

Механизмы деградации фотодиодов с барьером Шоттки на основе монокристаллов ZnS

© Н.Е. Корсунская, Е.П. Шульга, Т.Р. Стара, П.М. Литвин, В.А. Бондаренко

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

E-mail: stara_t@ukr.net

(Получена 31 марта 2015 г. Принята к печати 9 апреля 2015 г.)

Исследовано влияние ультрафиолетового излучения на электрические и спектральные характеристики фотодиодов с барьером Шоттки на основе монокристаллов ZnS. Установлено, что облучение приводит к уменьшению их фоточувствительности, а также к изменению вольт-амперных, вольт-фарядных характеристик и рельефа поверхности запирающего электрода. Показано, что основной причиной уменьшения фоточувствительности диодов является фотостимулированный дрейф подвижных доноров в поле барьера, который зависит от кристаллографической ориентации облучаемой поверхности. Другим фотостимулированным процессом, наблюдавшимся в исследованных диодах, является фотолиз кристалла. Он определяет в основном изменение электрических характеристик диодов, а также рельефа поверхности электрода при незначительном изменении фоточувствительности.

1. Введение

В настоящее время разработка полупроводниковых фотоприемников для ультрафиолетового (УФ) диапазона является одним из востребованных и интенсивно развивающихся направлений оптоэлектроники, так как эти приборы находят широкое применение в различных областях науки и техники (для детектирования лазерного излучения, в астрофизических исследованиях, в спектрофотометрии, для помехоустойчивой УФ локации, в биотехнологии, медицине и др.). В качестве таких фотоприемников обычно используются различные структуры на основе широкозонных полупроводников, такие как поверхностно-барьерные структуры (диоды Шоттки) [1–5], структуры с барьерами $n-n^+$ [6,7], а также диодные структуры на основе гетеропереходов [8,9]. Одним из классов широкозонных полупроводников, используемых для создания УФ приемников, являются полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$, в частности сульфид цинка [1–10] и его твердые растворы [9,10], которые применяются в диодных структурах разных типов. В последнее время в качестве УФ фотодетекторов были предложены также фотосопротивления на основе гетероструктурных нанопленок ZnS–ZnO [11]. Было показано, что фотодиоды на основе ZnS обладают высокой эффективностью в УФ области спектра и малой величиной фототока в видимой области [1], что существенно, поскольку фотоприемники, „слепые“ к видимому излучению, представляют особый интерес. Характеристики этих фотодиодов слабо изменялись в процессе их хранения, однако мало что известно об их стабильности в процессе эксплуатации. Такие сведения имеются для фотодиодов на основе гетероструктур, в частности структур $Cu_{1.8}S-ZnS$ [8]. В то же время, насколько нам известно, стабильность в процессе эксплуатации и механизмы деградации диодов с барьером Шоттки не исследовались.

Известно, что на процессы деградации фотоприемников на основе полупроводников $A^{II}B^{VI}$ может влиять целый ряд факторов, действующих в процессе их

эксплуатации: температура, электрические поля, освещение. Последний фактор может быть определяющим, поскольку известно, что кристаллы ZnS и твердых растворов, содержащих ZnS или CdS, могут изменять фотоэлектрические характеристики под действием света. В этих полупроводниках наблюдались различные фотостимулированные ионные процессы, приводящие к изменению концентрации центров рекомбинации и прилипания носителей [12], а также к фотолизу [13–18]. На последний процесс существенно влияет окружающая атмосфера (присутствие кислорода и влаги) [14].

Кроме того, в этих материалах наблюдался также фотостимулированный дрейф межузельных атомов во внешних и внутренних электрических полях [12], который приводил к их перераспределению в объеме кристаллов. В частности, как показано в [19], с этим может быть связано изменение характеристик приконтактных областей приборов, в том числе барьера Шоттки. Относительно фотолиза можно предположить, что наиболее чувствительными к нему могут быть структуры с барьерами Шоттки, так как в качестве запирающего электрода в них, как правило, используются тонкие металлические слои, которые могут не полностью ограничивать доступ атмосферы к рабочей области прибора. В то же время такие фотоприемники обладают высоким быстродействием, малыми темновыми токами, широким динамическим диапазоном линейности [20].

Целью настоящей работы было исследование влияния УФ излучения на стабильность характеристик ZnS-фотодиодов с барьером Шоттки, а также выяснение механизмов деградации их фоточувствительности.

2. Методика эксперимента

Фотодиоды были изготовлены по технологии, описанной в [1,3]. Для их изготовления использовались монокристаллические пластинки ZnS с удельным сопротивлением $1-10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. На одну сторону пластины

наносился омический контакт, а затем на другую — барьерный, представляющий собой сплошной полупрозрачный слой золота, напыленный через маску и покрывающий почти всю поверхность кристалла. Площадь выпрямляющего контакта изменялась в пределах $S = 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1} \text{ см}^2$. Исследовались темновые вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики, а также спектры фототока короткого замыкания, измеренные в фотовольтаическом режиме.

