

Геометризация динамической структуры переходного фотоотклика халькогенидов цинка

© В.П. Мигаль, А.В. Бут[†], А.С. Фомин, И.А. Клименко

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского „ХАИ“,
61070 Харьков, Украина

(Получена 25 сентября 2014 г. Принята к печати 21 октября 2014 г.)

Представлен геометрический подход к выявлению характеристических признаков фотоотклика полупроводниковых сенсорных материалов. На примере кристаллов халькогенидов цинка показано, что при преобразовании их переходного фотоотклика в сигнатуры 1-го и 2-го порядков осуществляется естественная декомпозиция переходного фотоотклика на геометрически упорядоченные составляющие. Для системного анализа упорядоченности динамической структуры фотоотклика применены универсальные дифференциально-геометрические параметры и показатели, которые применимы и для других характеристик полупроводниковых сенсорных материалов.

1. Введение

Халькогениды цинка (ХЦ) благодаря уникальному сочетанию свойств широко применяются в лазерной технике как активные и пассивные элементы и перспективны для применения в нанoeлектронике и нанофотонике [1,2]. На отдельных кристаллах выявлено ряд уникальных явлений (высоковольтная фотоэдс [3], неаддитивная фотопроводимость [4], аномальная фотополяризованность [5] и др.). Реализация большого прикладного потенциала ХЦ сдерживается технологическими и диагностическими проблемами (невоспроизводимость функциональных характеристик (ФХ), их индивидуальность, а также локальная неустойчивость и др.). Эти проблемы обусловлены многообразием дефектов структуры различного типа и масштаба (политипы, двойники, дефекты упаковки и др.), а также характером создаваемых ими упругих и электрических полей [3,6,7]. Особенности перестройки этих полей при внешнем воздействии определяют нелинейность функциональных характеристик ХЦ. Поэтому кристаллы ХЦ как объект исследования являются нелинейной динамической системой, взаимодополняющая информация о функциональных возможностях которой содержится в динамических особенностях фотоэлектрических, люминесцентных и др. функциональных характеристиках. Для их выявления применяются различные методы: анализ в фазовом пространстве [8], вейвлет-преобразование [9] и др. Однако их применение сопряжено с трудностями совместного анализа, который в большинстве случаев неоднозначен и противоречив вследствие многообразия применяемых параметров и показателей. Поэтому необходимы универсальные средства для системного анализа динамических особенностей временных, спектральных и др. функциональных характеристик кристаллов ХЦ.

Достаточно информативным и универсальным оказался геометрический подход, в основе которого лежит преобразование фотоэлектрических характеристик в параметрические сигнатуры $I(z) - dI/dz$ 1-го порядка, где

$z - t, \lambda, \dots$, а I -фототок (ФТ). В результате происходит естественная декомпозиция фотоотклика (ФО) и его динамические особенности трансформируются в геометрически упорядоченные участки сигнатуры $I(z) - dI/dz$ постоянной крутизны или кривизны, которые являются характеристическими признаками ФО. Поэтому такой подход позволяет выявлять и анализировать индивидуальные особенности временного и спектрального фотооткликов кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ [10,11]. При этом подобие сигнатур откликов и различных характеристик кристаллов (сенсоров) по форме представления делает возможным их непротиворечивый системный анализ. Однако для этого необходимо дальнейшее развитие геометрического подхода и поиск универсальных параметров и интегративных показателей, что и явилось основной целью данной работы.

2. Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований были выбраны кристаллы твердых растворов $ZnSe_{1-x}S_x$ ($x = 0.02$) и сенсоры на их основе. Кристаллы $ZnSSe$ были выращены из расплава модифицированным методом Бриджмена вертикальной кристаллизации. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами $10 \times 10 \times 4$ мм и $12 \times 6 \times 3$ мм. Их удельное сопротивление $\rho \geq 10^{12} \Omega \cdot \text{см}$. Структурные исследования выявили дефекты различного типа и масштаба. Их многообразие и сложный характер распределения определяют дефектную структуру и сложный энергетический спектр. На противоположные наибольшие грани образцов были нанесены индий-галлиевые контакты. Измерение кинетики фототока $I(t)$ кристаллов (рис. 1) проводили при фотовозбуждении из области примесной фотопроводимости, напряженности поля $E \leq 3 \cdot 10^2 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и температуре 293 К. Источником монохроматического излучения служили LED с монохроматором. Период T цикла включения/выключения фотовозбуждения образца варьировался в диапазоне 0.01–10 с. Для разрешения тонких динамических особенностей кинетики фотото-

