

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1972

01.72.14

T E S I S

PROPIEDADES FOTOELECTRONICAS DE I_2Hg ROJO

José Saura

Centro Atómico Bariloche
(Comisión Nacional de Energía Atómica)
Instituto de Física "Dr.J.A.Balseiro"
(Universidad Nacional de Cuyo)

PROPIEDADES FOTOELECTRONICAS DE I_2Hg ROJO

Tesis presentada ante la Universidad Nacional de
Cuyo, República Argentina, para optar al título de
Doctor en Física.

Prof. Guido Bonfiglioli

Asesor Científico

Lic. José Saura

Doctorando

San Carlos de Bariloche (R.N.)

Argentina

1972

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a las siguientes personas que de una u otra forma han colaborado en la preparación de esta tesis:

Profesor G.Bonfiglioli, quien fué asesor científico de la misma.

N.P.Tognetti y J.L.Regolini, quienes colaboraron con provechosas discusiones y apoyaron la parte experimental.

J.P.Abriata, por la ayuda de todo tipo prestada incondicionalmente durante el tiempo que duró la confección de este trabajo.

C.F.Varotto, por su constante estímulo.

Personal técnico del Centro Atómico Bariloche, especialmente A.Aguilar, A.Cardoner, N.Delgado, F.Fürst, R.Klenner, R.Runge, R.Scotti y H.von Lücken.

El apoyo financiero fué realizado por la Comisión Nacional de Energía Atómica en cuyos laboratorios del Centro Atómico Bariloche se llevó a cabo la parte experimental.

Se han investigado algunas propiedades fotoelectrónicas de yoduro mercúrico rojo. Entre estas se encuentran la fotoconductividad de la cual se ha determinado el espectro de excitación a diversas temperaturas y tensiones aplicadas. A temperatura de nitrógeno líquido se ha estudiado la transformación de máximos en mínimos y viceversa, que aparecen en el espectro de fotoconductividad debido a la formación de excitones. Hemos conseguido la transformación de mínimos en máximos por sublimación en vacío a temperatura ambiente lo que anteriormente se lograba solamente por tratamiento térmico. De esta forma la muestra conserva sus características internas ya que no se modifican por la sublimación.

El pico en el espectro de fotosensibilidad que aparece alrededor de $5900 \text{ \AA}$ se desplaza en nuestras muestras hasta $5390 \text{ \AA}$ al enfriar hasta 77°K . Este último pico corresponde a impurezas lo que es una evidencia de que el máximo en 5900 a temperatura ambiente no debe ser adjudicado al borde de absorción.

La tensión aplicada modifica el espectro a 77°K lo cual indicaría que alrededor de 1.5 V se produce la ruptura de una barrera de potencial existente en el cátodo.

El espectro de fotoconductividad ha sido determinado a la temperatura de helio líquido obteniéndose un buen acuerdo con el espectro de absorción encontrado en la literatura.

El "quenching" óptico ha sido estudiado por primera vez en función de la intensidad de luz primaria para diversas intensidades de luz de "quenching". En esta forma hemos estimado la sección eficaz de captura para electrones de los centros sensibilizantes en 10^{-19} cm^2 .

Midiendo el espectro de "quenching" hemos obtenido un valor para la energía de separación desde la banda de valencia de los centros sensibilizantes. Este valor resulta 0.52 eV que está de acuerdo con el valor 0.50 eV que se encuentra en la literatura determinado por medio del "quenching" térmico.

Se han efectuado mediciones de corriente estimulada térmicamente las cuales han sido evaluadas por diversos métodos. Se desprende de este estudio que las trampas encontradas en nuestros cristales se vacían en condiciones de reatrapamiento lento.

El efecto foto-Hall a temperatura de nitrógeno líquido nos da para la movilidad el valor $200 \text{ cm}^2/\text{Vseg}$. El método usado en este caso es de corriente alterna y alta impedancia en el detector.

Los cristales utilizados en todas nuestras mediciones los hemos crecido en nuestro laboratorio. Se los ha crecido a partir de una solución saturada de alcohol etílico o acetona o también por sublimación. En este último caso siempre fueron crecidos a temperaturas inferiores a la de la transformación rojo-amarillo que sufre yoduro mercurio a 127°C . Esto se consigue efectuando la sublimación en un vacío mejor que 10^{-5} Torr.

I N D I C E

	página
<u>I. INTRODUCCION</u>	1
<u>II. FOTOCONDUCTIVIDAD</u>	9
<u>A. Espectro de Excitación</u>	9
a). Espectro de excitación a temperatura de nitró- geno líquido	11
b). Espectro de excitación a temperatura de helio líquido	25
c). Espectro de excitación en función de la tempe- ratura	26
d). Espectro de excitación en función de la tensión aplicada	27
<u>B. "Quenching" Optico</u>	30
<u>III. CORRIENTE ESTIMULADA TERMICAMENTE</u>	35
<u>IV. PARTE EXPERIMENTAL</u>	41
<u>A. Preparación de monocristales</u>	41
<u>B. Mediciones</u>	45
<u>Fotoconductividad</u>	51
<u>"Quenching"</u>	51
<u>Efecto foto-Hall</u>	52
<u>V. CONCLUSIONES</u>	55
<u>REFERENCIAS</u>	59
<u>APENDICE</u>	61

I. INTRODUCCION

Entre las propiedades fotoelectrónicas de yoduro mercúrico rojo que nos proponemos investigar figura la fotoconductividad. Esta es el incremento de la conductividad eléctrica de un material que se produce como consecuencia de la iluminación del mismo con luz de longitud de onda apropiada. La conductividad eléctrica es proporcional a la densidad de portadores de corriente y a la movilidad de los mismos bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. La fotoconductividad es producida al iluminar por un aumento en la densidad de portadores. En general la movilidad de éstos permanece invariable con la iluminación (Bube 1960). La densidad de portadores excitados en estado estacionario se calcula en base a la eficiencia cuántica del efecto fotoeléctrico interno, la vida media de los mismos, el coeficiente de absorción correspondiente a la luz excitatriz y la intensidad de esta última. Para un coeficiente de absorción bajo la fotoconductividad resulta en general pequeña. A medida que el coeficiente aumenta la fotoconductividad aumenta al-
 zanco esta última un valor máximo para un cierto valor del coeficiente, disminuyendo posteriormente. Este valor máximo de la fotoconductividad se produce para una longitud de onda cerca del borde de absorción fundamen-
 tal. El estudio de la fotoconductividad cerca del borde de absorción ha sido estudiado por de Vore (1956) quién explica la disminución de corriente para luz fuertemente absorbida en base a una mayor recombinación cerca de la superficie. Esto puede deberse a la mayor cantidad de defectos o capas moleculares adsorbidas que se encuentran generalmente en la superficie.