Измерение ВАХ проводилось в диапазоне прикладываемых напряжений $(-10) - (+5) \text{ В}$ и величин измеряемых токов $10^{-13} - 10^{-1} \text{ А}$. Измерение ВФХ проводилось стандартным методом (наложение малого переменного напряжения на постоянное смещение) в пределах емкостей $10 - 3000 \text{ пФ}$. Диапазон подаваемых смещений составлял $0 - 8 \text{ В}$. Измерения проводились на частоте 0.3 МГц .

Спектральные характеристики фототока короткого замыкания измерялись в области $0.22 - 0.4 \text{ мкм}$ с помощью монохроматора ДМР-4 и ксеноновой лампы ДКСШ-150 в качестве источника излучения.

Поверхность диодов (со стороны золотого электрода) до и после облучения светом ртутной лампы, а также поверхность исходных кристаллов исследовались с помощью сканирующего зондового микроскопа Nanoscope IIIa DimensionTM методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме периодического контакта. Номинальный радиус острия кремниевых зондов, использованных при измерениях, составлял 10 нм . Толщина золотого электрода определялась по высоте ступени, сформированной на границе кристалл-электрод, и варьировалась в пределах $10 - 20 \text{ нм}$.

Для выяснения влияния УФ излучения на характеристики диодов с целью ускорения деградационных процессов облучение проводилось при комнатной температуре фокусированным светом ртутной лампы ДРШ-250 с фильтром СЗС-21 (для предотвращения нагрева образца). В этом случае интенсивность света превышала интенсивность в режиме эксплуатации приемников УФ излучения (нефокусированный солнечный свет) в ~ 10 раз. При исследовании кинетики изменения величины фототока в процессе деградации фототок также регистрировался при освещении диодов от ртутной лампы через фильтр СЗС-21. Измерение спектров фототока проводилось после облучения диодов в течение 8 ч. Для выяснения влияния поля барьера на процесс деградации часть образцов при облучении находилась в короткозамкнутом состоянии, а часть — в режиме холостого хода. Отметим, что изменения характеристик при облучении солнечным светом качественно совпадали с изменениями при облучении в течение такого же времени светом ртутной лампы, однако были существенно слабее.

3. Экспериментальные результаты

Наиболее важным эффектом освещения было изменение величины фототока диодов. При воздействии излу-

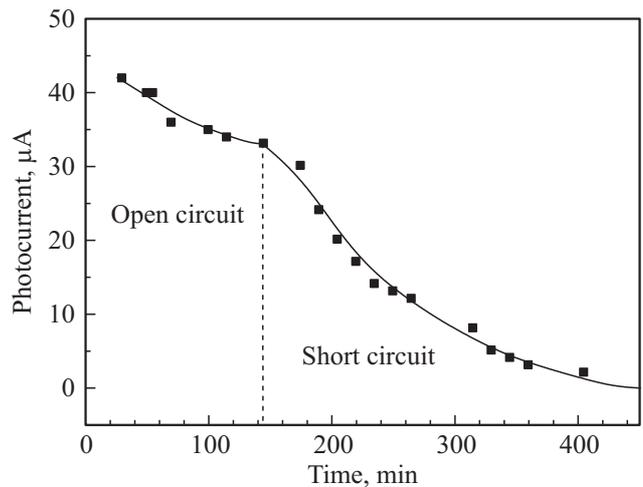


Рис. 1. Зависимость величины фототока от времени воздействия излучением ртутной лампы в режиме холостого хода и короткого замыкания.

чением ртутной лампы величина фототока постепенно уменьшалась. Как показали измерения с использованием нейтральных фильтров, скорость этого процесса возрастает с ростом интенсивности излучения. Отметим, что скорость деградации и соответственно величина изменений фототока после 8 ч облучения изменялась от диода к диоду. Поэтому для выяснения механизмов деградации были отобраны две группы диодов, сильно различающихся по величине изменения фототока в процессе воздействия излучением ртутной лампы в режиме короткого замыкания. В одной из них фототок уменьшался в несколько раз, в то время как в другой — на несколько десятков процентов.

Оказалось, что скорость уменьшения величины фототока в диодах первой группы существенно зависит от того, в каком режиме проводилось облучение — в режиме короткого замыкания или режиме холостого хода. Для выяснения зависимости этой характеристики от режима облучения и во избежание влияния разброса характеристик диодов фототок, возбужденный излучением ртутной лампы, регистрировался в процессе освещения на одном и том же диоде, который сначала находился в режиме холостого хода, а затем в режиме короткого замыкания. Кинетика изменения фототока для одного из таких диодов приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, после переключения диода в режим короткого замыкания скорость уменьшения фототока существенно возрастает. Отметим, что наблюдавшиеся изменения не релаксировали при выдерживании образцов в темноте в течение 4 месяцев. В диодах второй группы, в отличие от диодов первой группы, не наблюдалось существенной зависимости изменений величины фототока от режима облучения.

