

Формирование порядка в системе локализованных зарядов неупорядоченных слоев твердых растворов теллурида и сульфида кадмия

© А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин

Санкт-Петербургский технологический институт,
198013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 февраля 1996 г. Принята к печати 24 апреля 1996 г.)

Изучены релаксационные процессы в слоях твердых растворов $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ ($x < 0.2$), стимулированные изменением внешнего электрического поля, температуры и освещенности. Выявлены поляризационные эффекты, максимумы инверсионного тока фото- и термостимулированной поляризации. Показано, что все особенности релаксационных процессов можно объяснить в рамках квазидипольной модели, а инверсионные максимумы тока можно интерпретировать как следствие фото- и термостимулированного перехода типа порядок–беспорядок.

В работе [1] сообщалось о наблюдении инверсионных максимумов термостимулированного тока и поляризации в неупорядоченных слоях твердых растворов (ТР) селенида и теллурида кадмия. Тогда эти эффекты не получили должного объяснения. Позднее нам удалось обнаружить сходные явления в слоях ТР теллурида и сульфида кадмия. Детальному описанию и объяснению их и посвящена настоящая работа.

Исследованные образцы и методика эксперимента

Исследовались слои $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ ($x < 0.2$), синтезированные на подложке из слюды методом термического испарения и конденсации в вакууме механической смеси из реактора с "тепловым экраном". Слои имели, согласно рентгенофазовому и электронографическому анализу, поликристаллическую структуру со средним размером кристаллитов 10^{-2} мкм. Толщина слоев составляла примерно 1 мкм. Для стабилизации электрофизических свойств перед измерениями слои отжигались в вакууме 10^{-3} Па в течение 2 ч. После отжига на образцы наносились серебряные контакты шириной 0.5 см на расстоянии 0.1 см друг от друга. Омичность контактов проверялась по начальным участкам вольт-амперной характеристики. Состав ТР определялся на основе рентгенофазового анализа.

Измерения электрических характеристик образцов осуществлялись в токовом режиме с применением электрометра В7-30. Для учета влияния паразитных емкостей перед измерениями проводилась проверка исследовательского стенда с эталонами, представлявшими собой активные сопротивления, близкие по значению к сопротивлению исследуемых образцов. Количественная оценка величины релаксирующих зарядов осуществлялась путем интегрирования во времени соответствующих токов.

Все измерения электрических и фотоэлектрических характеристик образцов осуществлялись в вакууме 10^{-3} Па. Температура образцов поддерживалась с помощью специального терморегулятора с точностью 0.1 К. Фотоэлектрические параметры слоев исследовались при облучении лампой накаливания мощностью 90 Вт.

Результаты эксперимента

Проводились исследования электрических, фотоэлектрических, фотолюминесцентных и релаксационных свойств. Электрические и фотолюминесцентные измерения выявили: высокие значения энергии активации проводимости (более 0.7 эВ) и удельного сопротивления ($10^{10} \div 10^{11}$ Ом · см при комнатной температуре), сложную зависимость проводимости от температуры, наличие релаксаций, большую полуширину полос фотолюминесценции (0.3 ÷ 0.5 эВ), т.е. комплекс свойств, характерных для неупорядоченных полупроводников [2].

Амплитуда флуктуаций потенциала случайного поля, оцененная по фотолюминесцентным измерениям, составляла величину 0.3 ÷ 0.5 эВ. Она возрастала при изменении состава ТР в сторону увеличения содержания теллурида кадмия.

Основные результаты исследований релаксационных свойств представлены на рис. 1–3. На рис. 1 (кривая 1) качественно изображена кривая релаксации тока во внешней цепи образца при включении внешнего источника эдс (момент времени $t = 0$) и при его закорачивании ($t = 15$ с). Из рисунка можно видеть, что при включении внешнего поля имели место убывающие релаксации тока. После установления равновесия образцы поляризовались. Плотность поверхностного заряда Q_p , накопленного при поляризации, составляла величину $10^{-7} \div 10^{-5}$ Кл/см². Ее значение зависело от освещенности образца и величины внешнего поля. Она возрастала вместе с

указанными воздействиями, однако слабее, чем по линейному закону.

