

УДК 535.37:548.736

PACS 61.46.+w , 72.20.-i, 73.22.-f ,78.60.Mq

ВПЛИВ КОНТАКТІВ НА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЧИСТИХ І З ДОМІШКОЮ МІДІ КРИСТАЛІВ CdJ₂

В. Антонюк¹, Н. Стецик¹, М. Рудка²

¹ Львівський національний університет
імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8,
79005 Львів, Україна
e-mail: stetsyck_natali@ukr.net

² Національний університет "Львівська політехніка",
вул. Ст. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Досліджено електричні, фотоелектричні, оптико-люмінесцентні властивості чистих та активованих міддю кристалів йодистого кадмію, на які нанесено омічні срібні контакти. Збудження люмінесценції та фотопровідності кристалів йодистого кадмію поблизу контактної ділянки супроводжується зростанням інтенсивності швидкої люмінесценції та зменшенням фосфоресценції, а також стимулює інтенсивність процесів переносу заряду фотогенераційними носіями за рахунок дрейфу однієї з компонент генетичних електрон-діркових пар на бар'єрну область, збіднену основними носіями заряду.

Ключові слова: йодистий кадмій, спектр фотопровідності, спектр збудження люмінесценції, спектр фотолюмінесценції, перенесення заряду, омічні контакти, бар'єр Шоттки, домішки міді.

ВСТУП

Кристали CdJ₂ належать до класу шаруватих низькорозмірних матеріалів типу A^{II}B^{VII}₂, займають проміжне положення між добре вивченими діелектриками A^IB^{VII} і напівпровідниками A^{II}B^{VI}, є ефективними люмінофорами та фотопровідниками з асимбатною залежністю фотопровідності та фотолюмінесценції. Кристалічна ґратка їх будується шляхом паралельної упаковки пакетів-сендвічів типу J-Cd-J, всередині яких діють сильні ковалентно-іонні зв'язки, а між структурними шарами - слабкі сили Ван-дер-Ваальса. Такі кристали є перспективними матеріалами для потреб сучасної фізики, зокрема в галузі нанотехнологій.

На сьогодні доволі добре вивчені оптичні та люмінесцентні властивості таких шаруватих матриць і дуже мало інформації є стосовно їх електричних, і зокрема фотоелектричних характеристик. Серед причин цього: велика ширина забороненої зони цих матеріалів (близько 3,2 еВ при кімнатній температурі), дуже низька концентрація основних носіїв заряду [1], а також проблема омичності контактів, котрі використовуються для вимірювань. А тому при дослідженні фотопровідності (ФП) кристалів йодистого кадмію, як і інших галогідних сполук кадмію (ГСК), виявлення ролі контактів у системі метал - кристал - метал має надзвичайно важливе значення.

При вимірюваннях спектрів пропускання (поглинання) в електричному полі та спектрів фотопровідності кристалів CdJ₂ авторами [2] встановлено факт ідентичності цих спектрів незалежно від способу нанесення срібних контактів (напиленням чи нанесенням срібної пасти). Відомо також [3,4], що на контакті метал - напівпровідник можливе утворення потенціального бар'єру з викривленням зон при вирівнюванні положень рівнів Фермі. Тому для побудови схеми контакту Ag - CdJ₂ - Ag в першу чергу потрібна інформація про тип провідності напівпровідника. У роботі [5] встановлено, що при 10 К і 80 К кристали CdJ₂ володіють n-типом провідності, а при 300 К автор допускає можливість переходу до р-типу провідності.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі досліджувались монокристали CdJ₂, вирощені методом Бріджмена - Стокбаргера із сировини, яка була попередньо очищена зонною плавкою. Практично ідеальні плоскопаралельні зразки вирізалися розміром 10 x 10 x 0,2 мм³. Електричні контакти наносилися двома способами: напиленням срібла чи срібною пастою типу К-13 б з питомим опором 5·10⁻⁴ Ом·см (ОСТ 4ГО 054.045 2303). Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) показало [2], що такі контакти в широкому інтервалі напруженостей електричного поля (від 0 до 103 В/см) є омичними. Для порівняння здійснено вимірювання із застосуванням блокуючих електродів.

На комплексній вакуумній установці проведено оптико-люмінесцентні та фотоелектричні дослідження чистих та активованих міддю кристалів йодистого кадмію в температурному діапазоні (77 – 350) К та спектральній області (200 – 2000) нм. Досліджувались та порівнювались результати вимірювань зразків без контактів, зразків із контактами із срібної пасти, а також зразків, на яких були блокуючі електроди. Крім цього, в експериментах область контакту в одних випадках була неосвітленою, а в інших - освітленою.

ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведені дослідження фотоелектрорушійної сили конденсаторним методом [7] свідчать про те, що при температурах вище 220 К кристали йодистого кадмію без спеціальної активації володіють р- типом провідності. В подальшому для розрахунків використовувались експериментальні дані про роботу виходу срібла $A_m = 4,42$ еВ [7] та поріг зовнішнього фотоэффекту кристалів CdJ₂, визначений із вимірювань фотоелектронної емісії [8], що складає (6,5 – 7,5) еВ. Враховуючи, що у випадку р-типу провідності рівень Фермі E_F розміщений у нижній частині половини забороненої зони кристалу йодистого кадмію (E_g при кімнатній температурі для CdJ₂

складає 3,2 еВ [9]), отримуємо, що $A_M < A_{np}$. В цьому випадку схема контактів системи Ag - CdJ₂ матиме вигляд, зображений на рис. 1.

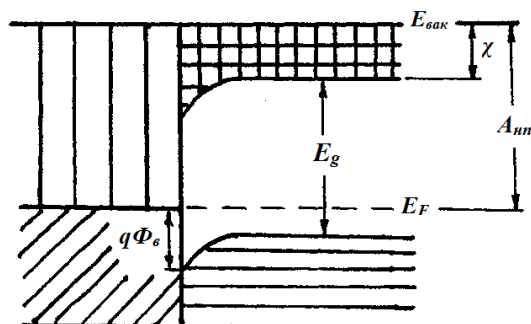


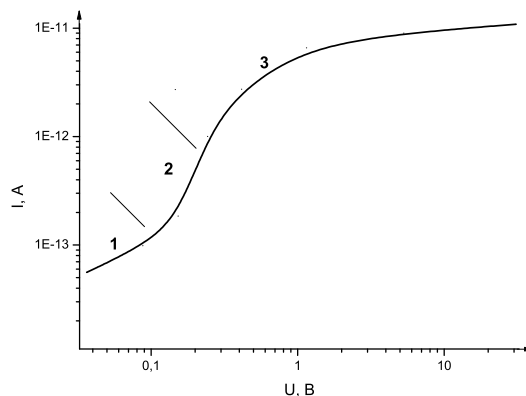
Рис. 1: Схема контакту Ag - CdJ₂.

Для визначення висоти бар'єру Шоттки на контакті Ag - CdJ₂ використовувалась методика вимірювання залежності фотоструму від енергії падаючих квантів в області емісії носіїв, збуджених світлом із металу в напівпровідник [10]. Значення висоти бар'єру $E = q \cdot \Phi_v = 1,9$ еВ від рівня Фермі E_F . Враховуючи теоретичні розрахунки енергетичних зон кристалів CdJ₂ [11], знаходимо, що положення рівня Фермі, відраховане від стелі валентної зони, складає $E_F = 1,28$ еВ, а величина згину зон $E_0 = 0,62$ еВ. (Енергія електронного споріднення CdJ₂ складає $E = 3,3$ еВ, а робота виходу $A_{np} = 5,22$ еВ).

Вольт-амперна характеристика (ВАХ) (рис. 2) системи Ag - CdJ₂ - Ag, побудована у напівлогарифмічному масштабі, є симетричною і складається, в основному, з трьох ділянок. Початкова ділянка 1 (до різниці потенціалів порядку 0,1 В) зумовлена тунельним струмом [7]. Для напруг зміщення, більших від $3kT/e$, густина струму пропорційна $\exp(eV/nkT)$ (ділянка 2), де n – коефіцієнт неідеальності, який в нашому випадку складає величину $n = 7,2$. Відмінність від одиниці значення n свідчить про значний внесок рекомбінаційних процесів у з'єдненій носіями області контакту, що характерно для випадку контактів із високими бар'єрами та малими часами життя носіїв заряду.

Оскільки висота бар'єру практично не залежить від прикладеної напруги, подальше відхилення ВАХ від лінійної при великих напругах зміщення (ділянка 3) зумовлене, найімовірніше, спадом частини напруги на послідовно включеному опорі R_s , зумовленому нейтральністю кристалу між з'єдненою областю та омичним контактом. Густина струму при цьому пропорційна $\exp[e(V - IR_s)/nkT]$. Таким чином, в кристалах CdJ₂, що знаходиться в контакті з шаром металу Ag, утворюється потенціальна $m-s$ структура типу бар'єру Шоттки, причому енергетичні зони в області контакту зігнуті вниз.

