

Эффекты поверхностного прилипания неравновесных носителей в спектрах фотопроводимости кристаллов CdS

© А.С. Батырев,¹ Р.А. Бисенгалиев,¹ Б.В. Новиков,² Н.К. Шивидов¹

¹ Калмыцкий государственный университет,
358000 Элиста, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: task99@mail.ru

(Поступило в Редакцию 6 августа 2012 г.)

Исследована релаксация низкотемпературных ($T = 77$ К) спектров краевой фотопроводимости кристаллов CdS 1-й группы после выключения поперечного электрического поля. Обнаружен яркий эффект инверсии тонкой (экситонной) структуры спектров в процессе их релаксации к исходному (до наложения поперечного поля) виду. Показано, что наблюдаемые релаксационные изменения спектров фотопроводимости CdS обусловлены релаксацией неравновесного поверхностного заряда, возникающего за счет захвата медленными поверхностными состояниями (уровнями прилипания) части заряда, индуцированного в образец поперечным полем. Приведены экспериментальные данные по влиянию предварительной засветки собственным светом на спектры краевой фотопроводимости кристаллов CdS 1-й группы, свидетельствующие в пользу наличия в этих кристаллах поверхностных уровней прилипания с высокой плотностью.

Введение

Хорошо известно (см., например, [2]), что поверхностные электронные состояния (центры) в значительной мере определяют оптические свойства кристаллов полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. Вместе с тем поверхностные состояния (центры) могут играть существенную роль и в формировании фотоэлектрических свойств этих кристаллов. Так, в работах [3–6] исследован спектральный фоторезистивный эффект поля в кристаллах CdS при $T = 77$ К. Продемонстрирована важная роль электрического поля, создаваемого зарядом поверхностных состояний, а также поверхностных центров рекомбинации в формировании тонкой структуры (ТС) спектральных кривых фотопроводимости (ФП) полупроводника. Установлена связь между типом ТС и величиной и характером изгиба энергетических зон у поверхности полупроводника, определяемыми величиной и знаком заряда, локализованного на поверхностных состояниях.

В настоящей работе представлены результаты дальнейшего развития исследований [3–6]. Обсуждаются особенности релаксации спектров ФП кристаллов CdS 1-й группы при $T = 77$ К, вызванной прекращением воздействия на полупроводник внешнего поперечного электрического поля и засветки собственным светом. Показана их прямая связь с поверхностными уровнями прилипания.

¹ По общепринятой спектроскопической классификации [1] к кристаллам 1-й (2-й) группы относятся кристаллы, в которых линиям экситонного поглощения соответствуют пики (провалы) в спектре ФП при $T = 77$ К.

1. Методика эксперимента и результаты

Исследовались спектры низкотемпературной (77 К) краевой ФП „чистых“ (специально не легированных) монокристаллических пластинок CdS, смонтированных в конденсаторе эффекта поля оригинальной конструкции. Фотовозбуждение осуществлялось со стороны полевой (управляющей) обкладки конденсатора, представляющей собой полупрозрачный слой двуокиси олова (SnO_2) на стекле. Регистрация спектров ФП осуществлялась в режиме непрерывного фотовозбуждения в геометрии $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, $\mathbf{k} \perp \mathbf{C}$ (\mathbf{E} — электрический, \mathbf{k} — волновой вектор световой волны, \mathbf{C} — гексагональная ось кристалла) до и после наложения на поверхность образца внешнего поперечного электрического поля, а затем после его выключения. В последнем случае спектры ФП регистрировались непосредственно после выключения поперечного поля, а также в течение времени релаксации спектра к исходному (до наложения поля) виду. Для регистрации спектров ФП использовалась экспериментальная установка, собранная на базе решеточного монохроматора МДР-3 с обратной линейной дисперсией $20 \text{ \AA}/\text{mm}$. В качестве возбуждающего ФП света использовалось излучение, выделяемое монохроматором из сплошного спектра светоизмерительной лампы накаливания с ленточным телом накала СИ-10-300у. В качестве источника поперечного электрического поля, налагаемого на поверхность образца через тонкую ($\sim 5 \mu\text{m}$) слюдяную пластинку, использовался высокостабилизированный источник постоянного напряжения с регулируемым выходным напряжением в диапазоне от 0 до ± 2000 В. Усиление фототока, протекающего в