Приведенная на рис. 1 зависимость скорости процесса деградации от режима освещения согласуется со статистическими данными по измерению спектров

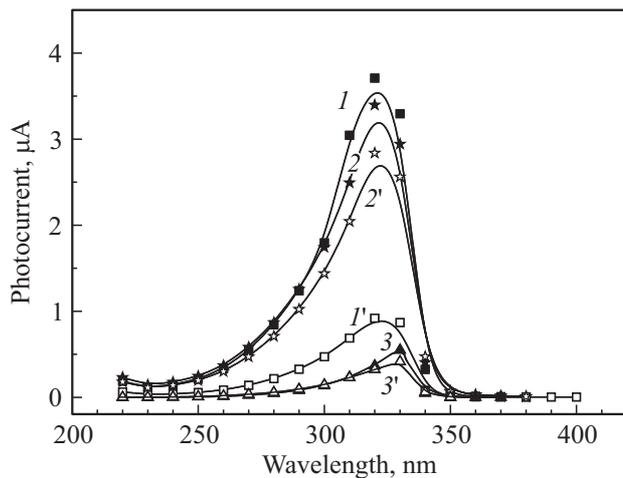


Рис. 2. Спектры фототока до ($1, 2, 3$) и после ($1', 2', 3'$) воздействия на диоды излучением ртутной лампы: ($1, 1', 2, 2'$) — спектры диода первой группы, облучение в режиме короткого замыкания ($1'$) и в режиме холостого хода ($2'$); ($3, 3'$) — диод второй группы.

фототока до и после 8 ч облучения для разных диодов первой группы, деградировавших в этих двух режимах. Результаты таких измерений для двух диодов из первой группы приведены на рис. 2 (кривые $1, 1', 2, 2'$).

Как видно из рис. 2, спектры фототока до облучения имеют максимум в области 320 нм и характеризуются резким уменьшением fotocувствительности с увеличением длины волны возбуждающего излучения, что обусловлено уменьшением коэффициента поглощения. В коротковолновой области спектра также наблюдается уменьшение величины фототока, обусловленное как большой скоростью поверхностной рекомбинации, так и поглощением света золотым электродом. После облучения величина фототока уменьшается во всей спектральной области, причем это уменьшение выражено сильнее для диодов, облучавшихся в режиме короткого замыкания.

В диодах второй группы спектральные характеристики фототока имели вид, аналогичный спектрам диодов первой группы (рис. 2, кривые $3, 3'$), однако мы не обнаружили существенного влияния режима облучения на спектры фототока. Отметим, что величина fotocувствительности диодов второй группы была, как правило, меньше, чем диодов первой группы.

Процесс деградации fotocувствительности диодов сопровождался также изменением их ВАХ $I(U)$ и ВФХ $S(U)$, причем эти изменения были различными для диодов двух групп. Прямые ВАХ одного из диодов первой группы до и после облучения в режиме короткого замыкания приведены на рис. 3, *a*, а диодов второй группы — на рис. 3, *b* (обратные ветви приведены на вставках). Как видно из рис. 3, *a, b*, при небольших прямых смещениях прямые ветви ВАХ имеют один экспоненциальный участок. При больших смещениях прямой ток в диодах обеих групп почти не зависит от

приложенного напряжения, что свидетельствует о присутствии ограничивающего последовательно включенного сопротивления. Следует отметить, что величина тока при больших смещениях в диодах первой группы больше, чем в диодах второй группы. Как было показано в [1], прямой ток диодов, полученных по этой технологии, измеренный при комнатной температуре, описывается в рамках модели, учитывающей рекомбинацию в области пространственного заряда. Это согласуется с величиной коэффициента неидеальности (~ 2), определенной из ВАХ исследованных диодов.

Облучение диодов первой группы светом ртутной лампы в течение 8 ч приводило к уменьшению величины прямых и обратных токов (рис. 3, *a*). В то же время в диодах второй группы эти токи возрастали (рис. 3, *b*). Существенно, что изменение величины прямого тока происходило не только на участке экспоненциального роста, но и в области больших напряжений. Это свидетельствует об изменении в результате облучения последовательно включенного сопротивления, ограничивающего прямой ток.