Результати дослідження положення краю фундаментального поглинання кристалів CdJ₂ в електричному полі при використанні ізолюючих (випадок 1) та омичних (випадок 2) контактів із срібла подано у [6]. В першому випадку, незалежно від полярності прикладеної напруги (відносно освітленого електроду), спостерігається зсув краю фундаментального поглинання в довгохвильову область спектра, тобто

Рис. 2: Вольт-амперна характеристика кристалу CdJ_2 при $T = 295 \text{ K}$

має місце ефект Франца - Келдиша. У другому випадку положення краю фундаментального поглинання кристалів CdJ_2 залежить від напрямку прикладеного електричного поля, що вказує на сумарний прояв ефекту Франца - Келдиша та контактних явищ, пов'язаних з існуванням бар'єру Шотткі. Контактні явища відповідають за зміщення краю фундаментального поглинання кристалів CdJ_2 на $E = 20 \text{ meV}$ при 290 K і 23 meV при 80 K в довгохвильову область спектра при від'ємній полярності та в короткохвильову сторону при додатній полярності прикладеної до кристалу напруги [6, 15].

Електричне поле збіднює чи збагачує приповерхневий шар кристалу електронами, при цьому змінюється область просторового заряду, а значить, суттєво зменшується чи збільшується концентрація поверхневих електронних станів. Тому можна вважати, що залежність положення краю фундаментального поглинання (при наявності омичних контактів) від полярності прикладеної зовнішньої напруги пов'язана з величиною діелектричної щільності в області просторового заряду.

Як відомо [12, 14], домішка міді в кристалах йодистого кадмію відіграє особливу роль. При невеликих концентраціях активатора (до 1 мол. %) мідь суттєво збільшує інтенсивність як фотопровідності, так і фотолюмінесценції CdJ_2 . Цей факт дозволяє використати активовані міддю кристали йодистого кадмію для детальнішого і точнішого вивчення впливу контактів на рекомбінаційні процеси в них.

На рис. 3 показано вплив освітленості контактів зі срібла на спектри фотопровідності (ФП), спектри збудження люмінесценції (СЗЛ) та спектри фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів CdJ_2 чистих і з домішкою міді. Встановлено, що освітлення зразків CdJ_2 в області контакту веде до зменшення інтенсивності та до деякого зміщення спектрів ФЛ в короткохвильову область спектра, а також до збільшення (до двох порядків величини) ФП по відношенню до спектрів ФЛ і ФП зразків з неосвітленими контактами.

Оскільки використання ізолюючих контактів не веде до гасіння інтенсивності ФЛ, то, виходячи з існуючих уявлень про процеси, що протікають на межі метал - напівпровідник, можна вважати, що у гасінні ФЛ та рості інтенсивності ФП визначальним фактором є вплив енергетичних бар'єрів в області контакту. При фото-

