

LNF - 66/3
3 Febbraio 1966

L. Bartolini : MISURE DI FOTOCONDUZIONE SU MONOCRI-
STALLI DROGATI DI CdS. -

(Nota interna: n. 304)

LNF-66/3

Nota Interna: n° 304
3 Febbraio 1966

L. Bartolini: MISURE DI FOTOCONDUZIONE SU MONOCRISTALLI DROGATI DI CdS. -

INTRODUZIONE. -

Per molti anni una considerevole attenzione è stata applicata agli effetti connessi con l'introduzione di impurezze nel reticolo cristallino di solidi luminescenti. Le ricerche sui doping in ZnS, largamente incrementate da evidenti esigenze tecnologiche hanno dato la maggior parte delle informazioni sull'origine e la natura di livelli metastabili presenti nell'interno della gap d'energia dei solfuri e il loro effetto sulle distribuzioni spettrali della luce emessa (luminescenza, elettroluminescenza).

In materiali più spiccatamente fotoconduttori (CdS, CdSe, ecc.) la presenza di livelli nelle gap si manifesta in generale con la comparsa di larghe bande (allocromatiche)⁽¹⁾ di fotosensibilità nelle risposte spettrali e negli spettri di estinzione da infrarosso.

In questa nota si descrive la tecnica da noi usata per drogare monocristalli semiconduttori di CdS con Cu e Ag; si mostra inoltre l'influenza del trattamento a caldo dei campioni in vapori di zolfo e selenio sulla resistività, sulle fotorisposte spettrali, sugli spettri di estinzione e su alcuni effetti dinamici evidenziati eccitando i campioni con luce a due componenti monocromatiche.

1.1. - Influenza dei difetti reticolari sulla resistività elettrica e sulla fotosensibilità. - Lo scopo del trattamento di campioni semiconduttori di CdS in atmosfera di zolfo o di selenio o dei drogaggi con rame e argento è quello di introdurre nella gap di energia di questi solidi una certa densità di livelli di classe II⁽²⁾ corrispondenti a centri dotati di piccola sezione di urto per gli elettroni liberi. Nelle condizioni in cui il livello di demarcazione delle lacune è in posizione tale da comprendere una buona parte di questi livelli nella regione dei centri di ricombinazione, la ricombinazione stessa avrà luogo di preferenza in questi centri: in questo modo viene considerevolmente ridotto il traffico di ricombinazione nei centri di classe I dotati di maggiore sezione di cattura per gli elettroni (10^{-15} cm²) (la natura dei centri di classe I, sempre presenti nel solfuro di cadmio, è tuttora incerta). Da un punto di vista cristallografico il trattamento produce nel reticolo alcuni tipi di vacanza di catione: V_c , V_c^+ , V_c^{+2} (di cui V_c^+ , V_c^{+2} originano livelli interni alla gap di energia e vicini alla banda di valenza)⁽³⁾. Un'ulteriore possibile azione di questo trattamento è la tendenza a ridurre nel cristallo la densità di vacanze di anione V_a , V_a^- , V_a^{2-} , cui corrispondono livelli vicini alla banda di conduzione.

In termini di statistica di Fermi, il trattamento causa un avvicinamento del livello oscuro di Fermi ai livelli metastabili più profondi in seguito al riempimento di questi con gli elettroni che erano originariamente distribuiti fra la banda di conduzione e i livelli ad essa vicini.

Una analoga generazione di livelli profondi è prodotta dall'introduzione nel reticolo di cationi monovalenti positivi sostituzionati quali Ag^+ e Cu^+ (accettori).

1.2. - Preparazione dei campioni. - Alcuni monocristalli di solfuro di cadmio esagonale del tipo semiconduttore (resistività ≈ 1 x cm), sono lavorati con abrasivi in forma di parallelepipedi rettangolari aventi due coppie di facce opposte parallele all'asse c: sono poi sottoposti all'azione di vapori di HCl e lavati in acqua bidistillata.