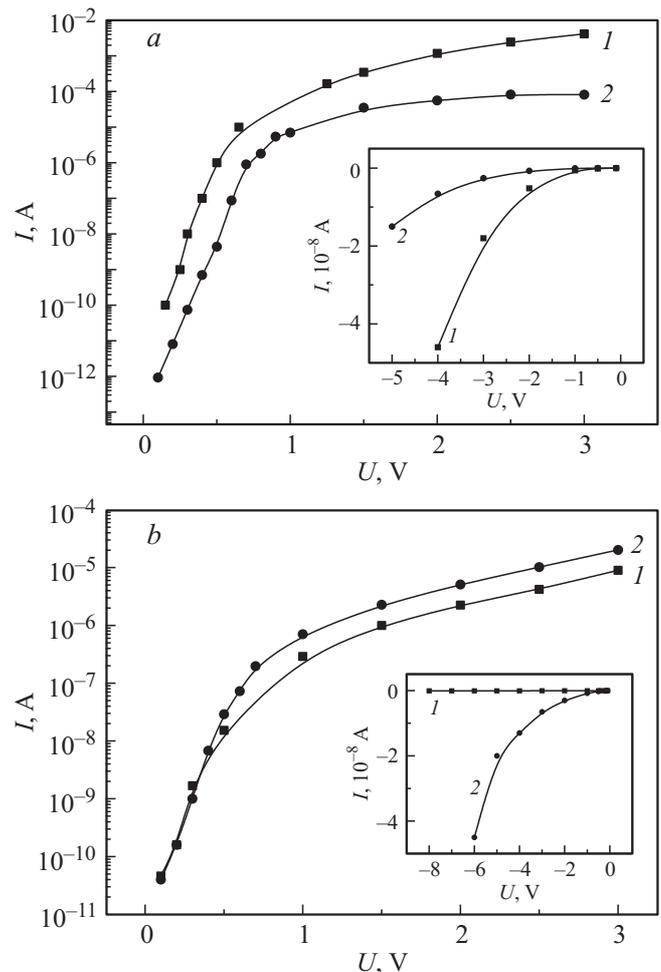


Рис. 3. Прямые ВАХ диодов первой (*a*) и второй (*b*) групп до (1) и после (2) воздействия в течение 8 ч излучением ртутной лампы. На вставках — соответствующие обратные ВАХ.

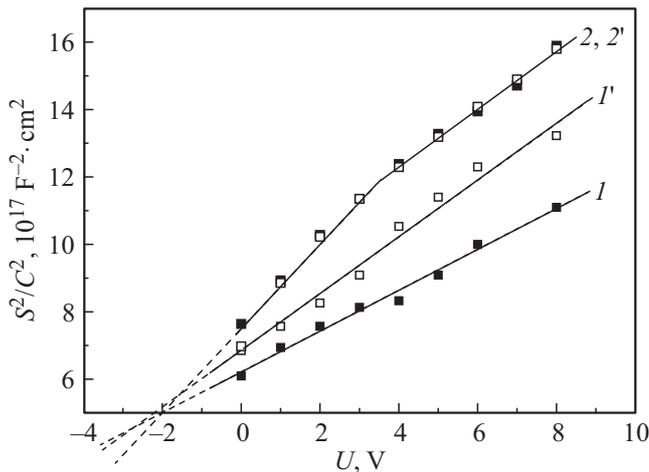


Рис. 4. Вольт-фарядные характеристики диодов первой (*I*, *I'*) и второй (*2*, *2'*) групп до (*I*, *2*) и после (*I'*, *2'*) воздействия в течение 8 ч излучением ртутной лампы в режиме короткого замыкания.

На рис. 4 приведены ВФХ характеристики в координатах $S^2/C^2(U)$ для тех же диодов, ВАХ которых представлены на рис. 3. При подаче смещения в интервале 0–8 В такие характеристики для разных диодов обеих групп, как правило, представляли собой одну прямую линию, но в некоторых случаях зависимость можно было аппроксимировать двумя прямыми с наклоном, уменьшающимся при увеличении смещения. На рис. 4 зависимость первого вида соответствует диоду первой группы, а второго — диоду второй группы. Высота потенциального барьера, определенная из емкостных измерений, для большинства диодов оказалась ~ 2 эВ, что близко к значениям, приведенным в [1], и может свидетельствовать об отсутствии в них промежуточного слоя. Его отсутствие наблюдалось и в работе [1], в которой фотодиоды были получены по такой же технологии. После облучения диодов первой группы емкость, как правило, уменьшалась, а наклон зависимостей $S^2/C^2(U)$ увеличивался (рис. 4, кривые *I*, *I'*), что наиболее ярко было выражено для диодов, облученных в режиме короткого замыкания. В то же время ВФХ диодов второй группы в большинстве случаев не изменялись (рис. 4, кривые *2*, *2'*). Рассчитанная из ВФХ концентрация доноров на расстоянии, равном длине области пространственного заряда (ОПЗ), т.е. на границе ОПЗ, для разных диодов составляла $\sim (1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ что соответствует удельному сопротивлению $\sim (1-3) \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а толщина ОПЗ при нулевом смещении составляет $\sim (40-50) \text{ нм}$. В диодах первой группы концентрация доноров на границе ОПЗ после облучения уменьшалась в 1.5–2 раза, а толщина ОПЗ возрастала.

Существенно, что после длительного облучения в фотодиодах второй группы наблюдалось заметное потемнение облучаемой поверхности. Для выяснения причин этого явления поверхность диодов обеих групп со стороны золотого электрода исследовалась с помощью АСМ.