Характерное время установления стационарного значения поляризации зависело от температуры и от амплитуды флуктуаций случайного потенциала в образце (рис. 2). Увеличение амплитуды неоднородности потенциала способствовало возрастанию характерного времени.

Поляризация образца имела место только при относительно низких температурах. С повышением температуры (несколько выше комнатной) поляризация пропадала. Вместе с исчезновением поляризации изменялся характер кривой релаксации тока. Ток после включения внешнего электрического поля монотонно возрастал вплоть до стационарного значения. Конкретное значение температуры, при которой образец переставал поляризоваться, зависело от величины внешнего поля. Возрастание этой величины способствовало сдвигу границы в более высокотемпературную область.

Кривая 2 на рис. 1 качественно отображает релаксацию тока при резкой засветке ($t = 0$) и затемнении слоев ($t = 15$ с), находящихся в электрическом поле. Как можно видеть из рисунка, релаксация после затемнения образца характеризуется образованием инверсионного максимума j_{in} , предшествующего стационарному значению прямого тока. Подобные максимумы можно было наблюдать при резком нагреве поляризованного образца (рис. 3, кривая 1). На этом же рисунке для сравнения показано поведение тока при охлаждении нагретого образца (кривая 2). Величина j_{in} зависела от скорости нагрева. При ме-

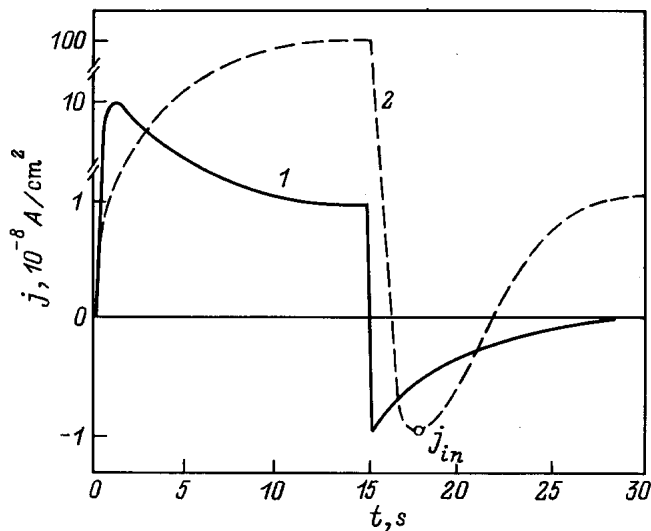


Рис. 1. Форма кривых релаксации тока в слое твердого раствора $CdTe_xS_{1-x}$ ($x = 0.1$) с амплитудой флуктуаций потенциальной энергии электронов $\gamma = 0.3$ эВ; при температуре $T = 300$ К; при включении внешнего электрического поля (1) и освещенности (2) в момент времени $t = 0$ и их выключении при $t = 15$ с.

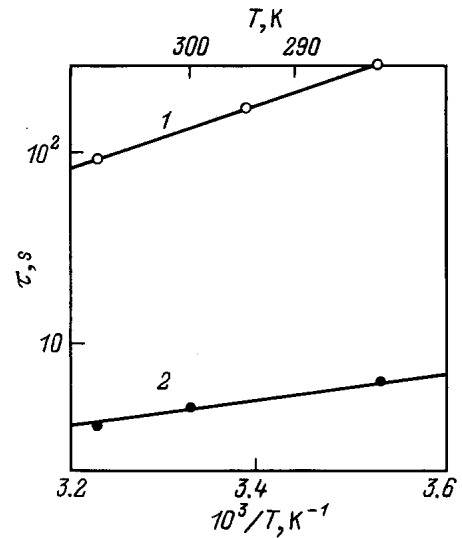


Рис. 2. Температурные зависимости характерного времени поляризации слоев твердых растворов $CdTe_xS_{1-x}$ с амплитудой флуктуаций потенциальной энергии электронов γ , эВ: 1 — 0.42 ($x = 0.15$), 2 — 0.1 ($x = 0.1$).

