

Изменение оптических свойств кристаллов CuI под действием электрического поля

© А.Н. Грузинцев[¶], В.Н. Загороднев

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 10 января 2012 г. Принята к печати 13 января 2012 г.)

Исследовано влияние приложения постоянного электрического поля на электрическое сопротивление, прозрачность и люминесценцию в видимой и фиолетовой областях спектра кристаллов иодида меди. Показано, что проводимость, прозрачность и краевая люминесценция кристаллов уменьшается под действием поля при комнатной температуре с характерными временами порядка 10 мин. Установлена обратимость данных процессов, обусловленных образованием и диффузией собственных дефектов (Cu_i и V_{Cu}) донорного и акцепторного типа в кристаллической решетке соединения CuI.

1. Введение

Иодид меди CuI — широкозонный полупроводниковый материал ($E = 3.1$ эВ) с энергией связи экситона 62 мэВ, большей, чем средняя тепловая энергия (25 мэВ) при комнатной температуре. Благодаря интенсивной излучательной рекомбинации экситона иодид меди перспективен для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в фиолетовой области спектра. В зависимости от кристаллического совершенства и состава точечных собственных дефектов нелегированного CuI в спектре его люминесценции при гелиевой температуре преобладает экситонное (с максимумом при 3.06 эВ), стимулированное (с максимумом при 3.02 эВ) или красное (с максимумом при 2.01 эВ) свечение [1,2]. Нелегированный иодид меди обладает p -типом проводимости благодаря преобладанию собственных дефектов — вакансий V_{Cu} акцепторного типа, связанных с избытком иода в кристаллической решетке. Легирование CuI акцепторной примесью кислорода позволяет существенно улучшить дырочный тип проводимости. В настоящее время позволяет существенно улучшить дырочный тип проводимости. В настоящее время проблемой является получение низкоомного n -типа проводимости при комнатной температуре на пленках или кристаллах иодида меди. Дальнейшее исследование внедрения разного типа донорных примесей (Zn, Mg, Ca, Cd) необходимо для создания эффективных приборов оптоэлектроники на основе этого полупроводникового материала. Свойства экситонов в галогенидах меди всегда привлекали большое внимание, так как энергии связи экситонов здесь (62 мэВ — для CuI, 210 — для CuCl и 108 — для CuBr) [3,4] намного больше, чем у полупроводниковых соединений III–V и II–VI. В результате многие оптические свойства в краевой области спектра определяются процессами формирования и рекомбинации экситонов не только при низких, но и при комнатной и более высоких температурах. Оптическое поглощение и люминесценция сильно возрастают в экситонной краевой области спектра иодида меди в отличие от полупровод-

ников с ковалентными связями Si, AsGa, GaN и т.д. Однако и в данном случае интенсивность экситонного свечения (несмотря на большую силу осциллятора) зачастую невелика из-за наличия большого числа кристаллических дефектов в материале. Это основная причина, ограничивающая применение галогенидов меди в коротковолновых источниках света. Поэтому вопрос изучения природы и процессов образования точечных и протяженных кристаллических дефектов в CuI актуален для увеличения интенсивности экситонного свечения при создании новых типов светодиодов и люминофоров.

Известно, что иодид меди становится ионным проводником при температурах выше 200°C, когда межузельные ионы меди Cu_i приобретают высокую подвижность в кубической кристаллической решетке и переносят электрический заряд. При комнатной температуре дырочная проводимость, как правило, преобладает над ионной, хотя все зависит опять же от числа и преобладающего типа кристаллических дефектов в материале. Так, наличие акцепторов — вакансий меди, с одной стороны, ведет к росту числа свободных дырок, но и облегчает диффузию межузельной меди. Избыток меди в кристаллической решетке, наоборот, уменьшает дырочную проводимость (или число вакансий V_{Cu}), но увеличивает количество подвижных межузельных атомов Cu_i (или ионную проводимость). Ранее в работах [5,7] мы наблюдали изменения формы вольт-амперных характеристик и величины сопротивления монокристаллов CuI при приложении постоянного электрического поля. Этот эффект наблюдался при комнатной температуре и был сильнее на предварительно отожженных кристаллах, у которых число дефектов кристаллической решетки было выше. Все это можно объяснить диффузией заряженных дефектов во внешнем электрическом поле, обуславливающей в свою очередь ионную проводимость. Но при такой диффузии должно происходить изменение не только электрических характеристик за счет перераспределения объемного заряда в кристалле, но и изменение оптических свойств материала, связанных с мигрирующими в поле дефектами. Таким образом, может иметь место электрохромный эффект влияния внешнего электрического поля на люминесценцию или

[¶] E-mail: gran@iptm.ru

оптическое поглощение материала, что важно для практического применения в плоских дисплеях, работающих по принципу электронных чернил.