[†] E-mail: khai_physical_lab@xai.edu.ua

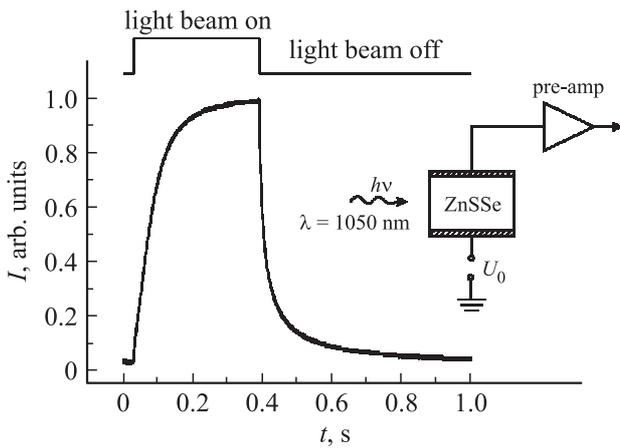


Рис. 1. Типовая кинетика нарастания и убыли фототока кристалла ZnSSe для одного цикла включения/выключения монохроматической подсветки при $\lambda = 1050$ нм. Геометрия образца и конфигурация измерительной системы представлены на вставке к рисунку.

ка $I(t)$ оцифровка производилась с частотой выборки $f_d > 10^3$ Гц с помощью системы сбора данных ADVANTECH PCI-1711L с последующей обработкой на компьютере. Обработка переходного фотоотклика (ПФО) и определение дифференциально-геометрических параметров сигнатур ПФО на фазовой плоскости реализованы в программном пакете Octave.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Динамическая упорядоченность переходного ФО образца

Представим ПФО в фазовом пространстве $\{dI(t)/dt, I(t), t\}$ (скорость–состояние–время) (рис. 2) в виде сложной траектории эволюции состояния кристалла ХЦ как нелинейной динамической системы (рис. 2, точки на кривой). Отображением этой траектории на фазовую плоскость (рис. 2, плоскость c) является сигнатура 1-го порядка $I(t) - dI/dt$ [10], в конфигурации которой присутствуют признаки упорядоченности ХЦ как динамической системы.

Влияние дефектов кристаллов $A^{II}B^{VI}$ проявляется в переходном [12] и спектральном [13] фотооткликах и, как результат, отображается в их сигнатурах [9–11,14]. Так, независимо от сложности формы ПФО образцов $I(t)$ конфигурация его сигнатуры 1-го порядка $I(t) - dI/dt$ геометрически упорядочена и представляет собой замкнутую последовательность из n упорядоченных участков на фазовой плоскости, которые отображают составляющие динамической структуры (рис. 2, плоскость c). Каждый такой участок характеризуется определенной длиной l и постоянством одного из дифференциально-геометрических параметров крутизны или кривизны. При этом количество n парциальных вкладов составляющих ПФО и их величина P_i являются ин-

дивидуальными параметрами образца [10]. Следовательно, при геометризации ПФО посредством преобразования его в сигнатуру фазовой плоскости осуществляется естественная декомпозиция его динамической структуры на геометрически упорядоченные составляющие.

Конфигурации сигнатур ФО 1-го порядка $I(t) - dI/dt$ (рис. 2, плоскость c) исследованных образцов ХЦ отличаются не только формой, но и площадью S (1), которую они охватывают на фазовой плоскости (состояние–скорость) [8,15]:

$$S = \int_0^{I(T)} \frac{dI}{dt} dI, \quad (1)$$

где T — период ПФО.

Площадь S может быть представлена как мощность подмножества возможных фотоиндуцированных динамических микросостояний (ФДМ) кристалла [10]. Поскольку энтропия с микроскопической точки зрения — это число допустимых квантовых состояний, то W можно отобразить статистическим весом [16]. Следовательно, распределение ФДМ в фазовой плоскости статистически определяет энтропию H ФО:

$$H \propto \ln W. \quad (2)$$

Энтропия является индивидуальной характеристикой образца и характеризует пространственно-временную разупорядоченность переходного ФО образца как динамической системы. Поисковые исследования показали, что после электроакустической обработки образца площадь сигнатуры $I(t) - dI/dt$ уменьшается и, следовательно, убывает H энтропия ФО. Это можно рассматривать как увеличение статистической упорядоченности

