

А. АИДЛА, Я. КИРС

ДЫРОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА КАДМИЯ С КРАЕВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Исследована релаксация фотопроводимости, зеленого краевого излучения и светосуммы оптической вспышки, а также зависимость этих явлений от интенсивности возбуждающего света. Показано, что захват дырок дырочными центрами захвата обуславливает длительное затухание фотопроводимости и ее медленный рост при слабом возбуждении. Оптическое высвобождение дырок и их последующий переход на центры рекомбинации приводят к излучению (оптическая вспышка) и к ИК тушению фотопроводимости, а их термическое высвобождение играет, по-видимому, роль в явлениях температурного тушения.

Введение

В фотопроводимости кристаллов важное место занимают процессы захвата носителей тока, оказывающие влияние на инерционность и чувствительность фотопроводника. Наиболее подробно в CdS исследованы уровни захвата для основных носителей тока — электронов. Сравнительно детально изучены также центры медленной и быстрой рекомбинации (так наз. r - и s -центры) [1-3]. Значительно меньше внимания уделялось дырочным центрам захвата.

В [4] мы связали оптическую вспышку краевого излучения и инфракрасное (ИК) тушение фотопроводимости с освобождением дырок с центров чувствительности. Последние могут быть либо центрами рекомбинаций с малым сечением захвата для электронов, либо дырочными центрами захвата. Результаты исследования релаксационных процессов, проведенного в данной работе, показывают, что часть дырок остается захваченной в течение длительного времени после прекращения возбуждения. Это говорит о том, что упомянутые центры чувствительности имеют очень маленькое сечение захвата для электронов и могут рассматриваться как дырочные центры захвата.

Так как в данной работе исследуются относительно медленные релаксационные процессы, то центры рекомбинации в наших кристаллах (включая центры краевого излучения) мы будем рассматривать как центры «быстрой рекомбинации». При изучении кратковременных процессов следует, однако, различать среди них центры быстрой и центры медленной рекомбинации. Последние, как известно, увеличивают фоточувствительность кристаллов и являются тем самым центрами чувствительности. Принято считать, что к ним относятся и центры зеленого краевого излучения [5].

Методика и экспериментальные результаты

Люминесцентные и фотоэлектрические свойства исследованных кристаллов сульфида кадмия и методика их исследования подробно описаны в [4]. Вкратце отметим, что исследованные монокристаллы CdS при температуре 77° К обладают преимущественно зеленым краевым излучением. В предварительно возбужденных кристаллах под действием ИК света ($\lambda \geq 700$ нм) наблюдается вспышка зеленого излучения, которая сопровождается тушением фотопроводимости.

В данной работе исследованы релаксационные процессы при температуре 77° К. Обозначение кристаллов здесь то же, что и в работе [4].

Зеленое краевое излучение названных монокристаллов значительно менее инерционно, чем их фотопроводимость. На рис. 1 для примера приведены кривые затухания краевого излучения (кривая 1) и фотопроводимости (кривая 2) кристалла 233 при максимальной использованной нами интенсивности возбуждающего света. Запасенная световая сумма вспышки затухает, однако, медленно (кривая 3), и ее временной ход в основном повторяет затухание фотопроводимости. Интересно отметить, что у кристаллов, величина светосуммы оптической вспышки которых относительно мала (например, 209), релаксация фотопроводимости более быстрая, чем у кристаллов с большой светосуммой (233 и 92). Кривые затухания светосуммы вспышки снимались путем повторного измерения ее через определенное время после прекращения возбуждения.

Время установления стационарной фотопроводимости зависит от интенсивности возбуждающего света. Оно увеличивается с уменьшением интенсивности возбуждения. В случае очень низких интенсивностей возбуждения стационарная фотопроводимость может устанавливаться лишь через несколько часов.

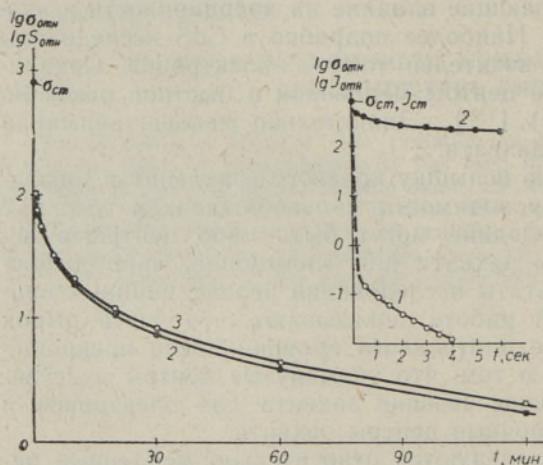


Рис. 1. Затухание зеленого краевого излучения (1), фотопроводимости (2) и световой суммы оптической вспышки (3) при 77° К для кристалла 233.