7

En el espectro de absorción a bajas temperaturas de algunos materiales (sulfuro de cadmio, yoduro mercurico rojo, óxido de cobre, etc.) aparecen ciertas líneas a longitudes de onda características. Estas líneas corresponden al proceso de creación de excitones. En muchos casos las líneas de excitones aparecen sobre un fondo continuo que puede deberse a la cola del borde de absorción, a impurezas o a transiciones indirectas (Nikitine et al. 1965).

En los casos donde hay producción de excitones la fotoconductividad debe analizarse en función de los parámetros mencionados anteriormente (eficiencia cuántica, etc.) para dos procesos competitivos: uno el fondo continuo y el otro la absorción en la línea. En este caso de dos procesos considerados independientes la fotoconductividad ha sido analizada por Titov (1964) quién da expresiones analíticas para los casos de recombinación superficial importante y recombinación superficial despreciable. Según este trabajo y trabajos experimentales sobre la fotoconductividad y su relación con las líneas de excitones (Gross y Novikov 1961, Nikitine et al. 1965) se desprende que el espectro de fotosensibilidad puede tener máximos o mínimos alrededor de las líneas.

Yoduro mercurico rojo presenta en su espectro de absorción ordinario a temperatura de nitrógeno líquido dos líneas de excitones: una alrededor de $5330 \text{ \AA}$ que generalmente tiene mayor influencia sobre la fotoconductividad y otra alrededor de $4930 \text{ \AA}$.

Dado a que una misma muestra puede presentar un máximo o mínimo en la línea resulta de importancia el estudio de la transformación de máximos en mínimos y viceversa. En yoduro mercurico la transformación de mínimos en máximos ha sido obtenida mediante un

adecuado tratamiento térmico por Nikitine et al.(1965).Este tratamiento térmico involucra la totalidad de la muestra.Se estudiará la posibilidad de producir dicha transformación por un tratamiento superficial ya que la transformación inversa (de máximos en mínimos) ha sido realizada en sulfuro de cadmio por medio del pulido mecánico de la superficie(Gross y Novikov 1961).

En los espectros de fotoconductividad con mínimos en las líneas excitónicas aparecen a mayor longitud de onda que éstas picos llamados falsos que se producen por la depresión sobre el continuo. Según Gross et al.(1956),cerca de la línea 5330 aparece este pico ubicado entre 5350 y 5390 Å en las diferentes muestras.Es de importancia en consecuencia el estudio del corrimiento de estos picos de una muestra a otra en alguna de las cuales se encuentran considerablemente desplazados hacia longitudes de onda mayores que la correspondiente al borde de absorción.Es muy probable que estos picos se deban a la presencia de impurezas.

En algunos materiales de importancia por su contribución excitónica la fotoconductividad ha sido estudiada a temperatura de helio líquido con el fin de comparar con el espectro de absorción.Recordemos además que el estudio de la fotoconductividad es más sencillo que el de absorción(por ejemplo no hay problemas con el espesor de la muestra cuando el coeficiente de absorción es muy alto) y en algunos casos líneas de excitones han sido registradas antes en fotoconductividad que en absorción(Gross y Novikov 1961).Sin embargo, el espectro de fotoconductividad de yoduro mercurico rojo no ha sido aún determinado a temperatura de helio líquido.Lo determinaremos con el fin de compararlo con el de absorción determinado a esta temperatura por Sieskind,1960).

Finalmente, para recalcar la importancia de los excitones entre los procesos que dan origen a la fotoconductividad, mencionamos que los materiales que tienen estructura en la absorción cerca del borde a bajas temperaturas son fotoconductores sensibles como SCd , Cu_2O , SZn , I_2Hg rojo y otros, mientras que aquéllos que no la tienen, presentan una fotoconductividad sumamente baja como ser MoO_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , etc. Yoduro mercúrico (tetragonal) como dijimos, presenta líneas cerca del borde de absorción y es fotosensible, en cambio el mismo material en la fase amarilla (ortorrómbica) no presenta líneas y la fotoconductividad es muy débil (Gross y Novikov 1961).

Continuando con el análisis del espectro de sensibilidad de I_2Hg rojo y considerando que la característica fotocorriente-tensión a temperatura de nitrógeno líquido y bajas tensiones no es completamente óhmica probablemente debido a una barrera del tipo Schottky en los contactos (Bube 1957) se estudiará el comportamiento del espectro en función de la tensión aplicada. Este espectro no es necesariamente el mismo para diferentes tensiones pues éstas no se distribuyen en la misma forma entre la zona adyacente a los contactos y el resto del material. Estas diferentes zonas de la muestra pueden tener diferentes espectros (por ejemplo las poblaciones de 1^{er}s niveles no son iguales y la distribución de campo eléctrico también podría influir).

Los valores del ancho de la zona de energías prohibidas determinados por Bube (1957) a partir del espectro de fotoconductividad difieren de los obtenidos por Sieskind (1960) a partir del espectro de absorción. En efecto, a medida que aumenta la temperatura por en-

cima de unos 100°K los valores que da la fotoconductividad son más chicos que los de absorción. Examinaremos con mas detalle esta situación pues el máximo de fotoconductividad a temperatura ambiente que encuentra Bube presumiblemente es debido a impurezas (Bergmann y Hansler 1936, encuentran un máximo alrededor de $5530 \text{ \AA}$ mientras que el encontrado por Bube está situado cerca de $5900 \text{ \AA}$). En conexión con el ancho de la zona de energías prohibidas se determinará el espectro de fotosensibilidad a diversas temperaturas.

Además de los problemas mencionados yoduro mercurico presenta otras propiedades que todavía no han sido estudiadas como ser el fenómeno de "quenching" óptico cuantitativo de fotoconductividad. Este fenómeno se manifiesta como la disminución de una fotocorriente producida por una luz que llamamos primaria al incidir sobre la muestra radiación que llamamos de "quenching". El mecanismo que da origen a esta disminución y que es generalmente aplicado a fotoconductores como SCd , AsGa , etc. se muestra en el Apéndice. El mismo mecanismo se aplica en el caso de "quenching" térmico donde ahora las transiciones electrónicas correspondientes son producidas por la energía térmica del cristal y no por la luz de "quenching" como en el caso óptico. Estas transiciones involucran la banda de valencia y los llamados centros sensibilizantes. En yoduro mercurico la relación entre las secciones eficaces de captura para electrones y para huecos de los centros sensibilizantes ha sido obtenida por Bube (1957) a partir del "quenching" térmico. Con el objeto de determinar la aplicabilidad al modelo correspondiente (Rose 1963) usado por Bube en el caso térmico se efectuarán mediciones de la fotoconductividad a temperatura de nitrógeno líquido para varias intensidades de ra-

diación de "quenching". De estas curvas puede obtenerse un orden de magnitud para la acción eficaz de captura para electrones de los centros sensibilizantes. Para esto es necesario conocer la movilidad electrónica a la temperatura de nitrógeno líquido. Para esto se medirá el efecto foto-Hall haciendo uso de un circuito de corriente alterna con un detector de tensión de muy alta impedancia (muy baja capacidad de entrada) y detección "lock-in" (Olson y Wertz 1970). Se determinará además el espectro de "quenching" de donde puede obtenerse la energía de separación de los centros sensibilizantes desde la banda de valencia. En el caso térmico Bube (1957) encuentra para esta energía el valor 0.50 eV. De acuerdo con este autor los centros sensibilizantes son el resultado del crecimiento en solución.