В данной работе мы рассмотрим влияние внешнего электрического поля на краевое и примесное свечение кристаллов иодида меди, а также на спектры их оптического пропускания при комнатной и азотной температурах. Будет определена природа возникновения некоторых полос люминесценции и пропускания в CuI , а также возможность изменения его состава под действием электрического поля при различных температурах. Исследовано влияние воздействия поля с последующим „закаливанием“ на оптические свойства соединения. Цель работы — определение влияния диффузии собственных дефектов кристаллической решетки на электрохромные свойства кристаллических образцов CuI .

2. Эксперимент

В работе исследовались кристаллы иодида меди, полученные методом синтеза из расплава. Полученный из порошка расплав нагревался в вакууме до температуры 700°C и далее медленно охлаждался в течение трех часов, что позволяло полностью произойти фазовым превращениям ниже критической температуры существования каждой из устойчивых кристаллических фаз данного соединения [8]. Для измерения влияния электрических полей на поверхность образцов наносились металлические контакты из индия. Размер контактных площадок составлял 2×2 мм, а расстояние между ними — 3 мм. Электрическое сопротивление образцов всегда измерялось в темноте. Тип проводимости определялся при измерении термоэлектродвижущей силы (термоэдс), возникающей при нагревании одного из контактов. Сразу отметим, что при всех измерениях кристаллы имели дырочный тип проводимости, а вольт-амперные характеристики для индиевых контактов имели линейный вид. При этом электрическое сопротивление кристаллов было 500 кОм — для исходных образцов и возрастало под действием электрического поля при комнатной температуре, оставаясь неизменным при температуре жидкого азота. Далее к кристаллам CuI было приложено постоянное электрическое поле 15 В в течение различного времени при комнатной температуре 20°C (с последующим быстрым охлаждением до азотной температуры за 1 мин). Исходный и помещенные в поле образцы анализировались методами рентгеновской дифракции (кристаллическость и фазовый состав), оптического поглощения (зонная структура) и фотолюминесценции (дефектный состав) всегда при температуре 80 К для замораживания процессов диффузии кристаллических дефектов.

Эксперименты по фотолюминесценции (ФЛ) с мощной оптической накачкой были выполнены с использованием импульсного азотного лазера ЛГИ-503 с длиной волны излучения 337.1 нм, длительностью импульса 9 нс и выходной пиковой мощностью 1.5 кВт. Лазерный луч

фокусировался на образец в круглое пятно диаметром 0.3 мм, что позволяло достигать плотности мощности накачки до 500 кВт/см². Однако ввиду малой длительности импульса и частоты следования импульсов разогрева или разрушения образцов при этом не происходило. При измерении спектров люминесценции сигнал регистрировался из областей кристалла, расположенных около положительного (анода) и отрицательного (катода) контактов. Спектры ФЛ измерялись при температуре жидкого азота 80 К. Регистрация спектров люминесценции и поглощения осуществлялись двойным монохроматором МДР-6, фотоумножителем ФЭУ-79, сопряженным с усилителем „Unipan-237“ и компьютером. Спектры оптического пропускания измерялись с использованием излучения галогенной лампы мощностью 100 Вт, пропущенного через монохроматор МДР-12 и также сфокусированного на образец около анода и катода в пятно размером не более 0.5 мм. Температура при всех измерениях была азотной, а спектральное разрешение было не хуже 0.1 нм.