$J_{ст}$, $\sigma_{ст}$ — стационарные значения краевого излучения и фотопроводимости соответственно.

вспышки увеличивается с увеличением длительного компонента затухания фотопроводимости.

При низких интенсивностях возбуждающего света величина длительного компонента затухания фотопроводимости увеличивается с увеличением интенсивности возбуждения. Длительным компонентом затухания фотопроводимости мы называем неравновесную проводимость после 15 сек с момента выключения возбуждения. Начиная с определенной интенсивности возбуждения величина этого компонента насыщается и при дальнейшем увеличении интенсивности возбуждающего света растет только быстрый компонент фотопроводимости. Величина светосуммы

При слабом возбуждении медленный рост фотопроводимости (кривая I рис. 2) сопровождается ростом длительного компонента затухания (кривые 1'—5'). Для наглядности кривые затухания смещены здесь по оси времени так, что их начальные точки, которые должны были бы совпадать с точками 1—5, располагаются на одной вертикали ($t = 4$ мин). С ростом фотопроводимости медленно растет и светосумма вспышки (кривая II рис. 2). При повторном возбуждении (после затухания в течение некоторого времени) время установления стационарной фотопроводимости всегда короче.

Зависимость фотопроводимости, зеленого краевого излучения и светосуммы оптической вспышки от интенсивности возбуждающего света изображена на рис. 3. Фотопроводимость (кривые 1а, 1б) и зеленое краевое излучение (кривые 2а, 2б) изменяются пропорционально интенсивности возбуждающего света в степени α , причем α имеет значения, близкие соответственно к 1,0 и 1,5 при низких и к 0,5 и 1,0 при более высоких интенсивностях возбуждения. Величина светосуммы оптической вспышки (кривая 3а) вначале растет с увеличением интенсивности возбуждения. Около точки излома люкс-амперной характеристики она стремится к насыщению.

Исследование влияния ИК света на процессы релаксации показало, что под действием ИК света процессы установления стационарной фотопроводимости и затухания ускоряются (рис. 4). В этих опытах величина стационарной фотопроводимости кристаллов поддержива-

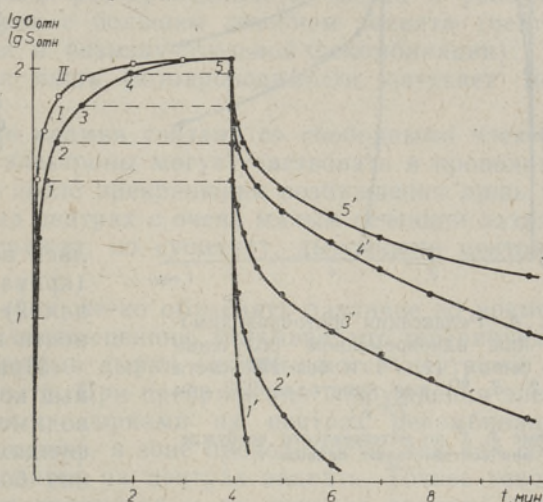


Рис. 2. Нарастание фотопроводимости $\sigma_{\text{отн}}$ (I) и светосуммы оптической вспышки $S_{\text{отн}}$ (II) при слабом возбуждении при 77°K :

1' — 5' — кривые затухания фотопроводимости после возбуждения до точек 1—5 соответственно (кривые смещены по оси t на отрезки, обозначенные пунктиром).