Il drogaggio con rame e argento è fatto rinchiudendo in una fiala di quarzo i campioni immersi in polvere di CdS (Photoconductive grade-Light Company) preliminarmente trattata in sali di rame o argento solubili in acqua, e contenente una certa percentuale di questi metalli. La fiala viene poi chiusa in ambiente di argon alla pressione di 10^{-5} torr e scaldata a 700°C per venti ore.

Nel caso di trattamento in atmosfera di vapori di elementi più volatili (zolfo e selenio) i campioni sono stati chiusi in fiala insieme ad una certa quantità di questi elementi, alla pressione di 10^{-5} torr. La fiala viene poi chiusa e scaldata, come nel caso precedente, per venti ore, durante le quali si stabilisce nell'interno della stessa una pressione pari alla tensione di vapore degli elementi volatili.

Dopo il trattamento i campioni vengono di nuovo sottoposti ad etching e a lappatura con ossido di zirconio. Gli elettrodi (ohmici) sono stati deposti evaporando sotto vuoto indio puro su due facce opposte dei cristalli⁽⁴⁾.

I campioni così ottenuti presentano una notevole sensibilità alla luce, una resistività oscura elevata ($10^{12} \Omega \times \text{cm}$) e conservano ancora i caratteri di anisotropia, tipici della wurtzite, che possono essere evidenziati da misure di fotorisposte spettrali effettuate nella regione dell'assorbimento di spigolo con luce polarizzata perpendicolarmente e parallelamente all'asse c . (La fig. 1 mostra una misura effettuata su un campione trattato in atmosfera di zolfo).