На рис. 5 приведены гистограммы высот поверхности золотых электродов до и после облучения, рассчитанные по площади $5 \times 5 \text{ мкм}$, а также показаны АСМ-изображения фрагментов поверхности одного из исходных кристаллов, нанесенного на него золотого электрода и электродов кристаллов обеих групп после деградации. Как видно из рисунка, рабочая грань исходного кристалла представляет собой гладкую поверхность со среднеквадратичной величиной шероховатости $\text{RMS} = 0.1 \text{ нм}$ (вставка *a*). Золотой электрод до облучения состоял из плотно упакованных зерен размером $\sim 30 \text{ нм}$ с рассчитанной на базовой площади $200 \times 200 \text{ нм}$ шероховатостью 0.5 нм (вставка *b*) и для данного диода имел толщину $\sim 20 \text{ нм}$. Гистограммы наглядно иллюстрируют процесс деградации поверхности электродов при облучении. Так, полуширина (ширина на половине амплитуды) распределения высот исходной поверхности золота составляет $\sim 8 \text{ нм}$ (гистограмма *1*). После деградации в диоде первой группы полуширина распределения увеличилась до 27 нм , а общий перепад высот поверхности составил $60-130 \text{ нм}$ (гистограмма *2*). Однако самые существенные изменения произошли в электроде диода второй группы (гистограмма *3*), где перепад высот достиг значения 400 нм при полуширине распределения 150 нм . Сама поверхность электродов покрылась зернами размером $200-300 \text{ нм}$ (вставки *c*, *d*), часто разделенными впадинами. Их глубина для диодов первой группы составляла $30-60 \text{ нм}$, а для диода второй группы $90-150 \text{ нм}$. Это означает, что деградировала не только золотая пленка, но изменился и приповерхностный слой кристалла, причем более существенно в диодах второй группы.

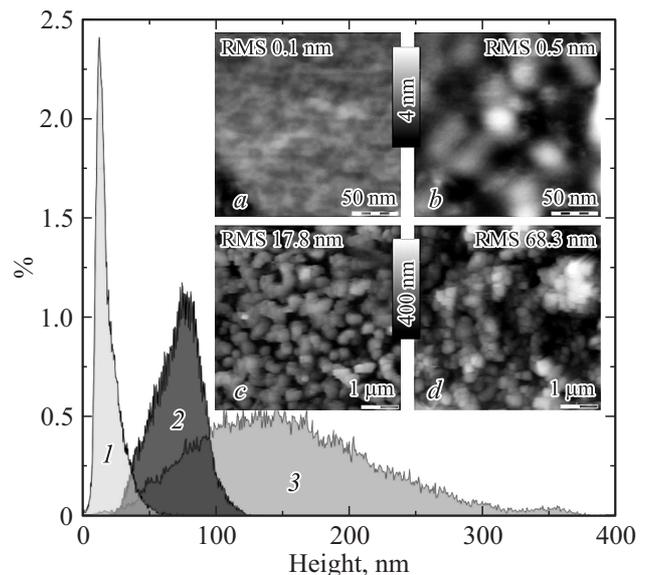


Рис. 5. Гистограммы высот поверхности золотого электрода до (*1*) и после облучения диодов первой (*2*) и второй (*3*) групп. На вставке АСМ-изображения исходной поверхности кристалла (*a*), электрода до облучения (*b*) и после облучения для диодов первой (*c*) и второй групп (*d*).

Таким образом, шероховатость поверхности со стороны золотого электрода увеличивалась после облучения значительно в тех диодах, в которых была меньше степень деградации фототока.

4. Обсуждение результатов

Исходя из приведенных выше результатов следует отметить два ключевых момента, характерных для процесса деградации фоточувствительности фотодиодов. Это, во-первых, наличие корреляции между величиной изменения фототока при освещении и изменением электрических характеристик. Действительно, в диодах, характеризующихся значительным уменьшением величины фототока при облучении, наблюдалось уменьшение прямого и обратного токов, увеличение сопротивления области, ограничивающей прямой ток, а также увеличение толщины ОПЗ и уменьшение концентрации доноров на ее границе. В кристаллах с незначительным изменением фототока (кристаллы второй группы) происходило увеличение прямых и обратных токов, а концентрация доноров и толщина ОПЗ не изменялись. Вторым важным моментом является зависимость скорости деградации фоточувствительности диодов от режима облучения, которая наблюдалась в кристаллах первой группы: увеличение скорости процесса при облучении диодов в режиме короткого замыкания по сравнению с облучением в режиме холостого хода.

Первый результат позволяет предположить, что определяющим процессом, приводящим к деградации фоточувствительности фотодиодов, является образование высокоомной области в кристалле. Как показывает анализ ВАХ, сопротивление этой области составляет $10^3 - 10^4$ Ом, что существенно превышает сопротивление кристалла. В то же время второй результат означает, что на процесс деградации влияет электрическое поле барьера, величина которого в режиме короткого замыкания превышает соответствующую величину в режиме холостого хода. Влияние поля барьера можно объяснить тем, что отрицательный заряд выпрямляющего электрода может вызывать дрейф положительно заряженных частиц к поверхности кристалла. Такими частицами могут быть подвижные ионизованные доноры. Действительно, в кристаллах ZnS, как и в кристаллах CdS, присутствуют мелкие подвижные доноры, дрейф которых в электрическом поле наблюдался в [21]. В специально не легированных низкоомных кристаллах ими, скорее всего, являются межузельные атомы цинка (Zn_i). Следствием дрейфа доноров в поле барьера является формирование под контактом обогащенной ими области, что может вызвать изменение электрических характеристик диода. Такой эффект наблюдался ранее в кристаллах CdS, содержащих мелкие подвижные доноры (межузельные атомы кадмия или лития), после нанесения запирающего контакта [19]. Воздействие на кристалл при комнатной температуре излучением из области максимума фотопроводимости приводило к увеличению прямого и

обратного токов. Аналогичное явление наблюдалось и в исследованных диодах, в которых фототок изменялся незначительно, что также могло бы быть обусловлено дрейфом подвижных доноров. Однако в этом случае следует ожидать зависимости изменения электрических характеристик от режима облучения, что не наблюдалось явно в диодах второй группы.