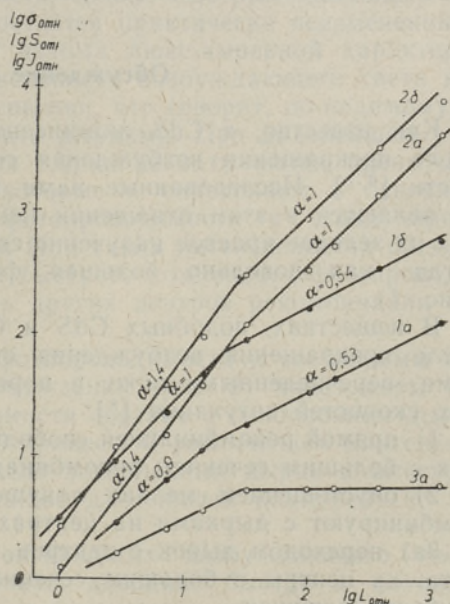


Рис. 3. Зависимость фотопроводимости $\sigma_{\text{отн}}$ (1а, б), зеленого краевого излучения $I_{\text{отн}}$ (2а, б) и светосуммы оптической вспышки $S_{\text{отн}}$ (3а) от интенсивности возбуждающего света ($L_{\text{отн}}$) при 77°K для кристаллов 233 — 1а, 2а, 3а и 209 — 1б, 2б.

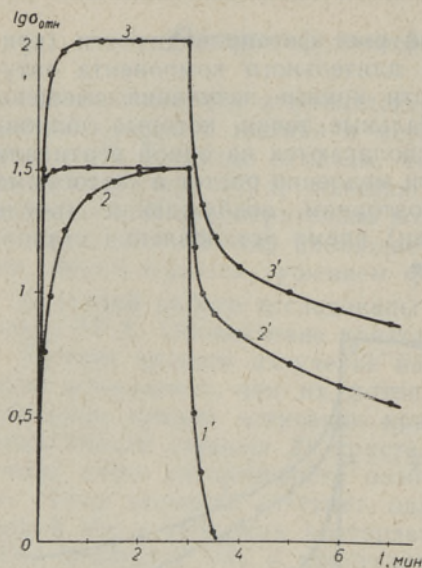


Рис. 4. Релаксация фотопроводимости при одновременном облучении ИК светом (1, 1') и без ИК света (2, 2'; 3, 3') для кристалла 233 при 77° К:

Кривые 3, 3' по интенсивности возбуждения соответствуют кривым 1, 1'.

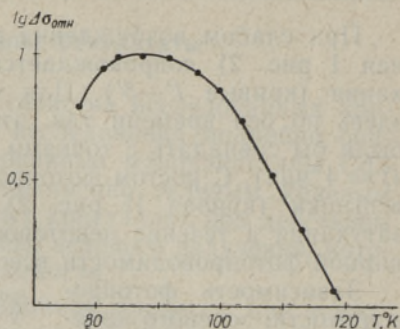


Рис. 5. Зависимость ИК тушения фотопроводимости ($\Delta\sigma = \sigma - \sigma_{\text{пн}}$) от температуры для кристалла 233.

лась постоянной как с ИК светом (кривая 1), так и без него (кривая 2) путем изменения интенсивности возбуждения.

При температуре 77° К длительный компонент затухания фотопроводимости в случае возбуждения в фундаментальной полосе поглощения больше, чем в примесной полосе, при равных начальных значениях

стационарной фотопроводимости.

При измерении температурной зависимости ИК тушения фотопроводимости фототок при разных температурах поддерживался постоянным путем изменения интенсивности возбуждения. Предпочтение такой методике было отдано в связи с тем, что ИК тушение зависит от величины фотопроводимости. Полученные результаты приведены на рис. 5.

Обсуждение результатов

Как известно, в CdS люминесцентное излучение обычно затухает после прекращения возбуждения гораздо быстрее, чем фотопроводимость [6, 7]. Исследованные нами кристаллы с краевым излучением не являются в этом отношении исключением. При низких температурах их зеленое краевое излучение спадает в течение нескольких секунд, тогда как довольно большая фотопроводимость затухает часами (рис. 1).

В веществах, подобных CdS и CdSe, затухание фотопроводимости после прекращения возбуждения определяется несколькими процессами, перечисленными ниже в порядке уменьшения характерных для них скоростей затухания [8]:

1) прямой рекомбинацией свободных электронов с дырками на центрах с большим сечением рекомбинации;

2) опустошением мелких ловушек; освобождаемые электроны рекомбинируют с дырками на центрах с большим сечением захвата;

3а) переходом дырок с центров, обладающих малым сечением захвата, на центры с большим сечением захвата или 3б) опустошением глубоких ловушек.