La distribución de trampas ha sido investigada en yoduro mercurio mediante el análisis de las curvas de corriente estimulada térmicamente (Bube 1957). Estas curvas representan la variación con la temperatura de la corriente eléctrica proveniente de portadores excitados térmicamente desde niveles de trampas previamente poblados por iluminación a baja temperatura. El método usado por Bube para evaluar dichas curvas se basa en la suposición que los niveles están en equilibrio térmico con la banda de conducción. Dicho método se aplica en el caso de reatrapamiento rápido y la aplicación de otros métodos puede decidir sobre la cinética de reatrapamiento. El reatrapamiento rápido se refiere a la mayor probabilidad que tiene un electrón de ser reatrapado nuevamente con respecto a la probabilidad de recombinarse con un hueco. Se determinarán las curvas

de corriente estimulada térmicamente en nuestras muestras de yoduro mercuríco con el objeto de obtener los parámetros de las trampas correspondientes. Los métodos que se usarán serán el de Bube(1960), el de Hoogenstraaten(1958), el de Haering y Adams(1960), el de Grossweiner(1953) y el de Cowell y Woods(1967).

Los cristales a ser usados en nuestras mediciones serán crecidos a partir de solución y por sublimación. Las soluciones se harán en un solvente apropiado que puede ser acetona o alcohol etílico. Una vez saturada la solución de yoduro mercuríco se deja evaporar lentamente precipitando de esta manera algunos cristallitos de los cuales algunos siguen creciendo hasta alcanzar un tamaño adecuado (Buckley 1951). Yoduro mercuríco ha sido crecido a partir de varias soluciones por Coleman (1970) quién obtiene los mejores cristales a partir de soluciones de IH. Por encima de 127°C sufre yoduro mercuríco rojo(tetragonal) la transformación a una nueva fase amarilla (ortorómbica). Para una adecuada sublimación la temperatura debe ser superior a 127°C con lo cual los cristales crecidos a partir de la fase vapor crecen amarillos. Al transformarse estos cristales a la fase roja por enfriamiento sufren una severa deformación(Newkirk 1956) y además la fase amarilla puede ser retenida. Si en cambio la sublimación se efectúa en vacío la temperatura necesaria para tener una adecuada velocidad de crecimiento puede ser inferior a 127°C con lo cual los cristales crecen directamente en la fase roja estable a temperatura ambiente. En consecuencia se usará este método de sublimación en vacío con el objeto de producir mejores cristales.

REFERENCIAS

- R.H.Bube, Photoconductivity of Solids, J.Wiley & Sons (1960).
- H.B.de Vore, Phys.Rev.102, 86 (1956).
- S.Nikitino, A.Coret, J.P.Zielinger, C.Jeanclaude, C.Boehm y M.Zouaghi
J.Phys.Chem.69, 745 (1965).
- R.A.Titov, Sov.Phys.Solid State 5, 2553 (1964).
- E.F.Gross y B.V.Novikov, J.Phys.Chem.Solids 22, 87 (1961).
- E.F.Gross, A.A.Kaplianskii y B.V.Novikov, J.Techn.Phys.(USSR)26, 697
(1956).
- M.Sieskind, Rev.d'Optique39, 239 (1960).
- R.H.Bube, Phys.Rev.106, 703 (1957).
- G.Bergmann y J.Hansler, Z.Physik 100, 50 (1936).
- A.Rose, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, Interscience, New York (1963).
- E.E.Olson y J.E.Wertz, Rev.Sci Instrum.41, 419 (1970).
- W.Hoogenstraaten, Philips Res.Rep.13, 515 (1958).
- R.R.Haering y E.N.Adams, Phys.Rev.117, 451 (1960).
- L.I.Grossweiner, J.Appl.Phys.24, 1306 (1953).
- H.E.Buckley, Crystal Growth, J.Wiley & Sons, New York (1951).
- C.C.Coleman, J.Crystal Growth 6, 203 (1970).
- J.B.Newkirk, Act.Met.4, 316 (1956).
- T.A.T.Cowell y J.Woods, Brit.J.Appl.Phys.18, 1045 (1967).

II. FOTOCONDUCTIVIDAD

A. Espectro de Excitación

Se ha estudiado el espectro de excitación de fotoconductividad en función de la temperatura y de la tensión aplicada. En total unas treinta muestras han sido utilizadas habiendo sido crecidas en solución (acetona o alcohol etílico) o sublimación en vacío en la fase roja. No se ha podido adjudicar características especiales que diferencien unas muestras de las otras llegando a la conclusión de que el método de crecimiento no influye mayormente en la forma de los espectros. La distribución espectral de la fotosensibilidad de yoduro mercuríco rojo ha sido estudiada por varios autores (1 a 8).

La mayor parte de los trabajos se refieren a la relación entre los espectros de fotoconductividad y absorción óptica con un mayor énfasis en la influencia de las transiciones excitónicas a bajas temperaturas (nitrógeno líquido). Es de destacar que la comparación entre los dos espectros no haya sido intentada a temperatura de helio líquido como lo ha sido para otros materiales como ser sulfuro de cadmio, óxido cuproso, etc. (7). Se conoce el espectro de absorción a helio líquido pero no se ha encontrado en la literatura mediciones de fotoconductividad a esa temperatura. Nuestras mediciones a 4 grados Kelvin permiten comparar con la absorción óptica.

Los espectros de fotoconductividad permiten determinar en principio las diferencias de energía entre estados electrónicos del material debido a la absorción de fotones. Cuando esta absorción

produce portadores libres en las bandas la distribución espectral de fotosensibilidad nos da la misma información que la absorción óptica. En el estudio de los espectros en la zona cercana al ancho de energías prohibidas el coeficiente de absorción aumenta considerablemente (10^4 - 10^5 /cm) con lo cual la luz transmitida a través de la muestra se vuelve muy débil siendo necesario el uso de espesores de muestra muy finos (del orden del micrón). Por este motivo en estos casos las mediciones de fotoconductividad son muy convenientes. Por ejemplo en sulfuro de cadmio, picos de fotoconductividad fueron encontrados mucho antes que las correspondientes líneas en absorción(7).

Cerca de los bordes de bandas hay niveles electrónicos debido a impurezas, defectos, falta de estequiometría e incluso excitones a bajas temperaturas que hacen muy difícil decidir cual es el ancho de la zona de energías prohibidas. Hasta el momento en yoduro mercurico rojo no es posible adjudicar un valor al mencionado ancho aunque esto ha sido intentado por Bube(5) y Sieskind(9). Otros autores tambien le asignan valores determinados a partir del máximo de fotoconductividad ubicado en la mayor longitud de onda del espectro(4).