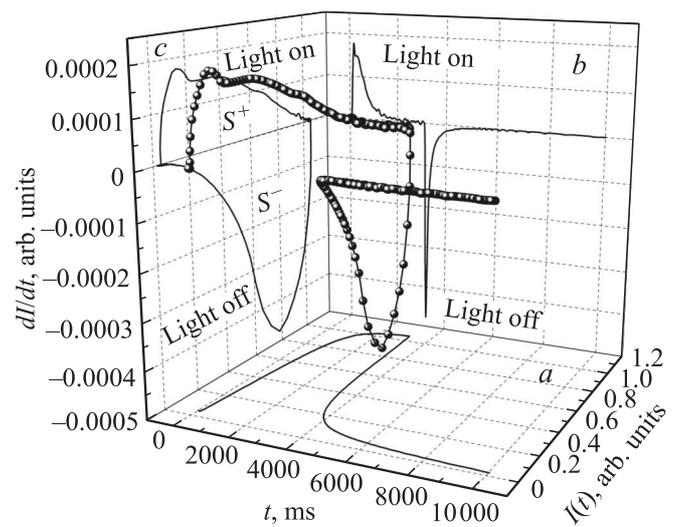


Рис. 2. Последовательность динамических состояний фотоотклика кристалла ZnSSe в обобщенном фазовом пространстве, которые отображены точками через равные промежутки времени $\Delta t = 1/f_d$, зависимости: $a - I(t)$; $b - dI/dt = f(t)$ и $c -$ сигнатура $I(t) - dI/dt$.

дефектной структуры кристалла. На это указывает также уменьшение уровня остаточных напряжений в образце после обработки.

Для оценки динамической упорядоченности противофазных процессов в ФО осуществим анализ сигнатуры $I(t) - dI/dt$ как параметрического цикла, в котором фотоиндуцированные процессы протекают в разных временных масштабах (рис. 2, плоскость c). Действительно, быстрые f - и медленные s -процессы при нарастании (f_i^+, s_i^+) и убыли (f_i^-, s_i^-) ФТ в фазовой плоскости пространственно разделены. Это позволяет их анализировать в виде двух сопряженных подциклов нарастания и убыли ФТ. Эти подциклы охватывают площади S^+ и S^- в верхней и нижней частях сигнатуры $I(t) - dI/dt$ (рис. 2, плоскость c) и соответственно могут быть представлены мощностями подмножеств ФДМ $|W^+|$ и $|W^-|$. Их отношение $|W^+|/|W^-| \approx 0.45$ отображает динамическую разбалансированность противофазных процессов в параметрическом цикле. Введем коэффициент β_{dyn} (3) динамической упорядоченности противофазных процессов в параметрическом цикле.

$$\beta_{\text{dyn}} = 1 - \frac{|W^+| - |W^-|}{|W^+| + |W^-|}. \quad (3)$$

Для исследуемых образцов ZnSSe из одного среза були β_{dyn} изменялось в пределах 0.6–0.9. Установлено, что энтропия $H(2)$ и показатель β_{dyn} (3) зависят от длины волны фотовозбуждения, напряженности электрического поля и температуры. Они индивидуальны для каждого образца среза були, что позволяет использовать их при идентификации и классификации образцов.

3.2. Динамическая структура ПФО ХЦ

В наиболее быстрых фазах цикла в основном сосредоточены энергетические особенности переходного ФО образца. Они определяют геометрическую конфигурацию сигнатуры 2-го порядка $I(t) - d^2I/dt^2$ в плоскости состояние–ускорение (см. рис. 3, плоскость b). При отсутствии участков постоянной крутизны в сигнатуре доминируют противофазные экстремумы f_1^+, f_2^+ и f_1^-, f_2^- . Эти экстремумы отображают наиболее быстрые — энергоемкие составляющие ФО, так как охватываемые ими площади имеют размерность энергии. Подобие формы противофазных экстремумов f_1^+, f_2^+ и f_1^-, f_2^- и их асимметричность указывает на индукционную природу противодействия изменению состояния кристалла (рис. 3, плоскость b). Очевидно, при фотовозбуждении происходит самосогласованная перестройка упругого и электрического полей дефектов, которая влияет на процессы переноса, рекомбинации и накопления неравновесных носителей заряда.