3. Результаты и обсуждение

Для установления однородного распределения носителей заряда (ионов и дырок) в объеме кристалла перед проведением каждого цикла измерений образец выдерживался более суток при комнатной температуре без приложения внешнего поля при закороченных контактах. Затем на образец подавалось постоянное электрическое напряжение 15 В и через определенные промежутки времени измерялся ток через образец (рис. 1). Ранее при использовании серебряных контактов [7] была зафиксирована их деградация за счет диффузии ионов серебра в объем кристалла CuI . Поэтому для измерений в постоянном поле используются индиевые контакты. В постоянном поле наблюдалось нелинейное уменьшение электропроводности со временем, причем

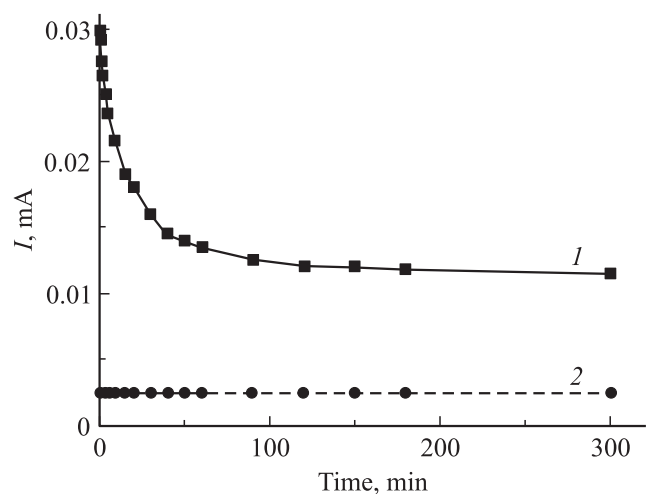


Рис. 1. Зависимость тока через кристалл иодида меди от времени при температуре $T = 300$ (1) и 80 К (2).

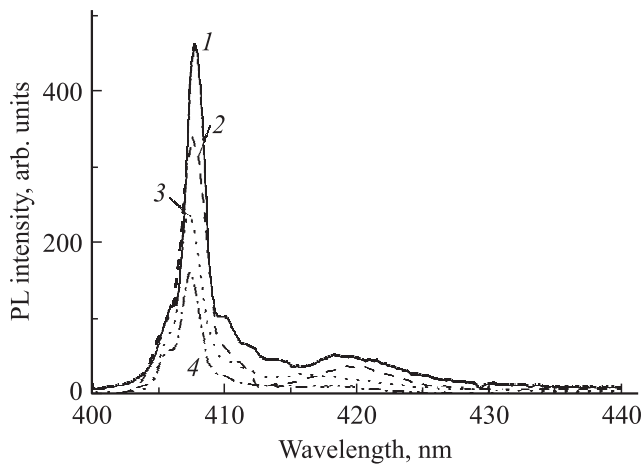


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристалла CuI, измеренные около катода до приложения поля (1) и после приложения поля в течение 10 (2), 30 (3) и 90 (4) мин. Температура измерений 80 К.

при комнатной температуре спад происходил довольно быстро (кривая 1), а при температуре жидкого азота изменения проводимости почти не наблюдалось (кривая 2). Для кристаллов CuI при $T = 300$ К в течение времени наблюдения 100 мин зарегистрировано уменьшение проводимости почти в 3 раза. Это происходит за счет уменьшения вклада ионной проводимости. Уменьшение электрического тока со временем в постоянном поле экспериментально зарегистрировано и подробно изучено для большого числа ионных полупроводников. Оно объясняется взаимной компенсацией дрейфового и диффузионного токов, а также возникновением областей объемного заряда вблизи блокирующих электродов. Заряды формируются подвижными при комнатной температуре кристаллическими дефектами, имеющими противоположный заряд. В то же время видно, что эти дефекты при температуре жидкого азота неподвижны во внешнем электрическом поле и величина тока через кристалл не изменяется по времени (рис. 1, кривая 2).

Таким образом, диффузия межузельных ионов меди в CuI в электрическом поле при комнатной температуре должна привести к уменьшению локальной концентрации меди около положительного контакта и к ее увеличению около отрицательного контакта. Изменение концентрации собственных дефектов вдоль образца может быть заморожено при температуре жидкого азота и должно менять оптические свойства материала около анода и катода различным образом. На рис. 2 приведены низкотемпературные спектры фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов CuI в прикатодной области после различного по времени (10, 30 и 90 мин) приложения внешнего электрического поля. Видно, что интенсивность пика ФЛ свободных экситонов с максимумом 407.6 нм уменьшается с увеличением времени воздействия поля. В то же время, характерное для связанных на акцепторе экситонов плечо в области спектра 411 нм [5] интен-