En relación con esta asignación de valores al ancho de la zona de energías prohibidas es importante destacar que el espectro de absorción de yoduro mercurico rojo es dicroico. En otros términos, el espectro obtenido depende de la polarización de la luz incidente respecto del eje c del cristal. En efecto, si usamos luz con el vector eléctrico E perpendicular al eje c del cristal obtenemos un espectro llamado ordinario. En el caso del vector E paralelo a c el

espectro se conoce con el nombre de extraordinario. De acuerdo con Gross et al.(6) y todas nuestras mediciones en función de la polarización de la luz podemos decir que en el caso de fotoconductividad también existen para yoduro mercurio dos espectros netamente definidos a los cuales también se los denomina ordinario y extraordinario por analogía con el caso de absorción. Teniendo en cuenta la existencia de estos dos espectros llegamos a la conclusión de que el estudio de la distribución espectral de la fotosensibilidad debe realizarse con luz polarizada. Las mediciones del espectro por Bube ya mencionadas(5) han sido realizadas usando luz sin polarizar. Sieskind(9) ha tratado de interpretar los niveles de energía en el esquema de bandas a temperatura de helio líquido mediante mediciones de la absorción continua. El borde ordinario de absorción continua se sitúa hacia $5210 \text{ \AA}$ y este es el valor que adjudica a la distancia entre los bordes de bandas. Sin embargo debemos destacar que para nitrógeno líquido el mismo borde se encuentra en $5390 \text{ \AA}$ y que para este valor hemos encontrado un máximo en el espectro ordinario de fotoconductividad a la misma temperatura. Este máximo que a nitrógeno líquido está considerablemente desplazado hacia mayores longitudes de onda respecto de la correspondiente al excitón, se debe probablemente a impurezas. Vemos de esta forma que los picos y bordes obtenidos en los espectros no están todavía caracterizados claramente.

a) Espectro de excitación a temperatura de nitrógeno líquido

A bajas temperaturas los excitones contribuyen a la fotoconductividad produciendo un máximo o un mínimo en el espectro de fotosensibilidad. En el primer caso decimos que se trata de un foto-

conductor tipo I mientras que en el segundo caso de un fotoconductor tipo II. Esto es característico de varios materiales y ha sido estudiado principalmente en sulfuro de cadmio por Gross y Novikov (7) en donde se encuentra que el fotoconductor puede pasar de tipo I a tipo II en forma reversible. Los mencionados autores encuentran que calentando alrededor de 500°C durante 1 hora y enfriando bruscamente un cristal tipo I a temperatura ambiente o nitrógeno líquido (templado) el cristal se transforma en tipo II. Cristales del tipo II sometidos a la misma temperatura y tiempo que los anteriores fueron enfriados durante 10 o 12 horas hasta temperatura ambiente obteniéndose en este caso cristales tipo I. En el mismo trabajo anterior se encuentra que el trabajado mecánico de la superficie (pulido) de un cristal tipo I de sulfuro de cadmio lo convierte en tipo II. Teniendo en cuenta que el alto coeficiente de absorción de la línea excitónica y absorción continua cercana a la misma es del orden de $10^5/\text{cm}$ el estado de la superficie es de primordial importancia para la forma de los espectros. El pulido así como el templado pueden producir gran cantidad de defectos en la superficie. De acuerdo con Gross y Novikov (7) los niveles de impurezas o defectos pueden interactuar con excitones produciendo portadores libres por una transferencia de energía excitónica a los electrones en dichos niveles mediante una colisión de segunda clase (10). Los excitones migrarían en la red hasta encontrar las impurezas o defectos. Dicha migración sería impedida por defectos creados por templado o trabajado los cuales estimularían su aniquilación. Esto explicaría la existencia de mínimos en el espectro de fotosensibilidad. Los autores (7) suponen

que el recocido del material disminuye la concentración de los defectos creados por templado o trabajado promoviendo de este modo la migración y consiguiente creación de portadores libres en otras impurezas o defectos.

Según Nikitine et al.(8) una de las posibilidades para el excitón una vez creado es disociarse en una impureza o defecto y que el portador mayoritario sea atrapado. El portador minoritario se recombina rápidamente con otro mayoritario. En este caso no debe esperarse una contribución a la fotoconductividad para el proceso de absorción óptica en la línea excitónica y solo aparecería el fondo continuo sobre el cual generalmente aparece el excitón. En esta forma los defectos producidos en sulfuro de cadmio por templado o pulido podrían generar un fotoconductor tipo II a partir de un tipo I. En yoduro mercurio los autores últimamente mencionados suponen que un tratamiento térmico de unas pocas horas a 100°C (recocido) introduce defectos que favorecen la descomposición del excitón con formación de portadores mayoritarios libres y consiguiente contribución a la fotoconductividad. En esta forma por recocido yoduro mercurio podría pasar de tipo II a tipo I.

En conclusión podemos suponer que existen en la red cristalina defectos o impurezas que favorecen la producción de máximos de fotoconductividad en las líneas excitónicas y defectos que favorecen la aparición de mínimos. A los primeros los designamos con el símbolo $\cap$ y a los segundos con $\cup$. Ahora, el trabajado mecánico o el templado producen defectos $\cup$. El recocido de las muestras produce según Gross y Novikov(7) una disminución de

estos últimos defectos. Según Nikitine et al. (8) el recocido produce defectos Ω . El aumento de defectos Ω o la disminución de U produce un incremento de la eficiencia cuántica ("quantum yield") del efecto fotoeléctrico interno para la línea excitónica en relación con el continuo de banda a banda. Según Ryvkin y Khansevarov (12) la superficie juega un papel muy importante en la magnitud de la fotoconductividad y el estado de la misma sería responsable de la falta de fotosensibilidad en muchos semiconductores y de la poca sensibilidad para luz fuertemente absorbida en fotoconductores.

La forma del espectro de fotosensibilidad en el caso de dos mecanismos de absorción (por ejemplo excitón y continuo) en función de las eficiencias cuánticas de ambos procesos ha sido estudiada por Titov (11). En este caso el coeficiente de absorción α puede ser escrito en la forma $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1$ donde α_0 caracteriza a uno de los mecanismos y α_1 al otro. Las eficiencias cuánticas de ambos procesos para el efecto fotoeléctrico interno son β_0 y β_1 respectivamente. La eficiencia cuántica resultante para ambos procesos, según Titov, está dada por la relación $\beta = \frac{\alpha_0 \beta_0 + \alpha_1 \beta_1}{\alpha_0 + \alpha_1}$. En nuestro caso el subíndice cero indica absorción de banda a banda y el subíndice uno la absorción en la línea excitónica. Alrededor de esta línea la absorción de banda a banda es suficientemente grande (Fig. 2aII) como para que la luz sea completamente absorbida en las muestras que generalmente se usan para mediciones de fotoconductividad. En el análisis de las curvas de fotosensibilidad podemos considerar dos situaciones: a) recombinación superficial despreciable y b) recombinación superficial apreciable. Teniendo en cuenta el alto coeficiente de absorción en la línea suponemos que $\alpha_1 \gg \alpha_0$. La vida media electrónica es constante en el interior del