Сравнение кривых затухания фотопроводимости, люминесценции и величины светосуммы вспышки (рис. 1) показывает, что:

а) послесвечение наших кристаллов кратковременное; оно связано главным образом с рекомбинацией электронов с дырками, локализованными на центрах с большим сечением захвата (центры зеленого краевого излучения); слабое более длительное послесвечение связано, по-видимому, с переходом дырок с центров захвата на центры свечения;

б) начальный быстрый спад фотопроводимости связан с рекомбинацией электронов на центрах с большим сечением захвата (центры зеленого краевого излучения и безызлучательной рекомбинации);

в) сравнительно большая часть фотопроводимости затухает медленно.

Проводимость в сульфиде кадмия связана со свободными электронами [9]. Вполне ясно, что электроны могут участвовать в проводимости столь длительное время после прекращения возбуждения лишь потому, что дырки находятся на центрах с очень малым сечением захвата электронов. Такие центры служат, по существу, дырочными центрами захвата.

Исходя из этой точки зрения, легко объяснить различие во времени спада фотопроводимости и люминесценции, учитывая, что генерируемые возбуждающим светом свободные дырки захватываются центрами рекомбинации и центрами захвата. При прекращении возбуждения электроны быстро рекомбинируют с дырками на центрах рекомбинации. Часть электронов остается, однако, в зоне проводимости, так как соответствующие им дырки находятся на центрах захвата. Точнее говоря, число электронов в зоне проводимости и на центрах захвата равно числу захваченных дырок. Освобождением дырок с центров захвата и их переходом на центры рекомбинации обусловлено дальнейшее уменьшение проводимости, т. е. длительный компонент затухания фотопроводимости.

При повышении интенсивности возбуждающего света увеличивается, начиная с определенной интенсивности, только быстрый компонент затухания, а длительный компонент остается практически неизменным. Это соответствует примерно точке излома люкс-амперной характеристики (рис. 3). При этой же интенсивности возбуждающего света насыщается светосумма оптической вспышки, что говорит, по-видимому, о насыщении дырочных центров захвата дырками. При дальнейшем увеличении интенсивности возбуждения дырки захватываются преимущественно центрами рекомбинации, которые и определяют в основном затухание быстрого компонента фотопроводимости и стационарное время жизни свободных электронов. При таких интенсивностях следует ожидать параллельную релаксацию быстрого компонента фотопроводимости и люминесценции (если роль других центров рекомбинации незначительна).

Сравнение кривых нарастания фотопроводимости и светосуммы оптической вспышки при слабом возбуждении (рис. 2) показывает, что медленное нарастание фотопроводимости связано с накоплением дырок на центрах захвата. Это медленный процесс. С увеличением длительности возбуждения увеличивается число захваченных дырок и вместе с тем растет фотопроводимость, а также длительный компонент ее затухания.

При достаточно высоких интенсивностях возбуждающего света центры захвата заполняются дырками довольно быстро и фотопроводимость тоже растет быстро до стационарного значения. Если кри-

сталл возбуждать повторно после затухания в течение некоторого времени, то фотопроводимость будет нарастать сравнительно быстро, так как дырочные центры захвата уже частично заполнены. Исключение влияния дырочных центров захвата облучением кристалла ИК светом должно ускорить релаксацию фотопроводимости. Это и наблюдается в опыте (рис. 4).

При сравнении релаксации фотопроводимости в фундаментальной и примесной полосах поглощения надо иметь в виду следующее:

1. Свет в фундаментальной области генерирует свободные электроны и дырки, в то время как в примесной области свободные дырки могут не создаваться или их генерация может иметь меньший удельный вес.

2. Свет в примесной области сам может тушить фотопроводимость. В результате картина будет похожа на ту, которая наблюдается при одновременном действии возбуждающего и тушащего света. В обоих случаях релаксация будет болеестрой, чем при возбуждении в области фундаментального поглощения.

Температурная зависимость ИК тушения (рис. 5) фотопроводимости получена нами в условиях, когда концентрация электронов в зоне проводимости поддерживалась постоянной. Она характеризует, таким образом, зависимость концентрации дырок на центрах, ответственных за ИК тушение (т. е. на дырочных центрах захвата), от температуры.