сивность ФЛ при этом уменьшается. Также убывает интенсивность широкого длинноволнового пика в области 420 нм, обусловленного рекомбинацией электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень [6,7]. Все это свидетельствует об уменьшении собственно дефектных акцепторов — V_{Cu} в прикатодной области под действием внешнего электрического поля. Дело в том, что диффузия межузельных атомов меди в эту область вызывает их рекомбинацию с имеющимися вакансиями меди и уменьшение интенсивности соответствующих им полос люминесценции с максимумами 411 и 420 нм (рис. 2). Свечение свободных экситонов также падает из-за возрастания числа заряженных межузельных дефектов в кристаллической решетке иодида меди.

В области положительного контакта (анода) происходит, наоборот, увеличение относительного вклада длинноволновых полос 411 и 420 нм в спектры фотолюминесценции кристаллов CuI, находящихся длительное время в электрическом поле (рис. 3). Ионная диффузия меди из этой области приводит к росту числа вакансий меди, что обуславливает длинноволновое смещение экситонных пиков. В данном случае смещение вызвано увеличением доли связанных на акцепторах экситонов по сравнению с долей свободных экситонов. Очевидно, что изменение типа преобладающих экситонов в прианодной области иодида меди должно приводить не только к длинноволновому сдвигу спектров свечения, но и к такому же смещению спектров пропускания.

На рис. 4 приведены спектры пропускания в прикатодной области кристалла иодида меди после различного по времени воздействия внешнего электрического поля. До приложения поля образец был практически прозрачным во всей видимой области спектра и имел край поглощения при 380 нм (кривая 1). Под действием поля в области катода прозрачность падала в диапазоне длин волн от 380 до 500 нм при неизменном положении

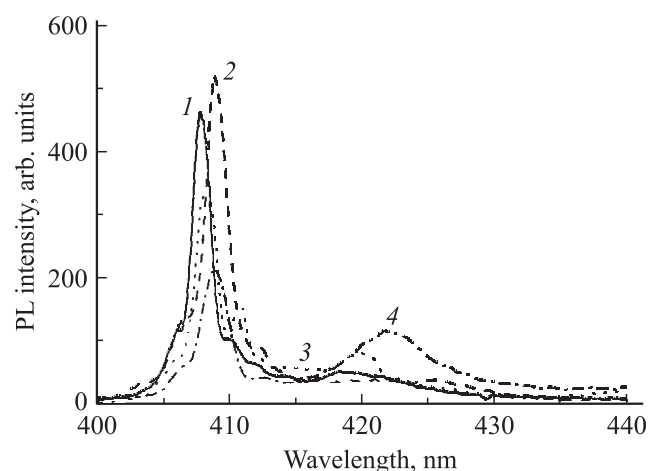


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции кристалла CuI, измеренные около анода до приложения поля (1) и после приложения поля в течение 10 (2), 30 (3) и 90 (4) мин. Температура измерений 80 К.

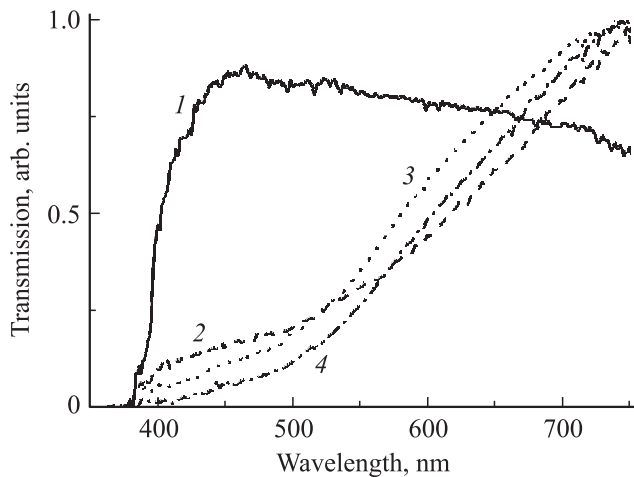


Рис. 4. Спектры пропускания кристалла CuI, измеренные около катода до приложения поля (1) и после приложения поля в течение 10 (2), 30 (3) и 90 (4) мин. Температура измерений 80 К.