material. Analicemos cualitativamente el caso a) y supongamos que $\beta_1 > \beta_0$. A medida que nos vamos acercando con la longitud de onda hacia la línea excitónica, de acuerdo con la fórmula para la eficiencia cuántica dada por Titov que escribimos más arriba, la fotoconductividad irá aumentando hasta llegar a un valor máximo en la línea. Con el mismo criterio habrá un mínimo para $\beta_1 < \beta_0$ y no habrá estructura para $\beta_1 = \beta_0$. Veamos que ocurre en el caso b). Supongamos primero que $\beta_1 < \beta_0$. Al aumentar el coeficiente de absorción α , al acercarnos a la longitud de onda correspondiente al excitón disminuye β lo cual produce un mínimo de fotoconductividad en la línea. Además al aumentar el coeficiente de absorción α aumenta la recombinación superficial por lo cual el mínimo se acentúa. Por este mismo motivo se obtiene un mínimo en la línea para el caso en que $\beta_1 = \beta_0$. En el caso en que $\beta_1 > \beta_0$ al acercarnos a la línea aumenta α y β . El aumento de β trae como consecuencia un máximo de fotoconductividad en la línea y el aumento de α un mínimo debido al incremento de la recombinación superficial. Estos dos procesos compiten obteniéndose en estos casos dos máximos alrededor de la línea según Titov(11) quién ha trazado las curvas de fotoconductividad para varias relaciones entre β_0 y β_1 y dado la dependencia funcional de la misma con la longitud de onda. En esta dependencia entran como parámetros la vida media, la recombinación superficial y el coeficiente de difusión de los portadores.

La recombinación superficial en sulfuro de cadmio por ejemplo depende de la adsorción de gases en la superficie iluminada (ver referencia (12)). Esto lo hemos encontrado también en yoduro mercurico, donde la sensibilidad para luz fuertemente absorbida (longitud de onda más corta que el borde de absorción) disminuye al exponer la muestra a presión atmosférica. Las mediciones de fotoconductividad se rea-

16
lizaron en vacío a presión menor que 10^{-5} Torr. La remoción de la capa adsorbida a presión atmosférica se produce al mantener la muestra en vacío. La sensibilidad superficial disminuye aún más al deformar mecánicamente la superficie cuando se estudia la transformación $I \rightarrow II$. En efecto, al raspar la superficie de un cristal de yoduro mercurio, no sólo se produce esta transformación, sino también una mayor disminución de la fotosensibilidad superficial en relación con el máximo de impurezas que en el caso de gases adsorbidos. En consecuencia en el estudio de la fotoconductividad de yoduro mercurio es necesario tener en cuenta los efectos de las capas adsorbidas de gases así como el estado de deformación de la superficie que modifican la velocidad de recombinación. Como mencionamos anteriormente la deformación superficial modifica también la eficiencia cuántica para el efecto fotoeléctrico interno en la línea excitónica.

Si tomamos yoduro mercurio tipo II con baja sensibilidad superficial y lo colocamos en vacío para medir el espectro de fotoconductividad, vemos que a los pocos minutos la sensibilidad superficial empieza a mejorar hasta llegar a un estado en que se mantiene estacionaria. Sin embargo para producir la transformación a tipo I se requieren varias horas de tratamiento durante el cual se debe remover la capa con defectos provenientes del trabajado mecánico de la superficie. Si en alguna muestra estos defectos se encuentran intrínsecamente distribuidos en todo el volumen del material, la transformación $II \rightarrow I$ no es posible llevarla a cabo por remoción de capas por sublimación. Esto ha sido comprobado en algunas muestras crecidas en acetona. Teniendo en cuenta que según lo mencionado recientemente la vida media superficial aumenta sin producirse grandes cambios en la eficien-

cia cuántica (3), durante los primeros minutos de sublimación debemos suponer que en esta etapa juegan un papel preponderante los defectos más próximos a la superficie, probablemente gases adsorbidos en la misma.

La aparición de un mínimo en la línea excitónica puede explicarse por la disminución de la vida media de los portadores al aumentar el coeficiente de absorción (mayor densidad de centros de recombinación en la superficie). Sin embargo para explicar la presencia de un máximo en la línea es necesario tener en cuenta no sólo la suerte de los portadores una vez creados sino la eficiencia del proceso de creación de los mismos. Otro parámetro que habría que analizar para realizar un estudio mas completo del espectro de fotosensibilidad es la movilidad de los portadores que no es necesariamente la misma en el interior que en las proximidades de la superficie del cristal. Para eliminar el problema de la adsorción de gases al llevar la muestra a temperatura ambiente y presión atmosférica, habría que producir la deformación superficial con la muestra en vacío y a nitrógeno líquido para estudiar la transformación I $\rightarrow$ II. Otra de las causas que puede tener gran influencia en el comportamiento de la fotoconductividad alrededor de la línea de excitones son las impurezas que como dijimos anteriormente pueden interactuar con excitones produciendo portadores libres (7). No conocemos ningún trabajo donde se haya comprobado experimentalmente la importancia de las impurezas. Una posibilidad interesante sería la implantación de iones que permite la introducción de impurezas en el cristal sin necesidad de calentarlo como en el caso de difusión. Las impurezas implantadas se distribuyen en una zona cercana a la superficie de modo que sería posible

estudiar la influencia de las mismas sobre la fotoconductividad en muestras donde se han removido capas superficiales de material (por ejemplo por sublimación en vacío). Experiencias de irradiación con protones de 70 keV se han realizado en yoduro mercúrico a temperatura de nitrógeno líquido en conexión con la luminiscencia de longitud de onda cercana a la del excitón. En estos casos hemos mantenido la muestra en vacío y a temperatura de nitrógeno líquido antes, durante y después de la irradiación. Así puede medirse la fotoconductividad, irradiar la muestra y volver a medir sin introducir aire (incluso puede renovarse la superficie por sublimación a temperatura ambiente sin poner la muestra en contacto con aire). De esta forma quedaría el efecto de la irradiación solamente sin la influencia de la capa gaseosa adsorbida. La implantación no solamente produce una distribución de impurezas dentro del material sino también un cierto daño. Este daño ha sido estudiado entre otros en sulfuro de cadmio, que puede ser un material interesante para el estudio que proponemos.

En definitiva pensamos que el estudio del espectro de fotosensibilidad en materiales implantados puede ser de ayuda no solo para comprender mejor la importancia de los excitones en relación con el efecto fotoeléctrico interno sino para el estudio del material implantado en sí.

Volviendo al análisis de nuestras muestras en relación con la teoría de Titov(11) podemos agregar que la situación es bastante compleja ya que en nuestro caso tenemos además la complicación del máximo en 5390 Å, pero aún así las características más sobresalientes de los espectros pueden ser cualitativamente explicadas.