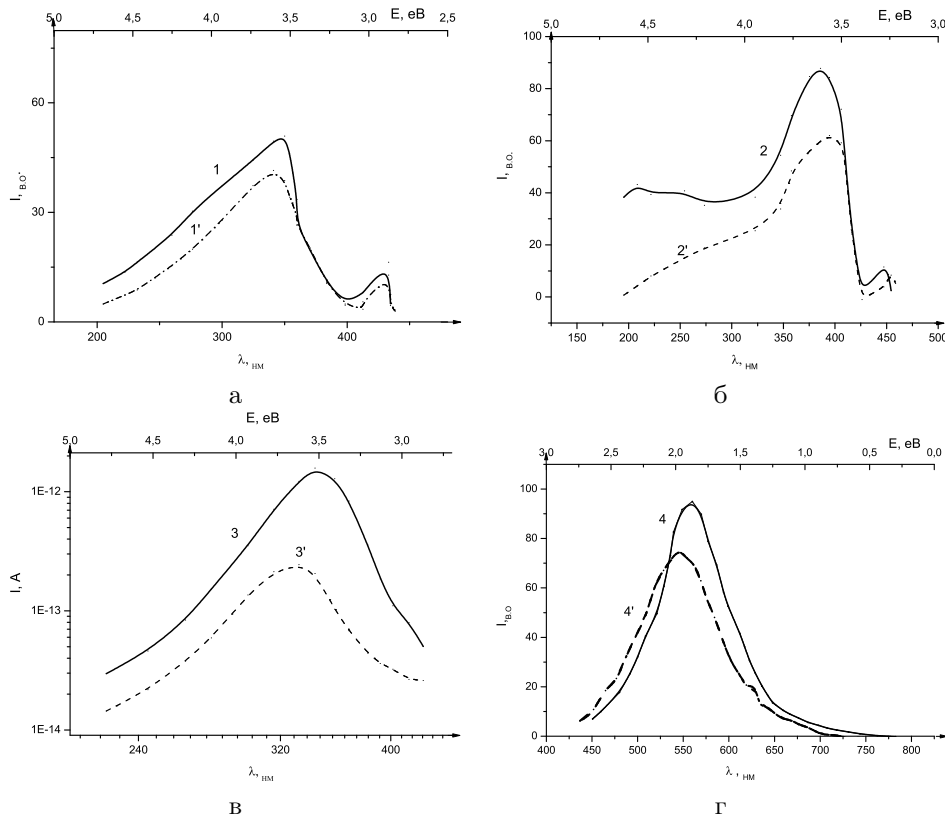


Рис. 3: Спектри збудження фотолюмінесценції (1,1',2,2'), спектри ФП (3,3') та ФЛ (4,4') чистих кристалів CdJ_2 (1,1') та кристалів $\text{CdJ}_2:\text{Cu}$ (2,2',3,3',4,4') із срібними контактами: 1,2,3 - область контакту неосвітлена; 1',2',3' - область контакту освітлена.

збудженні кристалів CdI_2 без освітлення контактів рекомбінація в таких бар'єрах практично відсутня внаслідок збіднення області просторового заряду основними носіями. При освітленні бар'єру різко збільшується концентрація іонізованих світлом центрів свічення. В таких умовах електрони із валентної зони переводяться на рівні цих центрів, а дірки переводяться полем до поверхні кристалу та рекомбінують там без випромінювання. Це і зумовлює гасіння величини ФЛ та зростання фотоструму в приконтактній ділянці зразка.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження свідчать про те, що освітленість приконтактної області та постійне електричне поле впливають не тільки на спектральне положення краю фундаментального поглинання кристалів йодистого кадмію, але й ведуть до збільшення відносної інтенсивності (величини) фотоструму, частково зменшують інтенсивність та змінюють спектральний склад люмінесцентного потоку на користь короткохвильового свічення. Оскільки люмінесценція активованих міддю кристалів йодистого кадмію має при температурах кипіння рідкого азоту два домінуючі канали рекомбінації (фосфоресценція з максимумом при $\sim 2,2$ еВ та флюоресценція з максимумом $\sim 2,5$ еВ), то така зміна спектрального складу люмінесцентного свічення вказує на зростання швидкої компоненти випромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, генерованих поблизу електричних контактів. Збільшення дефектності кристалів поблизу контактів сприяє швидкій релаксації фотогенерованих носіїв, що стимулює гасіння фосфоресценції в прибар'єрній ділянці зразка.

Список використаної літератури

1. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А. Б. Лысковича // "Вища школа", изд-во при Львов. ун-те, Львов, 1982. – 148 с.
2. Антонюк В.Г. Влияние постоянного электрического поля на край поглощения и фотопроводимость кристаллов йодистого кадмия / Антонюк В.Г., Бондарь В.Д., Глосковская Н.К., Лыскович А.Б. // УФЖ. – 1982. – Т. 27, №9. – С.1406-1408.
3. Пекар С.М. Теория контакта с диэлектриком и полупроводником / Пекар С.М. // ЖЭТФ. – 1940. – Т. 10, №11., С. 1210.
4. Стриха В.И. Контактные явления в полупроводниках / Стриха В.И. // Киев:Вища школа, 1982 – 223 с.
5. Tubbs M.R. The optical properties and chemical decomposition of halides with layer structure I / Tubbs M.R. // Phys.Stat.Sol.(b). – 1976. – 49. – P. 11-49.
6. Лыскович А.Б. Влияние контактов на фотоэлектрические и люминесцентные свойства кристаллов CdI_2 / Лыскович А.Б., Рудка Н.Н. // Тез. докладов Всесоюзной конференции "Физика и примен. контакта металл-полупроводник", Харьков. – 1976. – Ч. 2. – С. 315-320.
7. Родерик Э.Х. Контакты металл - полупроводник. / Родерик Э.Х. // М.Радио и связь, 1982. – 208 с.
8. Калдер К.А. Электронныз возбуждения кристаллофосфоров типа AlPbVII_2 . / Калдер К.А. // В кн.: Материалы V Всесоюзной конференции по синтезу, производству и использованию синтилляторов, Харьков. – 1969. – Ч. 1. – С. 205-210.