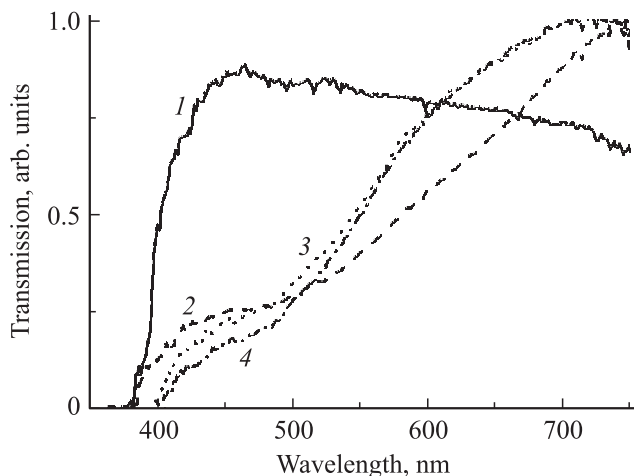


Рис. 5. Спектры пропускания кристалла CuI, измеренные около анода до приложения поля (1) и после приложения поля в течение 10 (2), 30 (3) и 90 (4) мин. Температура измерений 80 К.

края поглощения. Это можно связать с избытком меди в данной области кристалла за счет ионной диффузии межузельных дефектов Cu_i . Избыток меди в области катода ионных проводников данного типа может приводить к выделению фазы металлической меди при длительном прохождении тока через материал. Может возникнуть тонкая медная прослойка между металлом контакта и полупроводником. Под действием электрического поля в области анода (рис. 5) также происходит падение прозрачности кристаллов иодида меди. Но здесь можно наблюдать также длинноволновый сдвиг края поглощения CuI в область длин волн 400 нм для больших времен приложения поля 30 и 90 мин (кривые 3 и 4). Этот факт коррелирует с длинноволновым сдвигом экситонного максимума в спектрах фотолюминесценции анодной

области кристалла (рис. 3). Как мы отмечали выше, это происходит из-за возникновения вместо свободных экситонов — экситонов, связанных на акцепторных дефектах V_{Cu} . Таким образом, оптические спектры свидетельствуют о формировании возле анода области кристалла с локальным недостатком металла по сравнению со стехиометричным составом иодида меди. Логично предположить, что под действием внешнего электрического поля при комнатной температуре в материале идет не только эффективная диффузия уже имеющихся межузельных атомов меди, но и увеличивается вероятность перехода ионов меди из узла в междоузлия кубической кристаллической решетки. В результате общее число кристаллических дефектов в материале возрастает, но они имеют различную природу в анодной и катодной областях кристалла.

Дефекты разного типа, преобладающие в разных областях кристалла CuI, вызывают в свою очередь образование объемного заряда и смещение уровня Ферми относительно потолка валентной зоны, различное в направлении от одного контакта к другому. Таким образом, при приложении электрического поля в кристалле формируется $p-p^+$ -переход. В результате после снятия внешнего электрического поля на индиевых контактах возникает напряжение (электродвижущая сила) порядка десяти милливольт при понижении температуры образца (термоэдс) или при облучении светом (фотоэдс). Исследуя величину фотоэдс при облучении светом с различной длиной волны в области анода или катода, можно получить информацию о пространственном распределении фоточувствительных центров иодида меди по кристаллу. На рис. 6 видно, что в обоих случаях спектральные области фоточувствительности определяются зона-зонными переходами. Длинноволновый сдвиг этих переходов характерен для околоанодного облучения светом (рис. 6, кривая 2), что было замечено ранее и при исследовании спектров пропускания (рис. 5).

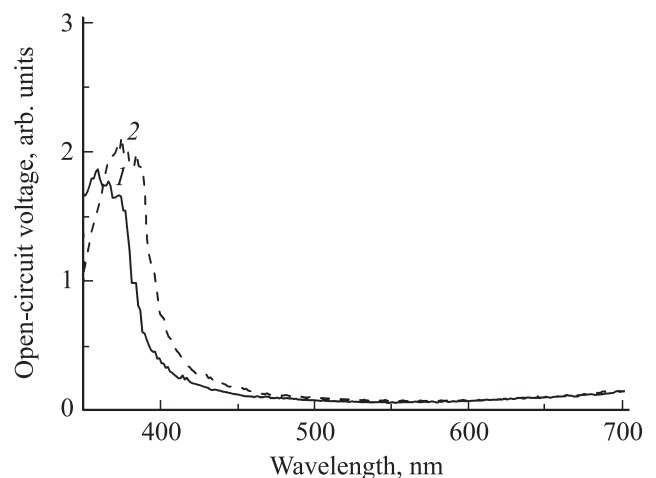


Рис. 6. Спектры фотоэдс кристалла CuI, измеренные около катода (1) и анода (2), после приложения поля в течение 90 мин. Температура измерений 80 К.