En la fig.1 II pueden verse los espectros de excitación de foto-

conductividad para varios ángulos entre el vector eléctrico E y el eje c del cristal. A diferencia de lo encontrado por Nikitine et al. (8) los espectros ordinario y extraordinario no son iguales. El cristal ha sido crecido en acetona y se lo ha colocado con el eje c perpendicular a la dirección de propagación de la luz. Teniendo en cuenta que disponemos de mejores muestras crecidas por sublimación (ausencia de velos e inclusiones) nos ocuparemos principalmente de éstas. Las muestras sublimadas presentan la forma de plaquetas perpendiculares al eje c . En esta forma con luz que se propaga en la dirección del eje c tendremos siempre el espectro ordinario de fotoconductividad. En la fig. 2 II se muestra el espectro de fotosensibilidad de una de estas plaquetas donde puede observarse la presencia de un máximo alrededor de $5390 \text{ \AA}$ que es debido a impurezas y mínimos en 4950 y $5360 \text{ \AA}$. Para las distintas plaquetas el máximo de impurezas se encuentra ubicado en el rango $5390-5400$ y los mínimos en $4940-4950$ y $5330-5360 \text{ \AA}$. Los mínimos encontrados en el mismo espectro por otros autores se encuentran alrededor de 4930 y $5330 \text{ \AA}$ y son adjudicados a transiciones excitónicas (7). El espectro de transmisión de las plaquetas se muestra en la fig. 2aII. Debido al gran espesor de esta muestra (50μ) no se obtiene ninguna estructura en el borde de absorción aunque ésta tampoco ha sido observada por otros autores en el espectro ordinario al cual nos estamos refiriendo. Por ejemplo, el espectro obtenido por Sieskind es análogo al de la fig. 2aII y corresponde a una muestra de 4μ de espesor (9). Una posibilidad para explicar la presencia de un mínimo en $5360 \text{ \AA}$ sería suponer que efectivamente se debe a la línea excitónica que a temperatura de nitrógeno líquido aparece en $5330 \text{ \AA}$ pero que se encuentra corrida a mayor longitud de

onda. Este corrimiento podría explicarse si la temperatura de nuestra muestra es mayor que la de nitrógeno líquido debido a un pobre contacto térmico de la misma con el baño refrigerante. Sin embargo esta posibilidad puede ser desechada de inmediato por cuanto el máximo en $5390 \text{ \AA}$ ha sido obtenido en diversas muestras sumergidas en nitrógeno líquido y este máximo se desplaza considerablemente hacia mayores longitudes de onda con el aumento de temperatura. Si bien es cierto que según Sieskind (9) la posición de las líneas excitónicas en el espectro de absorción dependen del contenido de impurezas (por ejemplo, a temperatura de helio líquido, existe una raya en 5320 o $5305 \text{ \AA}$ según el material usado para la fabricación de los cristales) veremos que efectivamente la línea $5330 \text{ \AA}$ aparece en nuestras muestras a ésta longitud de onda. La aparición de un mínimo en algunas ocasiones en $5360 \text{ \AA}$ se debe probablemente al resultado de la contribución del borde de absorción y del pico de impurezas.

En la fig. 3II puede verse el espectro de fotoconductividad de una muestra de yoduro mercuríco donde los mínimos de la fig. 2II son reemplazados por máximos. En general los máximos o mínimos correspondientes a la más corta longitud de onda son mucho menos pronunciados que los obtenidos para la más larga aunque en algunos casos ocurre lo contrario como puede apreciarse en la fig. 4II.

Según Bube (5) la fotoconductividad de cristales de yoduro mercuríco rojo crecidos en solución de acetona tiene un máximo en función de la temperatura para luz cuyas longitudes de onda son iguales o mayores que la correspondiente al canto de absorción. Esto no ocurre para sus cristales crecidos por sublimación (éstos han pasado durante el crecimiento a la fase amarilla) o para muestras fundidas y recristalizadas. La presencia del máximo en las curvas de fotoconduc-

tividad vs.temperatura implica el "quenching" térmico para temperaturas superiores a la del máximo y la consiguiente presencia de centros sensibilizantes de acuerdo con el modelo presentado en el Apéndice.Teniendo en cuenta estas observaciones Bube concluye que estos centros están ubicados en todo el volumen del material y se producirían durante el crecimiento de los cristales en solución de acetona.Considerando que yoduro mercurico rojo presenta el fenómeno de "quenching" óptico hemos obtenido la distribución espectral de sensibilidad con y sin luz de "quenching" como se muestra en la fig.5II.Puede observarse en dicha figura que el máximo en 5390 Å prácticamente no contribuye a la fotoconductividad en presencia de radiación infrarroja.La sensibilidad en la superficie(longitud de onda más corta que el borde de absorción)permanece casi invariable.De este modo tambien puede concluirse que los centros sensibilizantes están distribuídos en todo el volumen del material.Es importante destacar que los centros sensibilizantes no son producidos solamente por el crecimiento en solución sino que se encuentran tambien en cristales sublimados en la fase roja como es el caso de la figura 5II.

El hecho de que Bube no encuentre un máximo en la curva fotoconductividad vs.temperatura para cristales sublimados y muestras fundidas y recristalizadas podría explicarse teniendo en cuenta que estas muestras presentan la mayor parte de la sensibilidad para longitudes de onda mas cortas que el borde de absorción debido probablemente al estado de la superficie.En esta forma,iluminando con luz incandescente y variando la temperatura no se encontrará un máximo pronunciado por cuanto éste aparece para excitación en el interior de la muestra y en este caso esta excitación produce menos fotocon-

ductividad que la correspondiente a la superficie.

Continuando con el análisis del espectro de fotoconductividad de nuestras muestras recordemos que la línea excitónica que aparece en absorción a nitrógeno líquido en el espectro ordinario está ubicada alrededor de 5330 Å. Puede verse en la fig. 5II que alrededor de esta longitud de onda no aparecen claramente ni máximos ni mínimos. Esta muestra se encuentra en vacío en un criostato especial diseñado para implantación de iones a bajas temperaturas. La presión alrededor de la muestra es cercana a 10^{-6} Torr. En la fig. 6II encontramos el espectro de la misma muestra después de haber permanecido a temperatura ambiente en el mencionado vacío por un tiempo de 10 horas. Los cambios producidos son notables y revelan la importancia de la superficie y zonas próximas. La explicación de los cambios reside en el hecho que en las condiciones de vacío y temperatura en que estuvo la muestra se ha producido una débil sublimación que presenta con el tiempo una superficie nueva expuesta a la luz. Esta superficie no presenta los defectos de la inicial lo que trae como consecuencia que se produzca un máximo en las líneas de absorción alrededor de 5330 y 4940 Å. Además en la fig. 6II puede verse el máximo de impurezas en 5390 Å. Dejando de lado este último el espectro que se obtiene es el obtenido por otros autores para un cristal tipo I (6,8).