Существенно, что, как было показано в ряде работ [22–24], дрейф доноров к поверхности кристалла может приводить не только к появлению области, обогащенной донорами, но и к возникновению в более глубоких областях кристалла высокоомного слоя, в котором концентрация доноров существенно меньше, чем в объеме. Этот слой и может быть тем последовательно включенным сопротивлением, которое ограничивает прямой ток.

Появление такого высокоомного слоя вследствие дрейфа межузельного кадмия в поле поверхностного изгиба зон, обусловленного адсорбцией кислорода, наблюдалось ранее в кристаллах CdS [22,23]. Его толщина превышала как толщину области, обогащенной донорами (~ 20 нм), так и толщину слоя, в котором поглощалось излучение, возбуждавшее фотолюминесценцию (~ 100 нм). Аналогичный эффект был обнаружен и при лазерном облучении кристаллов CdS в воде [24]. При этом приповерхностная область становилась обогащенной кадмием, концентрация которого уменьшалась в глубь кристалла, а в более глубокой его части, $\sim (100 - 200)$ нм наблюдалось появление обедненного слоя, в котором концентрация доноров была существенно меньше, чем в объеме кристалла.

Отметим, что образование как низкоомной, так и высокоомной областей может наблюдаться в кристалле и до облучения за счет дрейфа доноров в поле контакта в темноте [22]. Однако, как показано в [25], освещение значительно усиливает этот процесс. Это, в частности, наблюдалось в кристаллах CdS при их лазерном облучении в воде [24]. Можно полагать, что аналогичный эффект имеет место и при облучении исследованных фотодиодов, что приводит к дополнительному увеличению сопротивления высокоомной области и уменьшению прямого и обратного токов в диодах первой группы.

Очевидно, что формирование высокоомной области, в которой поглощается свет, возбуждающий фототок, может приводить к уменьшению его величины вследствие понижения уровня Ферми. При этом происходит уменьшение рекомбинационного потока через центры медленной рекомбинации и соответственно его увеличение через центры быстрой (безызлучательной) рекомбинации [26]. Кроме того, перераспределение доноров в поле барьера может приводить к уменьшению их концентрации на границе ОПЗ, а также к уменьшению емкости, что и наблюдалось в облученных диодах первой группы. Отметим, что высокоомная область, ограничивающая рост прямого тока, находится, по-видимому, за пределами области, зондируемой в ВФХ, т.е. в более глубоких слоях кристалла.

Поскольку в диодах второй группы величина тока при больших смещениях была меньше, чем в диодах первой группы, можно полагать, что сопротивление высокоомной области в них больше, что согласуется с меньшей величиной их исходной фоточувствительности. Это позволяет предположить, что уже в темноте в них произошло значительное перераспределение доноров в поле барьера. Поэтому можно полагать, что последующее освещение может не влиять существенно на распределение доноров в диодах этой группы и соответственно на их характеристики.

С другой стороны, их облучение приводило к значительному потемнению облученной поверхности и существенному увеличению глубины ее рельефа (рис. 5). Такое потемнение кристаллов ZnS, сопровождающееся уменьшением интенсивности люминесценции, наблюдалось ранее и объяснялось процессом фотолиза [13,14,17]. Было показано, что оно обусловлено образованием на поверхности скоплений (кластеров) металлического цинка, количество и размеры которых возрастали с ростом времени облучения. Размеры кластеров могли изменяться от нескольких десятков до нескольких сотен нм [13], образуя потемневший слой, который уменьшал пропускание кристалла. Очевидно, этим процессом и обусловлено увеличение шероховатости поверхности диодов. В нашем случае размеры кластеров составляли 200–300 нм (рис. 5). Отметим, что уменьшение интенсивности люминесценции в результате фотолиза связывалось с увеличением поглощения и рассеяния как возбуждающего излучения, так и люминесцентного излучения [16], а также с образованием центров безызлучательной рекомбинации [18]. Очевидно, что оба эти фактора могут приводить и к уменьшению величины фототока в исследуемых диодах. Таким образом, процесс фотолиза также может влиять на величину фототока диодов. Как показали исследования влияния фотолиза на величину фототока и интенсивность люминесценции монокристаллов ZnS, это уменьшение составляет проценты, что близко к величинам, наблюдаемым в фотодиодах второй группы. Поэтому можно полагать, что именно этот фактор и является причиной уменьшения их фоточувствительности. В то же время образование скоплений цинка может вызывать и увеличение туннельных токов, что, по-видимому, является наиболее вероятной причиной роста прямых и обратных токов в диодах второй группы.

