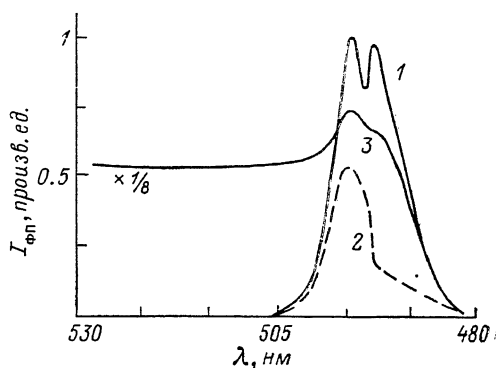


Рис. 2. Спектры возбуждения фотопроводимости CdS.

1 — для исходного кристалла; 2, 3 — после приложения поля 10^8 В/см в течение 20 ч на прианодной и прикатодной гранях ($T=80$ К).

Исследование катодолюминесценции кристаллов, выдержанных в поле, под электронным микроскопом показывает равномерное свечение прианодной и прикатодной поверхностей в рассматриваемой спектральной области. Это дает основание говорить, что миграция дефектов происходит равномерно по объему кристалла, а не по структурным несовершенствам (дислокациям, малоугловым границам и др.).

Рассмотрим теперь зависимости интенсивности люминесценции от времени приложения поля. Со стороны анода интенсивность для $\lambda=522$ нм монотонно уменьшается при всех напряженностях поля (рис. 3). Следует отметить, что процесс перестройки центров необратим при комнатной температуре. После снятия поля люминесценция не восстанавливается полностью (рис. 3, кривая 4). Временная зависимость интенсивности ФЛ на прикатодной грани имеет ярко выраженный максимум (рис. 4, кривые 1, 2), а устанавливающееся равновесное значение интенсивности выше, чем интенсивность до того, как было приложено поле.

Если во время действия электрического поля кристалл освещается светом из полосы фундаментального поглощения, то описанные процессы замедляются почти вдвое; они не происходят вовсе, когда поле прикладывается при температуре 80 К. Вероятно, подсветка вызывает увеличение числа свободных носителей и экранирование внешнего электрического поля внутри образца. Уменьшение же температуры замораживает процесс диффузии дефектов, определяющих зеленое свечение и фоточувствительность CdS.

Полученные зависимости показывают, что центр люминесценции, отвечающий за исследуемую полосу $\lambda=522$ нм, не может быть изолированным дефектом, так как в этом случае интенсивность свечения на обеих поверхностях была бы монотонной функцией времени.

Исследования показывают, что зеленой краевой люминесценции сульфида кадмия соответствуют центры типа ДАП [6, 7]. Полагая, что описанные выше изменения в спектрах люминесценции и фотопроводимости вызваны миграцией компонент пар к противоположно заряженным пластинам конденсатора, можно промоделировать процесс перестройки центров.

Для простоты будем рассматривать только один тип ДАП и не учитывать эффекты увлечения ионов носителями. В континуальном пределе процессы диффузии доноров и акцепторов в однородном электрическом поле, направленном вдоль оси x , описываются системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_D}{\partial t} &= D_D \frac{\partial^2 C_D}{\partial x^2} + \mu_D \frac{\partial}{\partial x} \left(C_D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial C_A}{\partial t} &= D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \mu_A \frac{\partial}{\partial x} \left(C_A \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} &= \frac{4\pi e}{\epsilon} (n + z_D C_D + z_A C_A). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь C_D , C_A — концентрации доноров и акцепторов, z_D , D_D , μ_D и z_A , D_A , μ_A — соответственно их эффективные заряды, коэффициенты диффузии и подвижности,

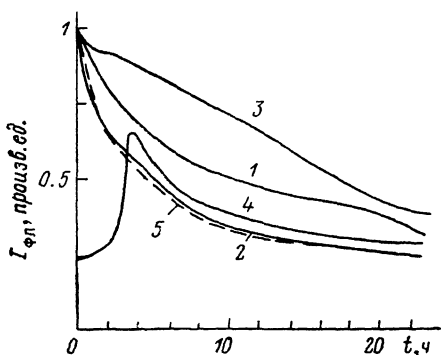


Рис. 3. Временные зависимости интенсивности люминесценции $\lambda=522$ нм прианодной грани.

Приложенное поле, В/см: 1 — $5 \cdot 10^2$, 2 — 10^3 , 3 — $2 \cdot 10^3$, 4 — 0 (релаксация), 5 — 10^3 (теоретический расчет).

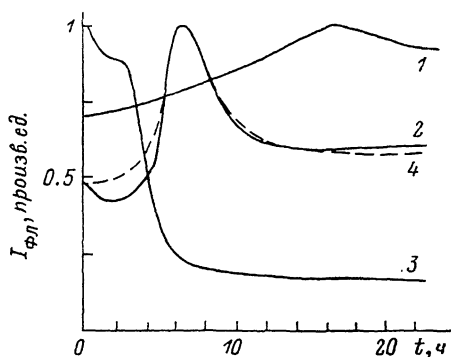


Рис. 4. Зависимости интенсивности люминесценции $\lambda=522$ нм от времени на прикатодной грани.