Habiéndose conseguido un cristal de yoduro mercurio que presenta las características del tipo I como el correspondiente a la fig. 6II es interesante ver si puede transformarse a tipo II por un trabajo mecánico de la superficie al cual nos referimos anteriormente. En la fig. 7II se muestra el espectro del mismo cristal de la fig. 6II después de raspar la superficie con una varilla de vidrio. La sensibi-

lidad disminuye en todo el espectro respecto de la muestra sin raspar aunque ahora la contribución para luz fuertemente absorbida es mucho menor que la correspondiente al pico de impurezas. En la zona de largas longitudes de onda aparece un nuevo pico (5560) que ha sido observado en otras muestras y que podría estar relacionado con la emisión luminiscente que tiene lugar cerca de $5600 \text{ \AA}$. Nos encontramos ahora en presencia de un fotoconductor tipo II análogo al de otros autores con la diferencia que en vez de un máximo alrededor de 5360 nosotros tenemos el máximo de impurezas en $5390 \text{ \AA}$ (6,8). El máximo obtenido por otros autores en $5360 \text{ \AA}$ es llamado "falso" pues aparece por la depresión en la raya de excitones. Según Gross et al. (6) este máximo puede estar comprendido entre 5350 y $5390 \text{ \AA}$ para distintas muestras. Esto podría quizás relacionarse con la menor o mayor amplitud del máximo en $5390 \text{ \AA}$ que podría presentarse en esas muestras. Para ver si nuestros cristales conservan este "falso" pico enmascarado por el de impurezas la muestra de la fig. 7II fué ahora clivada dejando una nueva superficie expuesta a la luz. El nuevo espectro se muestra en la fig. 8II en presencia de luz de "quenching" proveniente de una lámpara de tungsteno y un filtro que deja pasar radiación de longitud de onda mayor que 1 micrón (sabemos que el "quenching" actúa preferentemente sobre el máximo de impurezas como se puede ver en la fig. 5II). Se ve claramente la presencia del "falso" pico en 5360 , obteniéndose ahora el espectro de un fotoconductor tipo II con la adición del pico de impurezas. Disminuyendo la intensidad de la radiación infrarroja el máximo de impurezas aumenta cubriendo de este modo el pico "falso".

Respecto del pico de impurezas podemos mencionar lo siguiente: al quitar la luz de "quenching" se produce un movimiento neto de e-

electrones desde los centros sensibilizantes hacia centros de recombinación más rápidos aumentando de este modo la vida media electrónica. Esta transferencia de electrones es muy lenta para los niveles de iluminación que se usan en la determinación de los espectros (ranura de salida del monocromador pequeña). Si la determinación del espectro se realiza en presencia de luz que puede producir "quenching" o la muestra ha estado recientemente iluminada con esta luz, el pico de impurezas puede aparecer muy pequeño por no haberse logrado el equilibrio o inclusive puede no aparecer.

Como dijimos anteriormente, yoduro mercúrico puede pasar de tipo II a tipo I por un adecuado tratamiento térmico. Este tratamiento térmico involucra toda la muestra y produce variaciones del estado del material tanto en la parte interna como en la superficie. Asimismo puede variar las condiciones de esta última en lo que respecta a los gases adsorbidos. Hemos logrado la misma transformación II $\rightarrow$ I por sublimación de la muestra en vacío a temperatura ambiente lo cual muestra claramente que el efecto se debe a cambios producidos en la zona cercana a la superficie. De esta forma podría estudiarse la influencia de distintos grados de deformación superficial como fue hecho en sulfuro de cadmio (7) y estimando el espesor de la capa sublimada podría obtenerse la profundidad hasta la cual llega la deformación o daño debido al tratamiento superficial. Por ejemplo, en silicio, mediante mediciones de la altura de la barrera Schottky en contactos de níquel, se encuentra que la profundidad del daño o deformación inducido por el pulido a espejo es por lo menos de 1 micrón (12a). El espectro de excitación de luminiscencia de yoduro mercúrico desarrolla un mínimo en la línea excitónica después de un leve tratamien-

to superficial con un algodón humedecido(12b). Esta luminiscencia es la amarilla-verdosa ($5650 \text{ \AA}$) no encontrándose mas que máximos en el mismo espectro para la luminiscencia roja ($6250 \text{ \AA}$). Sería interesante estudiar el espectro de emisión de luminiscencia para la banda que es adjudicada a la aniquilación de excitones(8), en función del estado superficial de cristales de yoduro mercurico, ya que las variaciones de la eficiencia cuántica β , para el efecto fotoeléctrico interno debe alterar la intensidad luminosa emitida en la mencionada banda. Este estudio debería hacerse acompañado del estudio del espectro de fotoconductividad en un mismo cristal.

Por último, relacionado con el espectro de fotosensibilidad y según ya mencionamos sulfuro de cadmio podría ser convenientemente estudiado después de haber sido implantado. En efecto, la creación de una zona amorfa superficial ha sido discutida en el caso de implantaciones realizadas con bismuto. Según Govind y Fraikor(12c) esta zona no es detectable aún para dosis del orden de $10^{16}/\text{cm}^2$. Una posibilidad sería usar el hecho de que las líneas excitónicas están polarizadas y no se debería encontrar una fuerte dependencia con la polarización de la luz incidente si la zona cercana a la superficie es predominantemente amorfa.

b) Espectro de excitación a temperatura de helio líquido.

No se ha encontrado en la literatura mediciones de fotoconductividad a helio líquido y hemos obtenido el espectro para compararlo con el correspondiente a la absorción óptica a esa temperatura. Según Sieskind(9) el espectro de absorción continua de cristales que son perpendiculares al eje presenta un borde en $5230 \pm 50 \text{ \AA}$ y una banda situada alrededor de 4900 . En sus muestras fabricadas con

yoduro Rhône-Poulenc aparece una banda en 5305 Å. En la fig. 9II tenemos el espectro de fotoconductividad a temperatura de helio líquido. Vemos que la comparación con el espectro de absorción es excelente presentando los cristales un comportamiento tipo I con máximos en las líneas excitónicas 4900 y 5305 Å.

c) Espectro de excitación en función de la temperatura.

Bube (5) ha estudiado el corrimiento de las curvas de fotosensibilidad con la temperatura pero no hace mención de la polarización de la luz respecto del eje c del cristal. El máximo de fotoconductividad que obtiene a temperatura ambiente está situado alrededor de 5900 Å. Ya Bergmann y Hansler (1) habían obtenido a temperatura ambiente un máximo relativamente ancho cerca de 5530 Å. Putseiko (2) encuentra además de este máximo un pico suplementario en la fotosensibilidad alrededor de 5900 Å. Chepur (4) mostró que el pico en 5900 Å depende de la técnica de preparar las muestras lo que indicaría que es debido a impurezas o defectos. Gulyamov et al. (13) al estudiar la fotoconductividad de yoduro mercurico a altas presiones hidrostáticas encuentran a temperatura ambiente un máximo en 5800 Å el cual es acreditado al canto de absorción fundamental. También Niilisk et al. (14) encuentran un pico alrededor de este valor.