Поскольку в сигнатуре $I(t) - dI/dt$ (рис. 3, плоскость a) проявляются динамические, а в сигнатуре $I(t) - d^2I/dt^2$ (рис. 3, плоскость b) энергетические особенности ФО сенсора, следовало ожидать, что динамическая структура ПФО проявится в сигнатуре 2-го порядка

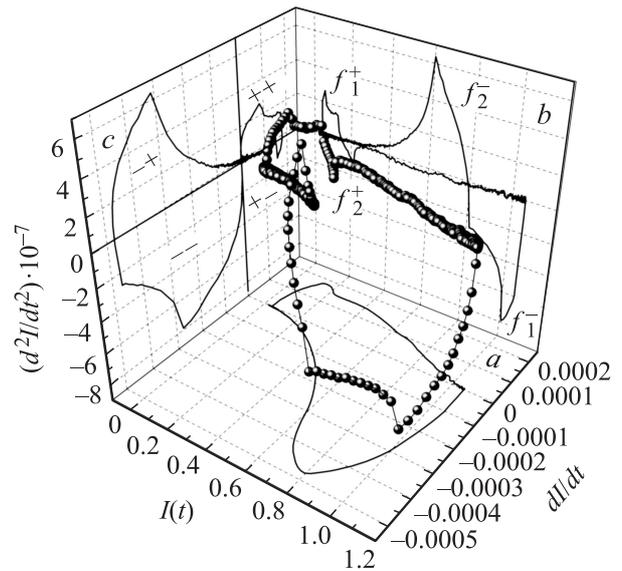


Рис. 3. Последовательность динамических событий в пространстве (состояние–скорость–ускорение) и ее проекции на плоскости a, b и c в виде сигнатур: $I(t) - dI/dt$, $I(t) - d^2I/dt^2$ и $dI/dt - d^2I/dt^2$.

$dI/dt - d^2I/dt^2$ (рис. 3, плоскость c) [17]. Действительно, эта сигнатура расположена в четырех квадрантах плоскости (скорость–ускорение), в каждом из которых форма сигнатуры отображает характер взаимосвязи между динамическими переменными: скоростью dI/dt и ускорением d^2I/dt^2 . Характер изменений физических величин — скорости dI/dt и ускорения d^2I/dt^2 , при переходе из одного квадранта в другой, параметрически отображает динамическую структуру ПФО. При этом плоскость (скорость–ускорение) также является фазовой, но для новой доминирующей переменной $X = dI/dt$. Примечательно, что по форме сигнатура $X - dX/dt$ ($dI/dt - d^2I/dt^2$) является своеобразным бициклом, поскольку включает два пространственно разделенных цикла: нарастания (рис. 3, c , квадранты „++“ и „+-“) и спада (рис. 3, c , квадранты „-“ и „-+“) соответственно. При этом каждый из этих циклов можно представить как два сопряженных подцикла („++“ и „+-“), („-“ и „-+“), в которых отображается динамика конкурирующих фотоиндуцированных процессов. Поэтому форма и площадь подциклов позволяет анализировать параметрическую структуру ПФО. Так, подобие форм противофазных процессов в бицикле свидетельствует о причинно-следственной взаимосвязи между ними, которая очевидно имеет индукционную природу. Различие их площадей указывает на их энергетическую разбалансированность.

Очевидно, в динамике ПФО отображаются индивидуальные особенности дефектной структуры кристалла, которые технологически унаследованы и закодированы в локально сосредоточенных характеристических признаках сигнатур. Некоторые из них можно связать с перестройкой потенциального рельефа $\varphi(x, y, z, t)$. Это

следует из анализа модифицированного уравнения Пуассона для пространственно неоднородного полупроводника [18].

В динамической структуре ПФО кристалла, с одной стороны, отображается характер перестройки пространственно-временных взаимосвязей между динамическими переменными в его основных фазах переходного ФО кристалла. С другой — определенный „сценарий“ перестройки взаимосвязей между подсистемами кристалла для противодействия внешнему возмущению. Такой сценарий эволюции ФО может быть представлен траекторией динамических событий в параметрическом пространстве (состояние—скорость—ускорение), которые причинно-следственно связаны между собой. Каждое из событий отображается точкой с координатами $(I(t), dI/dt, d^2I/dt^2)$ (рис. 3). Траектория динамических событий состоит из участков с постоянной линейной плотностью динамических событий. Проекция траектории динамических событий на три плоскости (состояние—скорость, состояние—ускорение и скорость—ускорение) формируют конфигурации сигнатур ФО 1-го и 2-го порядков $I(t) - dI/dt$, $I(t) - d^2I/dt^2$ и $dI/dt - d^2I/dt^2$ (см. рис. 3 плоскости a, b и c). Эти сигнатуры индивидуальны для каждого образца кристаллической були, а в совокупности признаков, параметров и показателей отображается влияние условий роста и послеростового охлаждения.