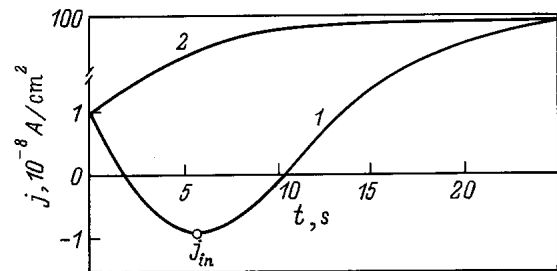


Рис. 3. Форма кривых релаксации тока термостимулированной поляризации в слое твердого раствора $CdTe_xS_{1-x}$ при нагреве образца (1) и его охлаждении (2).

дленным нагреве инверсионный максимум полностью исчезал.

Все релаксационные кривые, описанные выше, имели сложный характер и только в некоторых случаях на начальных участках могли быть представлены простой экспонентой, что и использовалось нами для определения характерного времени поляризации.

Поляризация образцов без действия внешнего электрического поля не наблюдалась.

Обсуждение результатов

Случайный потенциал в неупорядоченных системах на основе твердых растворов $A^{II}B^{VI}$ формируется главным образом за счет флуктуаций состава по объему [3]. Заряженные примеси вместе с основными носителями, а для исследованных слоев это электроны, выполняют экранирующую роль. Большая часть электронов при рассматриваемых температурах, как следует из низкой проводимости образ-

цов, оказываются локализованными либо в "хвосте" плотности состояний зоны проводимости, либо на донорных уровнях. Они могут перемещаться только путем термоактивации на делокализованные состояния или путем термоактивированных перескоков по локализованным состояниям. Чтобы различать движение электронов по зоне проводимости и по донорным уровням, будем далее называть свободный донор дыркой и, соответственно, перемещение электронов по примесной зоне — движением дырки. Перемещаясь, электроны и дырки распределяются по состояниям таким образом, чтобы обеспечить минимум потенциальной энергии. Концентрации электронов и дырок, в первом приближении, можно считать примерно одинаковыми и слой ТР можно условно представить как объем с неоднородной электронно-дырочной квазиплазмой, находящейся в случайном поле, сформированном флуктуациями состава ТР. Причем возможные конфигурационные состояния зарядов в квазиплазме ограничены конкретным расположением примесей в объеме.

Внешнее напряжение, приложенное к неоднородной системе, распределяется неоднородно. Согласно Шкловскому [4], основная часть напряжения падает на областях, где потенциальная энергия близка к краю подвижности. В слоях $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ это будут области, обедненные свободными носителями и обогащенные локализованными. Такие области расположены друг от друга на расстояниях много больших среднего пространственного размера неоднородностей. Соответственно, на них падают напряжения много большие среднего. В результате уже при малых внешних смещениях в этих областях создается высокая напряженность электрического поля, способная перераспределить носители на локализованных состояниях. Как следствие, будет нарушено динамическое равновесие между отдельными составляющими квазиплазмы. Об экспериментальном наблюдении этого явления в пленке ТР соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ сообщалось в работе [5]. Неоднородная квазиплазма, находящаяся под действием внешнего поля, должна приходить в новое равновесное состояние, причем заведомо неоднородное.

Можно предположить, что это состояние будет содержать области пространственно разделенных локализованных зарядов противоположного знака — квазидиполи. Необходимым условием формирования квазидиполей является соизмеримость тепловой энергии с изменением энергии, вызванным внешним электрическим полем на нетипичных [4] областях (необходимо систему вывести из равновесия). Тот факт, что поляризационные эффекты в пленках ТР $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ проявляются только при низких температурах и то, что граничная температура возрастает вместе с внешним полем, свидетельствует в пользу предлагаемой модели.