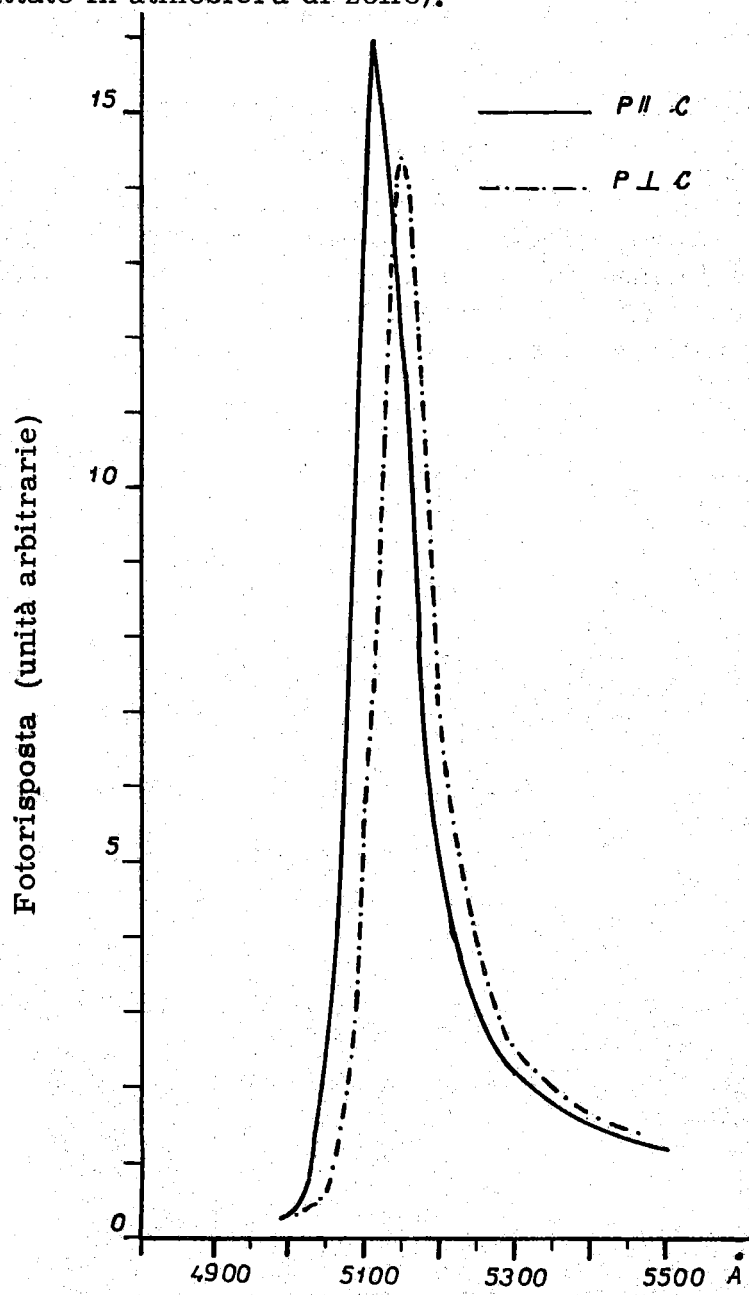


FIG. 1

1.3. - Misure. - Si è usata come sorgente luminosa una lampada a filamento di tungsteno abbinata ad un monocromatore Hilger a prisma di quarzo.

La fotocorrente è stata misurata con un G.R. D-C Amplifier and electrometer.

Le misure d'intensità luminose del fascio incidente sono state eseguite misurando con un Kipp Micrograph B D 2 la f.e.m. di una termopila campionata Kipp-Zonen. Si sono usati filtri neutri Kodak Wratten Filters. Le misure sono state eseguite su campioni tenuti sotto vuoto (10^{-3} torr), e controllate su superfici di clivaggio. Date le discrete dimensioni dei cristalli, (dell'ordine del mm) non sono state notate influenze di stati superficiali sulle fotorisposte spettrali nel range di lunghezze d'onda usato.

La fig. 2A mostra una serie di fotorisposte spettrali di un monocristallo CdS (Cu) a livelli crescenti (da 6 a 1) dell'intensità luminosa.

Il picco a 2,4 eV, comune a tutti i cristalli è dovuto alle transizioni ottiche banda-banda. E' visibile, a partire da bassi livelli, una progressiva deformazione della fotorisposta spettrale dovuta allo sviluppo di una larga banda centrata intorno ai 2 eV associata alle transizioni accettore-banda di conduzione.

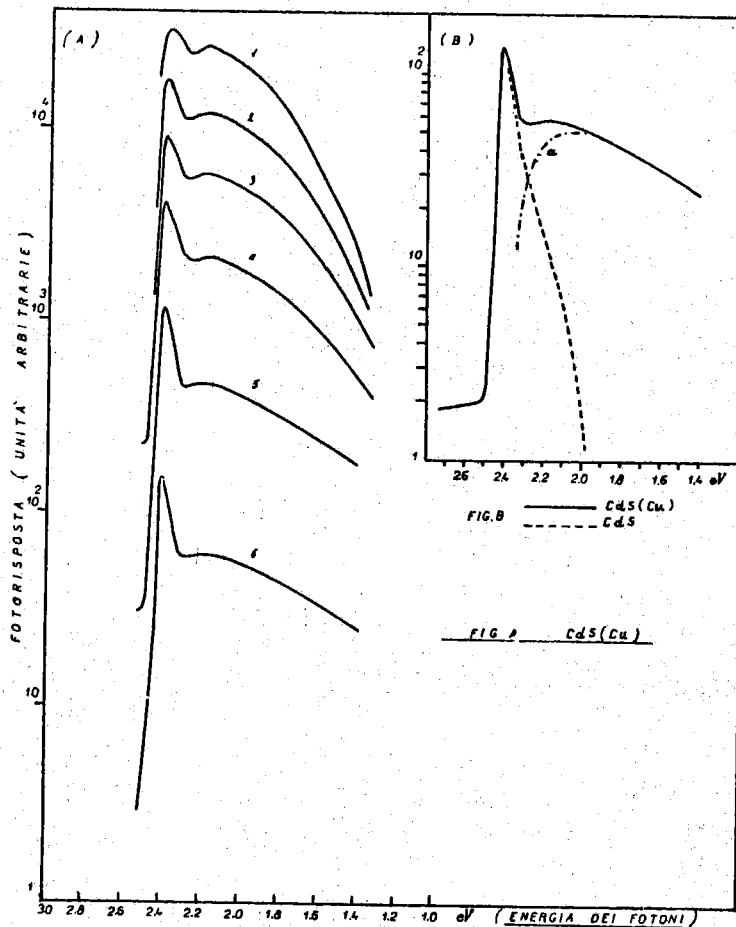


FIG. 2

Nella fig. 2B la fotorisposta spettrale a bassi livelli di eccitazione è confrontata con la fotorisposta di un monocristallo puro isolante. La curva Δ è ottenuta unendo i punti la cui ordinata è la differenza delle ordinate delle due fotorisposte e da un'idea del contributo delle transizioni accettore-banda di conduzione allo spettro di fotoconduzione del cristallo drogato.