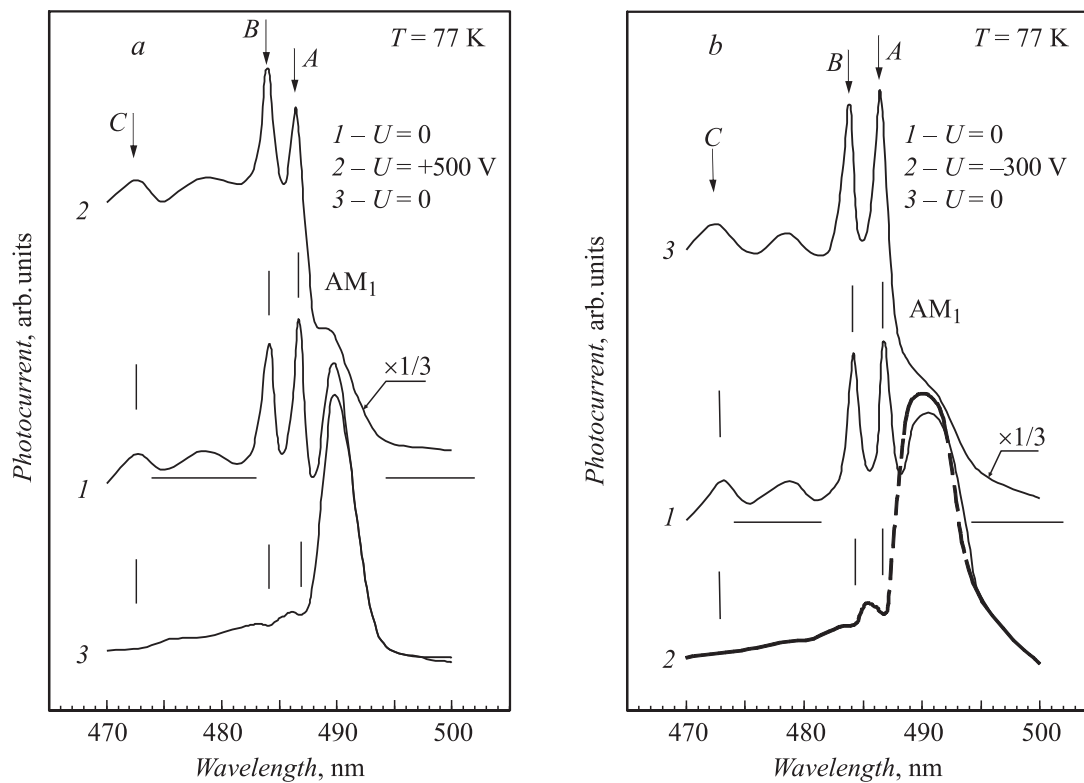


Рис. 1. Спектры фотопроводимости кристаллов CdS, измеренные до включения (кривые 1) и непосредственно после включения (кривые 2) и выключения (кривые 3) обогащающего (a) и обедняющего (b) поперечного электрического поля. U — напряжение на полевой обкладке конденсатора эффекта поля. Стрелками отмечены максимумы фототока, формируемые экситонами A, B и C; AM_1 — „примесный“ максимум.

измерительной цепи, осуществлялось с помощью электрометрического усилителя В7-30 или У5-9. Спектры записывались на ленте самопишущего потенциометра типа КСП-4. Спектральное разрешение во всех опытах было не хуже 8 \AA .

На рис. 1 приведены спектры ФП, демонстрирующие характерные изменения величины и спектрального распределения фоточувствительности (ФЧ) кристаллов CdS 1-ой группы в области края поглощения после включения и выключения внешнего поперечного электрического поля, обогащающего (a) и обедняющего (b) приповерхностную область полупроводника основными носителями заряда — электронами.

Как видно из рис. 1, a, включение или выключение обогащающего поперечного поля приводит к спектрально-неоднородным изменениям ФЧ полупроводника. Именно, ФЧ в коротковолновой области экситонных и межзонных переходов при включении (выключении) обогащающего поперечного поля возрастает (падает) относительно исходного (до наложения поля) значения, при этом в области „примесного“ максимума AM_1 она практически не изменяется. При достаточно больших значениях обогащающего поперечного поля падение ФЧ в коротковолновой области спектра, вызванное его выключением, может сопровождаться обращением (инверсией) ТС спектра ФП, когда в процессе релаксации

ТС 1-го (пикового) типа (рис. 1, a, кривая 2) трансформируется в ТС 2-го (провального) типа (рис. 1, a, кривая 3).

В случае обедняющего поперечного поля включение или выключение поля также приводит к спектрально-неоднородным изменениям ФЧ в окрестности края поглощения полупроводника, а именно: при включении (выключении) обедняющего поперечного поля ФЧ в области экситонных и межзонных переходов падает (возрастает) относительно исходного значения, а в области максимума фототока AM_1 остается практически неизменной (рис. 1, b). Аналогично случаю обогащающего поперечного поля в данном случае величины эффектов определяются значениями приложенного поля, возрастают с ростом последних. При достаточно больших значениях обедняющего поперечного поля можно наблюдать инверсию ТС спектра ФП при его включении (рис. 1, b, кривые 1 и 2).