Последовательный расчет условий формирования квазидиполей требует совместного решения уравнений непрерывности и Пуассона с граничными условиями, не допускающими решений в элементарных функциях [6]. Однако расчеты, выполненные для более простых начальных условий (без учета тока проводимости и неоднородности образца), выявили отличительную черту температурной зависимости тока термостимулированной поляризации, обусловленной квазидиполями. Согласно [7,8], во внешней цепи нагреваемого под напряжением образца должна иметь место инверсия тока, которую мы и наблюдаем в слоях $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$.

Причиной инверсионного максимума тока во внешней цепи, содержащей образец $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$, на наш взгляд, является релаксация заряда, накопленного на электродах и ставшего избыточным в силу температурной разориентации квазидиполей. В слоях $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ под влиянием температуры происходит переход порядок-беспорядок.

Еще одним аргументом в пользу квазидипольной модели поляризации служит инверсионный максимум тока, возникающий при резком затемнении слоев (рис. 1, кривая 2). Он необходимо следует из предлагаемой модели. Раз свет способствует поляризации, то его выключение должно приводить к возникновению избыточного заряда на электродах, вынужденного в силу малой проводимости образца релаксировать в основном через внешнюю цепь.

Увеличение поляризуемости образца под действием света обусловлено увеличением заряда квазидиполей, а быстрота рекомбинации заряда после затемнения — характером потенциального рельефа. Ведь в слоях $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ потенциальный рельеф формируется в основном за счет флуктуаций состава ТР, а в этом случае потенциальные ямы для дырок и электронов основных зон пространственно совпадают.

Качественное соответствие эксперимента квазидипольной модели можно проследить также на полевых релаксациях тока (рис. 1, кривая 1). Убывающие релаксации тока объясняются нарастанием противополя в процессе ориентации квазидиполей; экспоненциальная температурная зависимость характерного времени поляризации τ (рис. 2) — потенциальным барьером, который преодолевают носители для формирования ориентированных квазидиполей. Последнее следует из почти всех существующих квазидипольных моделей релаксаторов, поскольку их время поляризации определяется выражением [9]

$$\tau = \frac{1}{2\nu} \exp \frac{W}{kT}, \quad (1)$$

где ν — частотный фактор системы; W — высота потенциального барьера, который нужно преодолеть квазидиполю для его ориентации. Величины W , вычисленные на основе рис. 2 с точностью до сотых

долей эВ, совпадают с оценками амплитуды потенциала неоднородности γ соответствующих образцов $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$, полученными из фотolumинесцентных измерений. Такое совпадение можно интерпретировать как дополнительное свидетельство формирования ориентированных квазидиполей в случайном поле исследованных образцов.

Приведем дополнительно еще несколько количественных оценок модели. Оценим, во-первых, действительно ли минимальное поле, при котором наблюдалась поляризация, способно вывести из равновесия систему локализованных и свободных зарядов. Эффекты поляризации наблюдались нами при комнатной температуре в электрическом поле не менее $E \simeq 100 \text{ В/см}$. Поскольку случайное поле в изученных ТР обусловлено в основном, флуктуациями состава ТР, а, согласно [10], состав фазы ТР зависит от размера области, в которой формируется эта фаза, можно полагать, что внешнее напряжение падает главным образом на межфазных областях (разные области будут обладать разным составом и, следовательно, разной шириной запрещенной зоны), причем, согласно Шкловскому [4], — в основном на нетипичных. Ввиду отсутствия других альтернатив предположим, что нетипичной является одна из сотни межфазных областей. Тогда при среднем размере областей в слоях $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$, равных 10^{-2} мкм, получим изменение энергии, вызываемое полем порядка 100 В/см и составляющее 10^{-2} эВ, соизмеримое с тепловой энергией, а значит, достаточное для нарушения динамического равновесия в системе локализованных и свободных зарядов. Во-вторых, оценим реальность требуемой моделью объемной концентрации поляризующих зарядов.