Как следует из нашей предыдущей работы [4], в случае исследованных здесь кристаллов в одной и той же температурной области происходит освобождение дырок как с центров излучения, так и с дырочных центров захвата. В обоих случаях энергетическая глубина центров приблизительно одинакова и поэтому роль обоих процессов в явлениях температурного тушения трудно выяснить. Можно думать, что при высоких интенсивностях возбуждения температурное тушение фотопроводимости должно быть связано главным образом с освобождением дырок с центров свечения, а при малых интенсивностях возбуждения — с центром захвата.

Отдельно хотелось бы остановиться на вопросе о причинах различия кривых термостимулированной проводимости (ТСП) и термовысвечивания (ТВС) [10]. В этой работе было найдено, что низкотемпературный максимум ТСП сдвинут в низкотемпературную сторону по отношению к максимуму ТВС, хотя по теоретическим соображениям следовало бы ожидать обратного. Такое различие можно объяснить, если связать ТВС с освобождением дырок, а ТСП с освобождением электронов с центров захвата.

В заключение можно сказать, что захват дырок на дырочных центрах захвата играет важную роль в медленных процессах релаксации, температурном тушении и ИК тушении фотопроводимости сульфида кадмия. В данной работе, а также в [4] это продемонстрировано на примере кристаллов CdS с краевым излучением. Медленные процессы релаксации и явления тушения наблюдаются также в кристаллах с оранжевой и красной полосами излучения. Естественно, что в случае этих кристаллов дырочные центры захвата могут играть существенную роль в упомянутых явлениях. С дырочными центрами захвата связан, по всей вероятности, так называемый «эффект накопления», т. е. эффект замораживания неравновесной проводимости [11, 12]. В сущности он наблюдался и на наших кристаллах (длительный компонент затухания).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К., ФТТ, 7, № 6, 1717 (1965).
2. Lashkarev V. E., Salkov E. A., Sheinkman M. K., Proc. Internat. Conf. Semicond. Phys., Paris, 1964, Dunod, Paris, 1964, p. 973.
3. Lashkarev V. E., Sheinkman M. K., Phys. stat. sol., 11, No. 1, 429 (1965).
4. Айдла А., Кирс Я., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, № 4, 406 (1968).
5. Spear W. E., Bradberry G. W., Phys. stat. sol., 8, No. 3, 649 (1965).
6. Lambe J. J., Phys. Rev., 98, No. 4, 985 (1955).
7. Lambe J. J., Klick C. C., Phys. Rev., 98, No. 4, 909 (1955).
8. Бьюб Р., Фотопроводимость твердых тел, М., 1962, с. 345.
9. Рывкин С. М., Фотоэлектрические явления в полупроводниках, М., 1963, с. 282.
10. Айдла А., Кирс Я., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 3, 354 (1966).
11. Kulr B. A., Gale K. A., Schulze R. G., Phys. Rev., 140, No. 1A, 252 (1965).
12. Kulr B. A., J. Appl. Phys., 36, No. 2, 553 (1965).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
20/XI 1968

A. AIDLA, J. KIRS

AUKPROTSESSID ÄAREKIIRGUSEGA CdS KRISTALLIDES

Uuriti fotojuhtivuse, rohelise äärekiirguse ja optilise sähvatususe valgussumma relaksiooni ning nende nähtuste sõltuvust ergutava valguse intensiivsusest. Näidatakse, et aukude haardumisega on seotud fotojuhtivuse pikaajaline kustumine ja aeglane kasv ergutava valguse nõrga intensiivsuse korral. Aukude optilise vabastamise ja nende üleminekuga rekombinatsioonitsentritele kaasneb luminescents (optiline sähvatus) ja fotojuhtivuse kustutamine infrapunase kiirgusega, nende termiline vabastamine aga mängib nähtavasti osa temperatuurilise kustutamise nähtustes.

A. AIDLA, J. KIRS

HOLE PROCESSES IN CADMIUM SULPHIDE CRYSTALS WITH
EDGE EMISSION

The growth and decay curves of photoconductivity, green edge emission and light sum of stimulation, and the dependence of these phenomena on the excitation intensity have been investigated. It is shown that the slow decay of photoconductivity and its slow growth at low-excitation intensities is due to the trapping process of holes. The transfer of holes from traps to recombination centres by infrared radiation stimulates luminescence and quenches photoconductivity. The thermal release of trapped holes apparently plays a part in the thermal quenching phenomena.