Из рис. 1 видно, что релаксацию спектров ФП к исходному (равновесному) виду, вызванную выключением поперечного электрического поля, можно разделить на два этапа. На первом этапе происходит трансформация спектральных кривых ФП 2 в кривые 3, а на втором этапе — кривых 3 в кривые 1. Исследования показали, что эти этапы резко различаются характеристическими временами: первый (быстрый) этап характеризует-

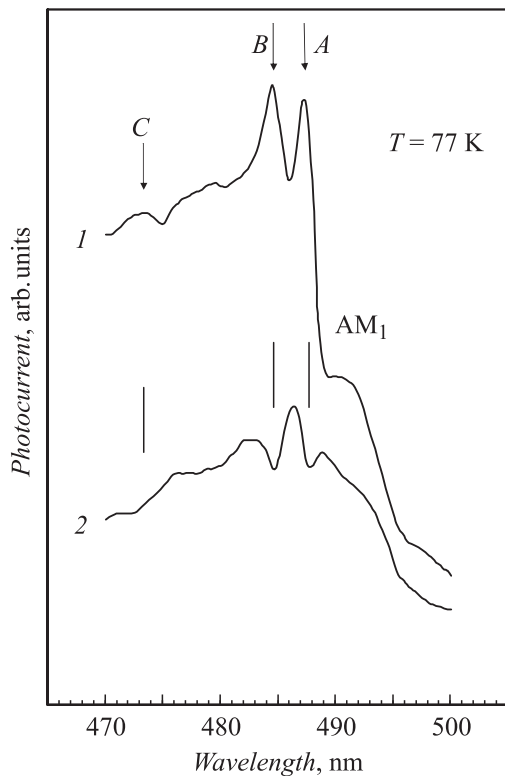


Рис. 2. Спектры фотопроводимости кристалла CdS 1-й группы в геометрии $E \perp C$, $k \perp C$ до (кривая 1) и после (кривая 2) засветки кристалла ультрафиолетовым светом ($\lambda = 365$ nm) в течение времени $t = 15$ min. A, B, C — структура, обусловленная экситонами, AM_1 — „примесная“ структура.

ся постоянной времени, не превышающей постоянную времени измерительной системы, составляющую величину порядка секунды, тогда как второй (медленный) этап характеризуется постоянной времени, составляющей несколько часов.

Наряду с кристаллами CdS 1-й группы в экспериментах эффекта поля использовались также кристаллы CdS 2-й группы. Исследование релаксации низкотемпературной (77 K) краевой ФП этих кристаллов при выключении внешнего поперечного поля обнаружило отсутствие в этом процессе медленной составляющей. Спектры ФП исследованных кристаллов CdS 2-й группы после выключения поперечного электрического поля быстро релаксировали к равновесному виду, что исключило возможность их регистрации в процессе релаксации.

В ряде кристаллов CdS 1-й группы исследовалось влияние предварительной засветки собственным светом на спектры краевой ФП при $T = 77$ K (рис. 2). Засветка осуществлялась коротковолновым ($\lambda = 365$ nm) излучением, выделяемым светофильтрами из спектра излучения ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250. Время засветки t варьировалось в пределах 1–15 min.

Как видно из рис. 2, засветка приводит к сильному падению ФЧ в области экситонных и межзонных переходов и инверсии ТС спектра ФП. Эффект носит

обратимый характер: по истечении определенного промежутка времени ФЧ и исходный (до засветки) вид спектра восстанавливались. Время релаксации спектра ФП составляло несколько часов.

2. Обсуждение результатов

Сопоставляя спектральную кривую ФП 2(3) на рис. 1, а с кривой 3(2) на рис. 1, б, можно видеть практически полное их подобие. Этот факт, а также наблюдаемые в эксперименте большие времена релаксации спектральных кривых ФП позволяют заключить, что в кристаллах CdS 1-й группы выключение обогащающего (обедняющего) поперечного поля приводит к образованию вблизи поверхности полупроводника неравновесного метастабильного слоя обеднения (обогащения). Другими словами, после выключения поперечного поля на поверхности этих кристаллов возникает значительный „долгоживущий“ неравновесный заряд, знак которого совпадает со знаком заряда, индуцируемого в полупроводник поперечным полем. Это является прямым доказательством наличия в этих кристаллах медленных поверхностных состояний с высокой плотностью.