Известно, что

$$\rho = -\text{div}\mathbf{P}, \quad (2)$$

$$Q_p = P_n, \quad (3)$$

где ρ — плотность заряда; \mathbf{P} , P_n — вектор поляризации образца и его нормальная проекция соответственно; Q_p — плотность поверхностного заряда. Тогда, рассматривая $\text{div}\mathbf{P}$ как приращение P_n при перемещении носителей с одного электрода на другой и используя экспериментальные данные $Q_p = 10^{-7} \div 10^{-5} \text{ Кл/см}^2$, получим плотность заряда $\rho = 10^{13} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Такая величина при концентрации примесей $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [3] нам представляется вполне реальной.

В заключение отметим, что явление поляризации в слоях наблюдалось и другими авторами. В частности, в работе [11] сообщается о поляризации легированных слоев соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Данные, сообщаемые авторами, полностью объясняются в рамках предложенной выше модели.

Заключение

На основании представленных выше результатов можно сделать следующие выводы.

1. В неоднородных слоях теллурида и сульфида кадмия под влиянием внешнего поля при определенных условиях может формироваться порядок в распределении локализованных по объему зарядов — квазидиполи.

2. Формированию квазидиполей в неупорядоченной системе $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ способствуют понижение температуры, повышение внешнего поля и освещенности образца.

3. Внешним проявлением возникновения порядка в распределении локализованного заряда в неупорядоченной системе $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ является поляризация образца.

4. Резкое увеличение температуры или освещенности поляризованной неупорядоченной системы может приводить к возникновению инверсионного максимума тока, обусловленного переходом порядок — беспорядок в системе локализованных зарядов.

5. Характерное время установления порядка экспоненциально зависит от температуры с энергией активации, определяемой амплитудой флуктуаций потенциальной энергии электронов в случайном поле неупорядоченной системы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-19138).

Список литературы

- [1] А.П. Беляев, И.П. Калинин, В.А. Санитаров. ФТП, **17**, 1337 (1983).
- [2] А.Я. Шик. *Неоднородные и примесные полупроводники во внешних полях* (Кишинев, Штиинца, 1979) с. 22.
- [3] А.Р. Belyaev, I.P. Kalinkin. Thin Sol. Films, **158**, 25 (1988).
- [4] Б.И. Шкловский. ФТП, **13**, 93 (1979).
- [5] А.П. Беляев, И.П. Калинин, В.А. Санитаров. ФТП, **19**, 154 (1985).
- [6] R.M. Ramovič, D.A. Tjapkin, I.P. Marinovič. Proc. VII Yugoslav. Symp. Physics Condens. Matter. (Ohrid, 1980) p. 50.
- [7] P. Miller. Phys. St. Sol. (a), **67**, 11 (1981).
- [8] I. Vanderschueren, A. Linkens, I. Gosiot. J. Appl. Phys., **51**, 4967 (1980).
- [9] Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков* (М., Наука, 1991).
- [10] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. ФТТ, **29**, 3657 (1987).
- [11] О.В. Снитко. *Физические основы полупроводниковой электроники* (Киев, Наук. думка, 1985).

Редактор Т.А. Полянская

Ordering in a system of localized charges in layers of inhomogeneous solid solutions of telluride and sulphide of cadmium

A.P. Belyaev, V.P. Rubets, I.P. Kalinkin

St-Petersburg Institute of Technology,
198013 St-Petersburg, Russia.

Abstract Relaxation processes stimulated by the change of external electrical field, temperature and illumination intensity were studied in layers of a $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ solid solution. Polarization phenomena and maxima of inverse current of photo- and thermally stimulated polarizations were revealed. It was shown that all features of relaxation processes can be explained in terms of the quasidipole model. The inverse maxima of the current can be interpreted as a result of photo- and thermally stimulated transitions of an order-disorder type.