Приложенное поле, В/см: 1 — $5 \cdot 10^2$, 2 — 10^3 , 3 — $2 \cdot 10^3$, 4 — 10^3 (теоретический расчет).

n — концентрация электронов в кристалле, φ — потенциал электрического поля внутри кристалла, $0 \leq x \leq a$ (a — толщина кристалла). Считаем, что в начальный момент времени доноры и акцепторы распределены в исходном материале равномерно по толщине: $C_D(0, x) = C_{D0}$ и $C_A(0, x) = C_{A0}$. Граничные условия в нашем случае должны обеспечивать отсутствие тока ионов через грани $x=0$, $x=a$ и поток поля, соответствующий приложенному напряжению:

$$\left. \frac{\partial C_D}{\partial x} \right|_{x=0; a} = \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0; a} = 0. \quad (2)$$

Система (1) с граничными условиями (2) и уравнением электронейтральности задают краевую задачу с закрепленными концами, которая может быть решена численно стандартными методами [8]. Мы использовали разностную схему с сеткой, имеющей сгущения на границах, и проводили интегрирование, начиная с граничных точек с последующим сшиванием решений.

Исследуемая краевая люминесценция возбуждается светом, соответствующим собственному поглощению, следовательно, он эффективно поглощается в приповерхностном слое кристалла $\Delta x = 10^{-4}$ см при 80 К и длине волны возбуждающего света $\lambda = 440$ нм. Как следует из рис. 3 и 4, степень ассоциации доноров и акцепторов не близка к единице, тогда интенсивность люминесценции ДАП

$$I(t) \sim \int_0^{\Delta x} C_D(t, x) C_A(t, x) dx. \quad (3)$$

Сравнивая расчетные зависимости (3) для прианодной и прикатодной сторон образца CdS (рис. 3, кривая 5; рис. 4, кривая 4) с экспериментальными кривыми, можно оценить основные параметры диффундирующих дефектов — коэффициент диффузии и эффективные заряды. Так, для доноров получаем $D_D = (1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$ см²/с и $z_D = +(0.9 \pm 0.08)$, соответственно для акцепторов $D_A = (1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$ см²/с и $z_A = -(0.9 \pm 0.08)$ при 300 К. Полученные коэффициенты диффузии коррелируют с данными [9], определенными из исследований аномальной температурной зависимости темнового тока, обусловленной, по мнению авторов, вкладом тока ионов.

Так как $(D_D/D_A) \sim 100$, концентрация положительно заряженных доноров у катода растет быстрее, чем уменьшается концентрация акцепторов, и интенсивность люминесценции растет в начальный момент времени. Миграция менее подвижных акцепторов контролирует спад интенсивности. Поскольку интенсивность свечения экситона, связанного на доноре, монотонно возрастает по времени в прикатодной области, этот спад не является следствием миграции центров безызлучательной рекомбинации. Аналогичные процессы происходят и при релаксации центров после снятия поля (ср. рис. 3, кривую 4 и рис. 4, кривую 2).

Полученные зависимости краевой ФЛ кристаллов CdS от времени, величины и знака прикладываемого внешнего электрического поля свидетельствуют о том, что в формировании соответствующих центров свечения участвуют дефекты донорного и акцепторного типа [7]. При этом донорные дефекты являются чувствительными для фотопроводимости кристаллов. Значение коэффициента диффузии для доноров при комнатной температуре характерно для междоузельных дефектов [4]. Это позволяет сделать вывод о том, что подвижными донорами, миграция которых наблюдалась, являются или собственные междоузельные дефекты Cd_i, или неконтролируемые примеси Li_i. Это согласуется с результатами работы [10] по влиянию ионной имплантации Li на спектральные характеристики CdS.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о перестройке ассоциатов дефектов донорного и акцепторного типа, ответственных за фотоэлектрические и люминесцентные свойства CdS в краевой области в электрическом поле. Это обусловлено высокой подвижностью соответствующих доноров при комнатной температуре.

Л и т е р а т у р а

- [1] Yuang F., Gussel G. — J. Appl. Phys., 1986, v. 59, N 7, p. 1360—1365.
- [2] Sheinkman M. K., Korsunskaya N. E., Markevich I. V., Torchinskaya T. V. — J. Phys. Chem. Sol., 1982, v. 49, N 5, p. 475—479.
- [3] Гарягдыев А., Городецкий И. Я., Корсунская Н. Е. и др. — ФТП, 1987, т. 21, в. 3, с. 400—403.
- [4] Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Шаблий И. Ю., Шейнкман М. К. — ФТП, 1981, т. 15, в. 2, с. 279—282.
- [5] Ватова Е. Н., Ембергенов Б., Корсунская Н. Е. — ФТП, 1983, т. 17, в. 3, с. 484—487.
- [6] Goede O., Gutsche E. — Phys. St. Sol., 1968, v. 17, N 5, p. 911—918.
- [7] Георгоблани А. Н., Грузинцев А. Н., Озеров Ю. В., Тигиянц И. М. — В кн.: Тр. ФИАН СССР. М., 1985, т. 163, с. 39—70.
- [8] Самарский А. А. Теория разностных схем. М., 1978. 287 с.
- [9] Игнатов А. В., Бурлак А. В., Проничкин В. Д., Сердюк В. В. — ФТП, 1985, т. 19, в. 10, с. 2067—2069.
- [10] Георгоблани А. Н., Грузинцев А. Н., Заяц А. В. — В кн.: Тр. Всес. конф. «Ионно-лучевая модификация материалов». Черноголовка, 1987, с. 134.