La fig. 3 mostra una serie di analoghe misure effettuate su un campione CdS (Se).

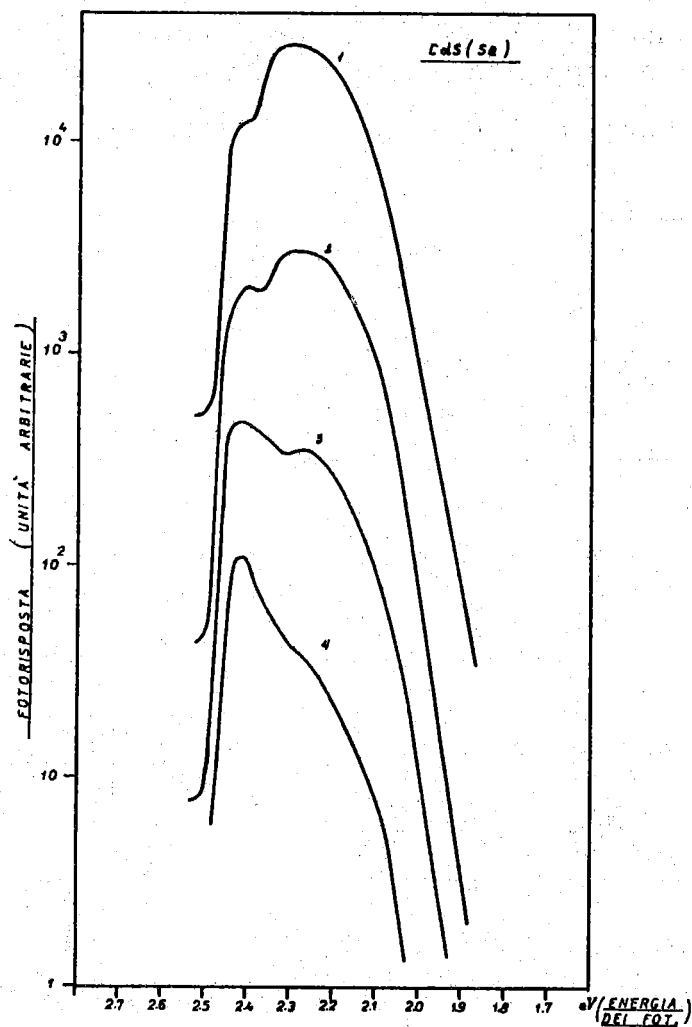


FIG. 3

In questo caso il progressivo sviluppo della banda allocromatica con l'intensità eccitante è particolarmente evidente e rivela la presenza di livelli di impurezze centrati intorno a 2,25 eV rispetto alla banda di conduzione. La progressiva deformazione della fotorisposta è connessa con la dipendenza dalla lunghezza d'onda della legge con cui varia la fotocorrente col flusso luminoso incidente.

Nella fig. 4 sono infatti mostrate due coppie (1 e 2) di caratteristiche fotocorrente-intensità luminosa misurata su due campioni CdS (Se) di diversa sensibilità.

6.

In generale fra la fotocorrente i e il flusso luminoso I sussiste la relazione

$$i \propto I^\alpha$$

in cui l'esponente dipende visibilmente dalla lunghezza d'onda impiegata: i valori più grandi di α si trovano di solito per i valori di λ corrispondenti alle transizioni centro-banda di conduzione (sopralinearità), mentre è $\alpha \approx 1$ per lunghezza d'onda corrispondenti alle transizioni banda-banda.