4. Заключение

Таким образом, развитие геометрического подхода посредством преобразования ПФО ХЦ в траекторию динамических событий, проекциями которой являются сигнатуры 1-го $I(t) - dI/dt$ и 2-го $I(t) - d^2I/dt^2$, $dI/dt - d^2I/dt^2$ порядков позволило: *a*) осуществить естественную декомпозицию ФО на составляющие его динамической структуры; *b*) отнести к характеристическим признакам упорядоченности ФО ХЦ длину геометрически упорядоченных участков конфигурации сигнатур, их крутизну и кривизну, а также охватываемую площадь. При этом характер взаимосвязи между динамическими переменными ПФО в сигнатуре $dI/dt - d^2I/dt^2$ отображает естественную программу перестройки взаимосвязей между подсистемами кристалла для противодействия внешним возмущениям и определяет параметрическую структуру ФО. В динамических структурах разных по природе фотоэлектрических и других характеристик кристаллов отображается влияние внутренних полей, сформированных при росте и послеростовом охлаждении. Поэтому геометризация результатов комплексных исследований кристаллов ХЦ и их анализ с помощью предложенных средств оказались эффективными для решения технологических проблем обработки кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины.

Список литературы

- [1] E. Sorokin, S. Naumov, I.T. Sorokina. IEEE J. Select. Topics in Quant. Electron., **11** (3), 690 (2005).
- [2] S. Park, H. Kim, C. Jin, C. Lee. Current Appl. Phys., **12** (2), 499 (2012).
- [3] J. Baillou, P. Bugnet, J. Daunay et al. J. Phys. D, **12**, 451 (1979).
- [4] В.П. Мигаль. ФТП, **35** (10), 1188 (2001).
- [5] В.П. Мигаль, А.Л. Рвачев, О.Н. Чугай. ФТП, **19** (8), 1517 (1985).
- [6] J. Daunay, Jac. Daunay, P. Bugnet. Phys. Status. Solidi A, **73** (1), 199 (1982).
- [7] В.П. Мигаль, М.А. Ром, О.Н. Чугай. ЖТФ, **69** (2), 141 (1999).
- [8] E. Martinelli, C. Falconi, A. D'Amico, C. Di Natale. Sensors Actuators B: Chemical, **95** (1–3), 132 (2003).
- [9] А.В. Бут, В.П. Мигаль, А.С. Фомин. ФТП, **43** (5), 608 (2009).
- [10] А.В. Бут, В.П. Мигаль, А.С. Фомин. ФТП, **45** (2), 157 (2011).
- [11] А.В. Бут, В.П. Мигаль, А.С. Фомин. Письма ЖТФ, **35** (17), 72 (2009).
- [12] L.C. Teague, A.L. Washington, II, M.C. Duff, M. Groza, V. Buliga, A. Burger. J. Phys. D: Appl. Phys., **45** (10), 105 101 (2012).
- [13] M. Zanichelli, M. Pavesi, A. Zappettini, L. Marchini, N. Auricchio, E. Caroli, M. Manfredi. IEEE Trans. Nucl. Sci., **56** (6), 3591 (2009).
- [14] В.П. Мигаль, А.С. Фомин. Неорг. матер., **43** (11), 1316 (2007).
- [15] A. Vergara, E. Martinelli, E. Llobet, A. D'Amico, C. Di Natale. J. Sensors, **1**, 716 316 (2009).
- [16] A. Keith. Am. J. Phys., **52** (6), 492 (1984).
- [17] V.P. Mygal, A.V. But, O.O. Smatko, I.V. Vodnar. Func. Mater. **19** (4), 555 (2012).
- [18] A.S. Gerasimenko, V.K. Komar, V.P. Mygal, S.V. Sulima, A.S. Phomin. Func. Mater., **13** (1), 74 (2006).

Редактор Т.А. Полянская

Dynamic structure geometrization of the transient photoresponse from zinc chalcogenides

V.P. Mygal, A.V. But, A.S. Phomin, I.A. Klimenko

National Aerospace University „KhAI“,
61070 Kharkiv, Ukraine

Abstract Geometric approach to the characteristic features extraction from photoresponse of the semiconductor sensor materials is shown. On example of zinc chalcogenides it is shown that natural decomposition of transient photoresponse onto geometrically ordered components are realized in result of transient photoresponse converting into 1-st and 2-nd order signatures. For the system analysis of the dynamic structure ordering of photoresponse the universal differential geometric parameters and indexes are used that could be apply to other characteristics of semiconductor sensor materials.