Таким образом, деградация исследованных диодов определяется вкладом двух процессов — фотостимулированного дрейфа доноров в поле выпрямляющего электрода и фотолизом кристалла. Первый процесс является доминирующим в диодах первой группы. Об этом свидетельствуют зависимость скорости деградации от режима облучения (величины поля барьера), а также уменьшение прямых и обратных токов и увеличение толщины ОПЗ. При этом шероховатость поверхности в этих диодах возрастала значительно меньше, чем в диодах второй группы. Второй процесс, очевидно, опре-

деляет изменение характеристик диодов второй группы. Об этом свидетельствует отсутствие изменений ВАХ и ВФХ, характерных для процесса фотостимулированного дрейфа доноров (отсутствие увеличения сопротивления области, ограничивающей прямой ток ВАХ, и изменения ВФХ), а также более существенное, чем в диодах первой группы, изменение рельефа поверхности. Отметим, что, в отличие от процесса дрейфа доноров, фотолиз не приводит к формированию высокоомной области в кристалле, поскольку вызывает лишь образование вакансий серы, являющихся донорами (см. далее).

Как следует из сопоставления степени изменения фототока в диодах обеих групп, основной причиной уменьшения величины фототока после облучения является процесс дрейфа доноров. Можно полагать, что разница в степени деградации фоточувствительности всех исследованных диодов обусловлена разным вкладом процесса фотостимулированного дрейфа доноров и процесса фотолиза.

Рассмотрим теперь возможные причины различия вклада двух рассмотренных процессов в разных диодах. Одной из них может быть толщина и пористость золотого электрода. Действительно, известно, что процесс фотолиза эффективно протекает в присутствии кислорода и молекул связанной или свободной воды, что приводит к образованию газообразного SO_4 и соответственно к удалению серы вследствие реакции $\text{ZnS} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{SO}_4 + 4\text{H}$ или реакции $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{SO}_4$. Удаление серы с поверхности кристалла вызывает ее диффузию из глубины, что приводит к увеличению в кристалле концентрации ее вакансий.

С другой стороны, интенсивность фотолиза зависит от наличия протяженных дефектов на облучаемой грани [15], что в свою очередь может зависеть от ее кристаллографической ориентации. Обе эти причины могут обуславливать больший вклад процесса фотолиза в диодах второй группы. Действительно, в ряде диодов второй группы толщина электрода была меньше, чем в диодах первой группы. Кроме того, как показали исследования рентгеновской дифракции методом Брэгга, кристаллографические плоскости поверхности диодов первой и второй групп различались. В диодах второй группы это была грань (111), в то время как в ряде диодов первой группы ориентацию грани поверхности установить не удалось, что связано с отклонением кристаллографических плоскостей от поверхности образца.

Следует отметить также, что ориентация грани может влиять и на вклад процесса фотостимулированного дрейфа доноров. Действительно, как показали исследования, проведенные на кристаллах CdS, вблизи полярной Cd-грани (грань, перпендикулярная оси c гексагонального кристалла), возникновение области, обогащенной донорами, происходит эффективно в темноте и освещение не влияет на этот процесс. В кубических кристаллах ZnS, использованных в работе, полярной является грань, перпендикулярная пространственной диагонали

куба — грань (111). Этим можно объяснить слабый вклад процесса фотостимулированного дрейфа доноров в диодах второй группы и большее сопротивление области, ограничивающей ток на прямой ветви ВАХ. Этот вывод согласуется с результатами, полученными на диодах, в которых поверхность являлась гранью (110). В них наблюдались как процесс фотолиза, так и процесс фотостимулированного дрейфа доноров. В этом случае изменение характеристик диода определялось в основном процессом дрейфа, поскольку именно он приводит к существенной деградации fotocувствительности.

Поскольку специально не легированные низкоомные кристаллы ZnS содержат избыток цинка, подвижными донорами, определяющими их проводимость, скорее всего, являются атомы Zn. Это означает, что вклад процесса их дрейфа в поле барьера может зависеть от величины проводимости кристаллов, используемых для изготовления диодов.

Таким образом, основной причиной деградации исследованных диодов является дрейф подвижных доноров в поле барьера, зависящий от кристаллографической ориентации поверхности диода, на которую наносится выпрямляющий электрод, и от проводимости кристалла, если она определяется подвижными дефектами (в частности междузельным цинком). То же будет иметь место и в диодах на основе гетероструктур. Поэтому для увеличения стабильности структур обоих типов необходимо уменьшить концентрацию подвижных доноров.

5. Заключение

Исследовано влияние УФ излучения ртутной лампы на фотоэлектрические и электрические характеристики фотодиодов Шоттки на основе монокристаллов ZnS с запирающим электродом, представляющим собой полупрозрачный слой золота. Показано, что изменение характеристик диодов определяется протеканием двух фотостимулированных процессов — фотостимулированного дрейфа подвижных доноров (вероятно, атомов междузельного цинка) и фотолиза кристалла. Показано, что первый процесс приводит к значительному уменьшению fotocувствительности диодов, уменьшению величины прямого и обратного токов, а также увеличению толщины ОПЗ. Именно он и является основной причиной деградации fotocувствительности диодов. Второй процесс вызывает увеличение шероховатости облучаемой поверхности вследствие образования кластеров цинка, а также увеличение прямого и обратного токов, что, по-видимому, связано с увеличением вклада туннельных токов. Изменение фототока при этом незначительно. Изменение характеристик всех исследованных диодов под действием УФ излучения определяется различным вкладом этих двух процессов, который зависит от кристаллографической ориентации облучаемой поверхности диода, а также толщины золотого электрода.