Alla luce della teoria di A. Rose questa dipendenza di i dalla lunghezza d'onda non appare chiara⁽²⁾.

CdS (Se)

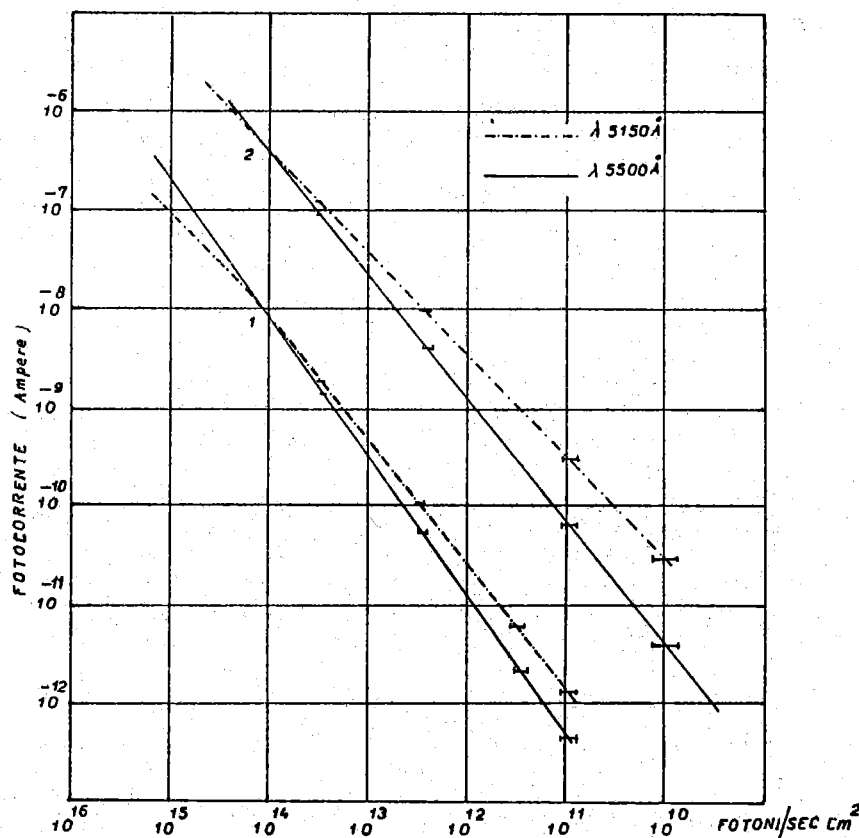


FIG. 4

2. ESTINZIONE DA INFRAROSSO (QUENCHING). -

E' noto che in cristalli puri la fotocorrente stazionaria generata da illuminamento con luce verde (5150 \AA) può essere estinta provocando una liberazione ottica di lacune in banda di valenza mediante radiazione infrarossa⁽⁵⁾.

In questa situazione le lacune si ricombinano con gli elettroni

nei centri di classe I. In parole più semplici l'azione dell'infrarosso è quella di "accoppiare otticamente" i centri di classe I e di classe II dirottando sui primi il traffico stazionario di ricombinazione.

Le misure di estinzione sui campioni drogati sono state fatte sovrapponendo alla eccitazione primaria, che genera una fotocorrente stazionaria i_{bias} , una radiazione secondaria la cui lunghezza d'onda poteva essere variata nel range $\lambda_c + 9000 \text{ \AA}$, λ_c essendo definito dalla condizione: per $\lambda_c \leq \lambda \leq 9000 \text{ \AA}$, $i \leq i_{bias}$.

Le risposte normalizzate che si ottengono riportando la quantità $i_{bias} - i$ in funzione della lunghezza d'onda della radiazione secondaria sono mostrate per diversi cristalli nella fig. 5.