Действительно, при наложении на полупроводник поперечного поля в приповерхностную область полупроводника индуцируются избыточные носители: электроны в случае положительного и дырки в случае отрицательного напряжения на управляющей (полевой) обкладке конденсатора эффекта поля. При наличии в полупроводнике поверхностных электронных состояний часть избыточных носителей захватываются на их уровни, а другая часть остается в приповерхностном слое пространственного заряда, изменяя его заряд, а следовательно, и поверхностный электростатический потенциал, определяющий величину и характер изгиба энергетических зон у поверхности полупроводника [7]. При выключении поперечного поля индуцированные в полупроводник носители выводятся из него за время максвелловской релаксации τ_m , составляющей в исследованных высокоомных кристаллах CdS с удельной проводимостью $10^{-9} - 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ величину, не превышающую секунды. При этом носители, захваченные на медленные поверхностные состояния, остаются на поверхности полупроводника, создавая неравновесный поверхностный заряд. Время релаксации этого заряда благодаря специфическим свойствам медленных поверхностных состояний и низким температурам может на много порядков превышать τ_m , достигая нескольких часов [7].

Согласно изложенному выше, неравновесный „долгоживущий“ отрицательный (положительный) заряд, возникающий на поверхности кристаллов CdS 1-й группы после наложения и выключения обогащающего (обедняющего) поперечного поля, обусловлен захватом на уровни медленных поверхностных состояний электронов (дырок), индуцированных в кристалл поперечным

полем. Величина этого заряда определяется концентрацией этих уровней прилипания и их заполнением носителями, зависящим от величины поперечного поля.

Наличие в кристаллах CdS 1-й группы поверхностных уровней прилипания приводит к двухэтапному характеру релаксации в них поверхностного электростатического потенциала φ_S после выключения поперечного поля. Именно, в результате выключения достаточно сильного обогащающего (обедняющего) поперечного поля φ_S в этих кристаллах изменяется от стационарного положительного (отрицательного) до неравновесного отрицательного (положительного) значения (первый (быстрый) этап), а затем до равновесного положительного значения (второй (медленный) этап). Этим двум этапам релаксации φ_S соответствуют два этапа релаксации спектральных кривых ФП, рассмотренные в разд. 1.

Наличие на поверхности кристаллов CdS 1-й группы уровней прилипания электронов с достаточно высокой плотностью объясняет наблюдаемый в спектрах ФП этих кристаллов эффект предварительного воздействия на полупроводник собственным светом (эффект засветки) (рис. 2). Этот эффект обусловлен, на наш взгляд, перезарядкой медленных поверхностных состояний за счет захвата ими неравновесных электронов, генерируемых сильнопоглощаемым светом. Экспериментальное наблюдение эффекта засветки, как и аналогичного ему эффекта предварительного воздействия обогащающим поперечным полем, представленного кривыми 1 и 3 на рис. 1, а, возможно благодаря характерным кинетическим свойствам медленных поверхностных состояний, приводящим в сочетании с низкими температурами к весьма большим временам их разрядки, намного превышающим время, необходимое для регистрации спектра ФП полупроводника.

Различие в кинетике релаксации ФП кристаллов CdS 1-й и 2-й групп при выключении поперечного поля связано, очевидно, с наличием в первых и отсутствием во вторых медленных поверхностных состояний. Возможно, что существование двух групп кристаллов [1] связано с существованием в полупроводниках двух основных групп поверхностных состояний — быстрых и медленных [7]. Этот вопрос носит принципиальный характер и требует дальнейших детальных исследований.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что явление поверхностного прилипания носителей приводит к сложным релаксационным эффектам в спектрах ФП кристаллов CdS 1-й группы. Чувствительность спектра ФП кристаллов этой группы, в особенности ТС, к поверхностному прилипанию носителей, а также большие времена его релаксации позволяют использовать спектры ФП в качестве простого доступного метода исследования и диагностики поверхностных состояний. При этом экспресс-диагностику поверхностных уровней

прилипания можно легко осуществлять, регистрируя не весь спектр ФП, а значение фототока на некоторой фиксированной частоте света из области собственного поглощения до и после наложения и выключения поперечного электрического поля.

Список литературы

- [1] Гросс Е.Ф., Новиков Б.В. // ФТТ. 1959. Т. 1. Вып. 3. С. 357–362.
- [2] Киселев В.А., Новиков Б.В., Чердниченко А.Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. СПб.: СПбГУ, 2003. 244 с.
- [3] Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Ботов О.Э., Карасенко Н.В., Новиков Б.В., Сумьянова Е.В. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 5. С. 941–943.
- [4] Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Жукова Н.В., Новиков Б.В., Читыров Э.И. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 11. С. 1961–1967.
- [5] Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Емельянцева С.Ю., Новиков Б.В. // Труды VI Междунар. конф. „Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы“. Ульяновск: УлГУ, 2004. С. 99.
- [6] Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Емельянцева С.Ю., Новиков Б.В., Сумьянова Е.В., Читыров Э.И. // Труды VII Междунар. конф. „Опто-, наноэлектроника, нано-технологии и микросистемы“. Ульяновск: УлГУ, 2005. С. 143.
- [7] Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. 480 с.