Список литературы

- [1] Н.В. Горбенко, Л.А. Косяченко, В.П. Махний, М.К. Шейнкман. ФТП, **22** (9), 1651 (1987).
- [2] Y. Yu, L. Luo, M. Wang, B. Wang, L. Zeng, C. Wu, J. Jie, J.-W. Liu, L. Wang, S.-H. Yu. Nanj Research, DOI: 10.1007/s12274-014-05787-S.
- [3] Н.В. Горбенко, Л.А. Косяченко, В.П. Махний, М.К. Шейнкман. ЖПС, **51** (2), 335 (1989).
- [4] С.В. Аверин, П.И. Кузнецов, В.А. Житов, Н.В. Алкеев, В.М. Котов, Л.Ю. Захаров, Н.Б. Гладышева. ЖТФ, **82** (11), 49 (2012).
- [5] M.Y. Chen, C.C. Chang. Jpn. J. Appl. Phys., **48** (11R), 112 201 (2009).
- [6] В.В. Лосев, Б.М. Орлов, В.И. Стафеев. ФТП, **9** (1), 25 (1975).
- [7] V.V. Losev. Semiconductors, **43** (13), 1700 (2009).
- [8] Ю.Н. Бобренко, С.Ю. Павелец, Ф.М. Павелец, М.П. Киселюк, Н.В. Ярошенко. ФТП, **44** (8), 1114 (2010).
- [9] Ю.Н. Бобренко, Н.В. Ярошенко, Г.И. Шереметова, Т.В. Семкина, Б.С. Агдасев. Функциональная микро- и нанoeлектроника, **5**, 29 (2009).
- [10] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, ФТП, **37** (9), 1025 (2003).
- [11] W. Tian, C. Zhang, T. Zhai, S.-L. Li, X. Wang, J. Liu, X. Jie, D. Liu, M. Liao, Y. Koide, D. Golberg, Y. Bando. Adv. Mater., **26** (19), 3087 (2014).
- [12] L.V. Borkovska, N.O. Korsunskaya, I.V. Markevich, M.K. Sheinkman. In: *New Developments in Condensed Matter Physics*, ed. by J.V. Chang (Nova Science, 2006) p. 215.
- [13] Z. Morlin. Phys. Status Solidi, **2** (2), 205 (1962).
- [14] P. Sviszt. Phys. Status Solidi, **4** (3), 631 (1964).
- [15] P. Sviszt, P. Kovacs. Phys. Status Solidi, **9** (1), K5 (1965).
- [16] P. Sviszt. Phys. Status Solidi A, **4** (2), K113 (1971).
- [17] В.Н. Семенов, В.Г. Ключев, Е.В. Деревянко и др. Неорг. матер., **23** (2), 202 (1987).
- [18] М.В. Кочкина, В.Г. Ключев, И.П. Старов, В.Н. Семенов. Конденсированные среды и межфазные границы, **5** (2), 204 (2003).
- [19] И.А. Дроздова, Б. Ембергенов, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич. ФТП, **27** (4), 674 (1993).
- [20] J.R. Richardson, R.O. Baertsch. Solid Stat. Electron., **12** (5), 393 (1969).
- [21] I. Markevich, N. Korsunskaya. Т. Стара. Тез. докл. VI Укр. научн. конф. по физике полупроводников (Черновцы, Украина, 2013) с. 509.
- [22] А.П. Ахоян, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич. Письма ЖТФ, **11** (1), 41 (1985).
- [23] А.П. Ахоян, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич. ЖПС, **49** (5), 859 (1988).
- [24] Е.В. Орешко. Автореф. канд. дис. (Киев, ИФП, 1989).
- [25] Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Т.В. Торчинская, М.К. Шейнкман. ФТП, **13** (3), 435 (1979).
- [26] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).

Редактор Л.В. Шаронова

Degradation mechanisms of photodiodes with Schottky barrier based on ZnS monocrystals

N.E. Korsunskya, E.P. Shulga, T.R. Stara, P.M. Litvin, B.A. Bondarenko

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
Ukrainian National Academy of Sciences,
03028 Kyiv, Ukraine

Abstract The influence of illumination with ultraviolet light on electrical and spectral characteristics of ZnS based photodiodes with Schottky barrier was investigated. It is found that illumination results in decrease of their photosensitivity as well as in the changing of current–voltage and capacitance–voltage characteristics and relief of rectifying contact. It is shown that the main reason of photosensitivity decrease is the photostimulated drift of mobile donors in the electrical field of the barrier. This drift depends on crystallographic orientation of illuminated surface. Another photostimulated process observed in the diodes investigated is photolysis of the ZnS crystal. It mainly determines the changing of electrical characteristics of diodes as well as the relief of the rectifying contacts without essential changing of photosensitivity.