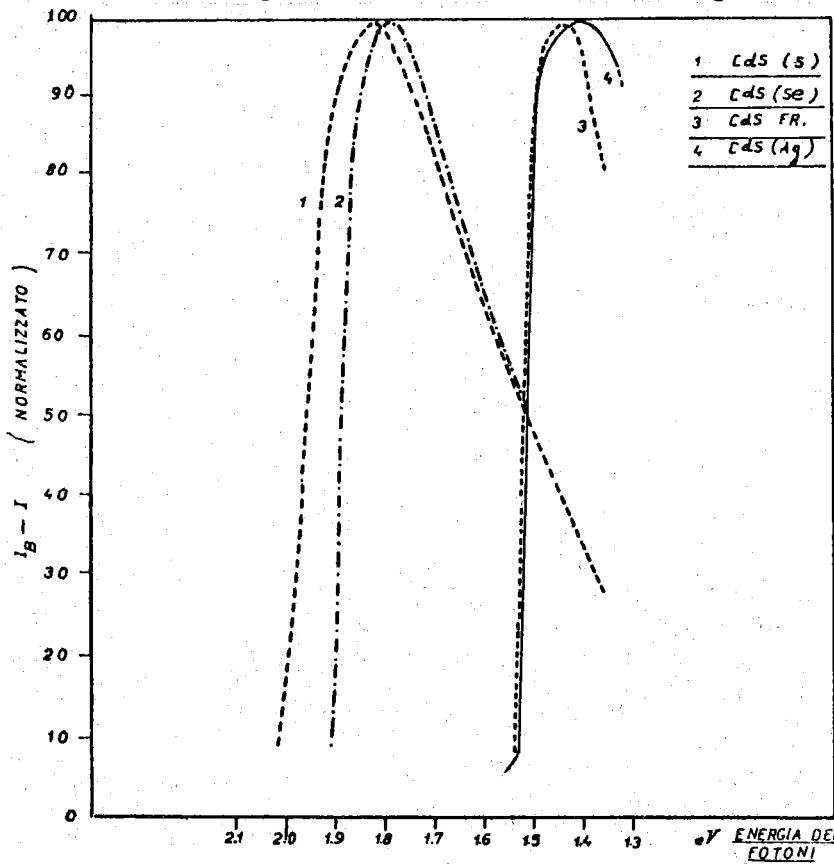


FIG. 5

Per il CdS (Cu) non è stata osservata estinzione fino a 9000 \AA .

La risposta 3 si riferisce alla misura effettuata su uno dei campioni puri isolanti ottenuti nel nostro laboratorio col metodo della reazione fra cadmio e zolfo in fase di vapore a 1000°C (metodo di Frerichs)⁽⁵⁾, ed è quella che più frequentemente ricorre nella letteratura.

Le risposte 1 e 2, simili fra di loro, si riferiscono alla misura su campioni CdS (S) e CdS (Se) ed appaiono spostate verso energie più alte della radiazione secondaria rivelando la presenza, in questi campioni, di livelli di classe II situati più vicini alla banda di conduzione.

L'introduzione di cationi Ag^+ non sembra invece modificare lo

spettro di estinzione dei materiali puri.

Alla situazione di stazionarietà della fotocorrente nelle condizioni di estinzione sembrano contribuire, almeno in un largo range di lunghezze d'onda, due o più processi simultanei ed antagonisti, alcuni dei quali tendono a generare fotocorrente altri ad estinguerla. Questi processi sono attivati otticamente dalla stessa lunghezza d'onda, ma possono essere evidenziati effettuando misure in condizioni dinamiche che permettono di porre in evidenza le diverse costanti di tempo legate a questi processi.

Le fig. 6 e 7, mostrano alcuni transienti di fotocorrente ottenuti sovrapponendo alla luce di bias stazionaria degli impulsi rettangolari di luce di opportuna lunghezza d'onda.