9. Довгий Я.О. Оптические функции и параметры энергетической зонной структуры кристаллов CdJ_2 / Довгий Я.О., Китык И.В. // УФЖ. – 1984. – Vol. 17, №6. – С. 884-888.
10. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов / Зи С.М. // М.: Энергия, 1973. – 234 с.
11. Bringans R.D. Energy bands of the Cadmium halides from electron energy loss spectroscopy / Bringans R.D., Liang W.Y. // J.Phys.C. – 1981. – Vol. 14, №7. – P. 1065-1092.
12. Лыскович А.Б. Влияние примеси меди и фотолиза на оптические свойства кристаллов и пленок йодистого кадмия / Лыскович А.Б., Бондарь В.Д., Пастырский Я.А., Рудка Н.Н. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – №26. – С. 662 - 663.
13. Рудка М.М. Комплексні центри в кристалах $CdJ_2:CuJ$ / Рудка М.М. // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 1991. – Вип. 24. – С. 52 - 56.
14. Рудка М. Спектроскопія активованих міддю низькорозмірних шаруватих кристалів йодистого кадмію / Рудка М.М. // Вісник Львівської політехніки. Серія фізико-математичні науки. – 2006. – Т. 36, №4. – С. 32-36.
15. Рудка М. Влияние контактов на фотоэлектрические и люминесцентные свойства кристаллов йодистого кадмия с примесью меди / Рудка М.М. // Материалы международной конференции “Инженерия сцинтилляционных и радиационных технологий” ИСМАРТ-2008. – 2008. – С. 129.

Стаття надійшла до редакції 18.09.2012
прийнята до друку 17.10.2012

**EFFECT OF CONTACTS ON PHOTOELECTRICAL AND
LUMINESCENCE PROPERTIES OF THE PURE AND WITH
THE IMPURITIES OF COPPER CdJ₂ CRYSTALS**

V. Antonyuk¹, N. Stetsyk¹, M. Rudka²

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
1, Universytetska Str., Lviv, 79000, Ukraine, tel. (0322) 394-679,
e-mail: stetsyck_natali@ukr.net*

² *Lviv Polytechnic National University,
12, St. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine,*

The electrical, photoelectrical, optical and luminescent properties of pure and activated by copper cadmium iodide crystals that are deposited by Ohmic silver contacts have been studied. The excitation of luminescence and photoconductivity of cadmium iodide crystals near the contact area is accompanied by increasing intensity of the fast luminescence and the reduction of phosphorescence and also stimulates the intensity of charge transfer processes of photogenerated carriers due to drift from one of the genetic electron-hole pairs components at the barrier region depleted of majority carriers.

Key words: cadmium iodide, photoconductivity spectra, excitation spectra of the luminescence, spectra of photoluminescence, electron transport, ohmic contacts, Schottky barrier, impurity of copper.

**ВЛИЯНИЕ КОНТАКТОВ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЧИСТЫХ И С
ПРИМЕСЬЮ МЕДИ КРИСТАЛЛОВ CdJ₂****В. Антонюк¹, Н. Стецик¹, М. Рудка²**

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Университетская, 1, Львов,
79000, Украина,
e-mail: stetsyck_natali@ukr.net

² Национальный университет "Львовская политехника", ул. Ст.
Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина

Исследованы электрические, фотоэлектрические, оптико-люминесцентные свойства чистых и активированных медью кристаллов йодистого кадмия, на которые нанесены омические серебряные контакты. Возбуждение люминесценции и фотопроводимости кристаллов йодистого кадмия вблизи контактного участка сопровождается ростом интенсивности быстрой люминесценции и уменьшением фосфоресценции, а также стимулирует интенсивность процессов переноса заряда фотогенерированными носителями за счет дрейфа одного из компонентов генетических электронно-дырочных пар на барьерную область, обедненную основными носителями заряда.

Ключевые слова: йодистый кадмий, спектры фотопроводимости, спектры люминесценции, спектры фотолюминесценции, перенос заряда, омические контакты, барьер Шоттки, примеси меди.