4. Заключение

Анализ электрического сопротивления, спектров пропускания, фотолюминесценции и фотоэдс кристаллов иодида меди, полученных из расплава и помещенных во внешнее электрическое поле, позволяет сделать выводы о механизмах изменения их электрических и оптических свойств в области положительного или отрицательного металлического контакта. Показано, что в процессе воздействия электрического поля на кристаллы CuI в околоанодной области происходит образование избыточных вакансий меди и уход межузельных атомов меди в околокатодную область (ионная проводимость) даже при комнатной температуре. В результате уменьшается проводимость и прозрачность кристаллов в несколько раз (электрохромный эффект). Характерные времена модификации этих параметров составляют около 10 мин для напряженности электрического поля около 5 В/мм. Эти времена увеличиваются почти на 2 порядка величины при понижении температуры образца до температуры жидкого азота. Это связано с более длительным механизмом диффузии межузельных ионов меди по кристаллу иодида меди. Поэтому создание квазистационарных датчиков температуры на основе ионных полупроводников типа CuI является одним из перспективных направлений. Регистрируемые ими изменения электрических или оптических свойств за одинаковый промежуток воздействия постоянного электрического поля будут зависеть от температуры окружающей среды.

По своим физическим свойствам поликристаллическая пленка CuI может быть аналогом „электронной бумаги“, получаемой на основе органических ионных электролитов. Ее прозрачность будет зависеть от приложенного электрического поля, а время переключения определяется потенциальными барьерами для выхода ионов меди из узла и для диффузии межузельной меди в кристаллической решетке. При приложении поля процессы диффузии меди играют определяющую роль не только в изменении проводимости кристаллов CuI, но и в уменьшении их прозрачности и яркости экситонного свечения. Прозрачность кристаллов в случае генерации и диффузии межузельных атомов меди уменьшается как из-за сдвига экситонного поглощения в области анода, так и из-за эффективного поглощения возникающими собственными дефектами различного типа (Cu_i или V_{Cu}). Эти же дефекты обуславливают изменения в спектрах свечения околокатодных и околоанодных областей при ультрафиолетовом возбуждении (рис. 2 и 3).

Список литературы

- [1] I. Tanaka, M. Nakayama. J. Appl. Phys., **92**, 3511 (2002).
- [2] B. Bounhafs, Y. Heirache, W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier. Phys. Lett. A, **240**, 257 (1998).
- [3] A. Yanase, Y. Segawa. Surf. Sci., **367**, L1 (1996).
- [4] C. Schwab, A. Goltzene. Prog. Cryst. Growth Charact., **5**, 233 (1982).

- [5] А.Н. Грузинцев, В.Н. Загороднев. ФТП, **46**, 158 (2012).
- [6] А.Н. Грузинцев, В.Н. Загороднев. ФТП, **54**, 110 (2012).
- [7] А.Н. Грузинцев, В.Н. Загороднев. ФТП, **46**, 38 (2012).
- [8] S. Kondo, H. Ohsawa, H. Asada, T. Saito. J. Appl. Phys., **107**, 103 526 (2010).

Редактор Л.В. Беляков

Modification of the optical properties of the CuI crystals under the electrical field

A.N. Gruzintsev, W.N. Zagorodnev

Institute of Microelectronics Technology Problems,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

Abstract The influence of the constant electrical field on the copper iodide crystals electrical resistance, transmission and luminescence in the visible and violet spectrum region is investigated. It was shown, that the conductance, transmission and edge luminescence of the crystals is decreased under electrical field at room temperature with the time constant 10 minutes. The reversibility of these processes, related with the generation and diffusion of the donor and acceptor native defects (Cu_i and V_{Cu}) in the CuI crystal lattice, is determined.