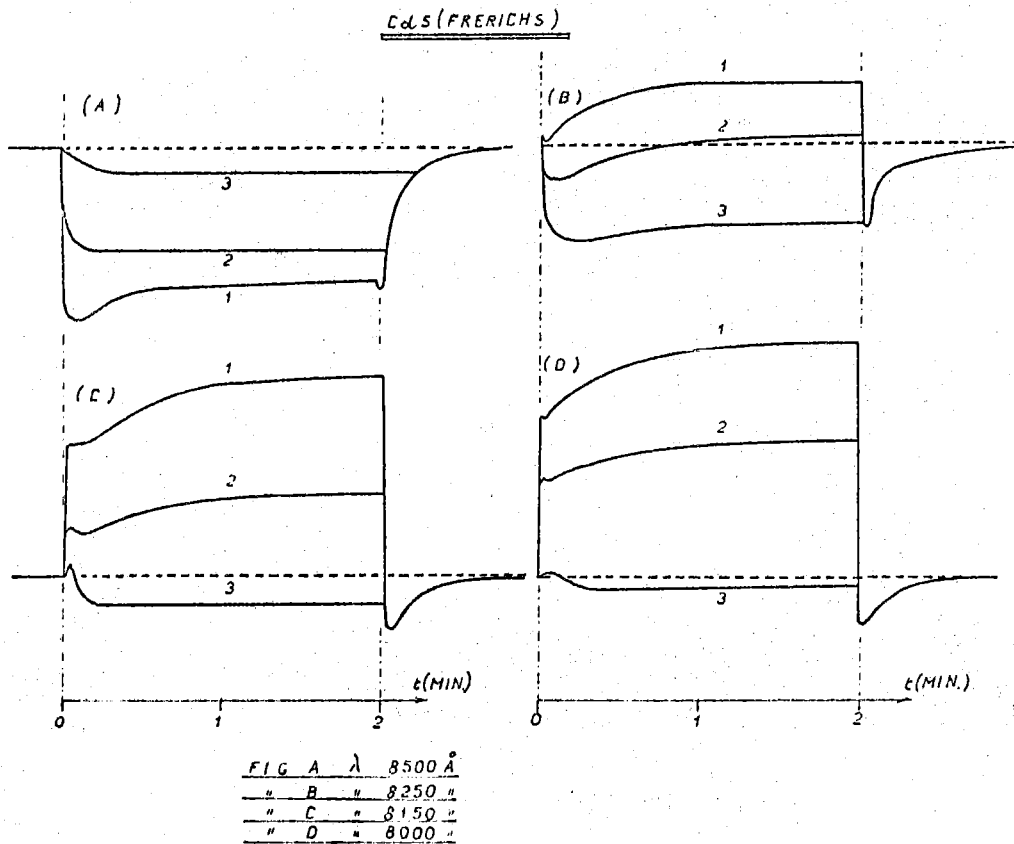


FIG. 6

La forma di questi transienti è spesso assai complessa e dipende, oltre dalla lunghezza d'onda, dalla intensità della luce secondaria e dalla corrente di bias. (Nelle figure i transienti numerati con 1, 2, 3 competono ad intensità (della luce secondaria) diverse e decrescenti nell'ordine, e allo stesso valore della corrente di bias).

Un'analisi più approfondita di questi processi, che richiederebbe l'esame di un gran numero di transienti tra di loro normalizzati, esula da questa nota: ciò nonostante le figure riportate mostrano che le

costanti di tempo legate a processi che generano fotocorrente sono in genere più breve (10^{-2} sec). Questo spiega l'iniziale salita della fotocorrente all'istante t_0 e il minimo che si ha sistematicamente dopo l'istante di chiusura t_1 .

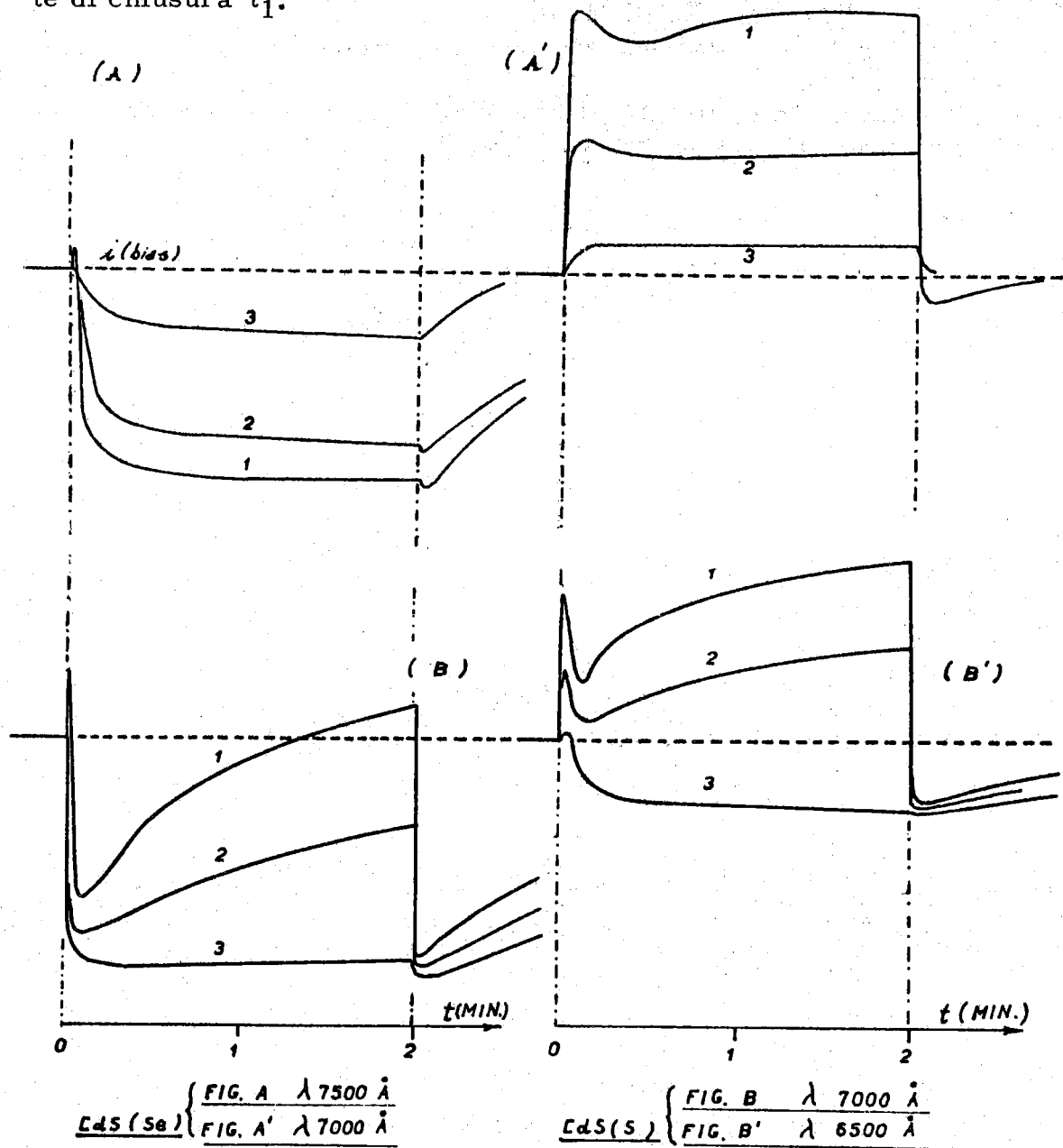


FIG. 7

Il ritorno al regime stazionario legato alla redistribuzione delle lacune nei centri di classe II, avviene con una costante di tempo dell'ordine di un centinaio di secondi.

Questa presenza di più processi competitivi nello stato stazionario di estinzione rende poco probabile che la posizione dei massimi di quenching riportati in fig. 5 possa essere associata con precisione ad una effettiva posizione di stati di classe II nell'interno della gap di energia.

BIBLIOGRAFIA. -

- (1) - R. H. Bube, E. L. Lind and A. B. Dreeben, *Phys. Rev.* 128, 532 (1962)
- (2) - A. Rose, *Phys. Rev.* 97, 322 (1955)
- (3) - F. A. Kröger, H. J. Vink and van den Boomgaard, *J. Z. Phys. Chem.* 203, 1, (1954)
- (4) - R. W. Smith, *Phys. Rev.* 97, 1525 (1955)
- (5) - R. Frerichs, *Phys. Rev.* 72, 594 (1947).