Hemos estudiado el espectro de excitación en función de la temperatura en muestras crecidas por sublimación sin pasar la transformación amarilla-roja. En la fig. 10II pueden verse los espectros de una de estas muestras a diversas temperaturas. Los máximos se desplazan hacia menores longitudes de onda con la disminución de la temperatura. El máximo en 5870 Å a temperatura ambiente se

desplaza hasta que al llegar alrededor de 130°K empieza a desaparecer sobrepasado por la contribución de longitudes de onda mas cortas. En esta muestra a temperatura de nitrógeno líquido el máximo que aparece está ubicado en $5360 \text{ \AA}$. En muestras donde el estado de la superficie es tal que la contribución en $5360 \text{ \AA}$ es pequeña el máximo alrededor de 5870 a temperatura ambiente se transforma en el pico en 5390 a nitrógeno líquido, el cual lo habíamos asociado a impurezas. Concluimos de estas observaciones que el pico en $5870 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente efectivamente es debido a impurezas o defectos y no debe atribuirse al ancho de la banda de energías prohibidas.

Sieskind (9) ha comparado sus valores de energía entre los bordes de banda de valencia y conducción obtenidos ópticamente con los valores obtenidos mediante fotoconductividad por Bube (5). Sieskind encuentra que los valores a partir de fotoconductividad dan, por encima de 100°K , energías menores que las encontradas ópticamente. De acuerdo con nuestros espectros de la fig. IOII deducimos que esto se debe a la mayor contribución a la fotoconductividad del pico de impurezas con el aumento de temperatura.

d) Espectro de excitación en función de la tensión aplicada.

Hemos encontrado que el espectro de excitación de fotoconductividad a nitrógeno líquido y baja tensión depende del valor de esta última. En la fig. 11II se observan espectros para varias tensiones aplicadas. Para $1,5 \text{ V}$ se encuentran dos máximos, el correspondiente a mayor longitud de onda va disminuyendo con el aumento de tensión de tal modo que a 9 V desaparece. La desaparición de un pico de excitación en la zona de larga longitud de onda tam-

bien ocurre para muestras crecidas en acetona como puede verse en la fig.12II. En este caso la muestra contiene al eje c de modo que los espectros ordinario y extraordinario están mezclados pues la luz no está polarizada. El máximo que desaparece con el aumento de tensión corresponde a una longitud de onda donde está ubicado el máximo del espectro del efecto fotovoltaico. Este efecto proviene del contacto yoduro mercurioo-grafito donde probablemente existe una barrera del tipo Schottky (5). A medida que aumenta la tensión algunos cambios ocurren en la barrera que hacen que la distribución de potencial sea más homogénea y no tan concentrada en los contactos. La contribución a la fotoconductividad de la zona de la barrera iría en esta forma disminuyendo con el aumento de tensión. El máximo en la zona de efecto fotovoltaico disminuiría respecto de la contribución en todo el volumen de la muestra. De ser cierta esta suposición y teniendo en cuenta que yoduro mercurioo presenta una fotopolarización debido a la barrera en los contactos (15), hemos estudiado el comportamiento de la muestra cuyo espectro aparece en la fig.12II al aplicar sucesivas tensiones crecientes. La disminución de la corriente despues del instante inicial de aplicación de la tensión se debe a la polarización del material. En la fig.13II se muestra que para 0,3 V aplicados hay una fuerte polarización la cual disminuye notablemente a partir de aproximadamente 1,5 V lo cual indicaría una disminución de la importancia de la barrera en su contribución a la fotoconductividad. Al disminuir la importancia de la barrera aparecería una contribución del resto del material que debe tener un espectro de fotosensibilidad corrido a longitudes de onda más cortas. En esta forma se explicarían los cambios observados en la distribución espectral de fotoconductividad que apare-

cen en la fig.12II.

En la fig.14II se muestra la fuerte polarización al aplicar 1,2 V. Al disminuir la tensión a 0,9 V aparece una corriente de sentido contrario.

La disminución de la resistencia de la muestra con el aumento de la tensión aplicada debido a la "ruptura" de la barrera se observa como un cambio bastante brusco en la pendiente de la característica tensión-fotocorriente. La fig.15II muestra la fotocorriente resultante de la aplicación de una tensión alterna y una continua superpuesta donde se ve la disminución brusca de la resistencia de la muestra cuando la tensión alcanza un cierto valor. A partir de este valor se observa en la fig.12II una contribución de toda la muestra y no solamente de la barrera. De allí en adelante la característica es prácticamente óhmica hasta tensiones del orden de los 500 V.

B. "Quenching" Optico

Como mencionamos en la parte correspondiente al espectro de excitación, yoduro mercúrico rojo presenta el fenómeno de "quenching" óptico o sea la disminución de la fotoconductividad producida por una luz llamada primaria debido a la presencia de radiación infrarroja de apropiada longitud de onda. La luz primaria tiene en general una longitud de onda cercana al borde de absorción y se la elige de modo de producir una excitación aproximadamente constante en todo el volumen de la muestra. En el caso de yoduro mercúrico, según puede observarse en la fig. 5II el "quenching" actúa preferentemente sobre el máximo en 5390 Å. Todas nuestras mediciones de "quenching" han sido realizadas a temperatura de nitrógeno líquido donde nuestras muestras presentan un comportamiento óhmico en el rango de tensiones utilizadas.

Hemos determinado el espectro de "quenching" de muestras que poseen gran sensibilidad en 5390 Å. Esta sensibilidad en la zona de longitudes de onda primarias para las cuales el "quenching" es fuerte, nos ha permitido realizar mediciones de fotoconductividad en función de la intensidad de la luz primaria para varias intensidades de luz de "quenching". A partir de estas mediciones puede determinarse la sección eficaz de captura para electrones (S_n) correspondiente a los centros sensibilizantes haciendo uso de la ecuación (40) del Apéndice.

El modelo descripto en el Apéndice para explicar el fenómeno de "quenching" en fotoconductores es debido a Rose (16) y ha sido aplicado con éxito a materiales como SCd, SSe, AsGa, PIn y TeZn. El valor de S_n obtenido en estos casos (17) es de alrededor de 10^{-21} cm^2 .

Este valor que es aproximadamente el mismo para muestras con distintos grados de pureza y aún distintos materiales hace suponer que los centros sensibilizantes están asociados con defectos intrínsecos y no con impurezas.

Es interesante comprobar si yoduro mercuríco puede agregarse a la lista anterior de fotoconductores en cuanto a la aplicación del modelo de Rose. El espectro de "quenching" de yoduro mercuríco ha sido obtenido por Zolotarev et al. (15) en conexión con la fotopolarización en el infrarrojo. Estos autores obtienen dos máximos de "quenching": uno alrededor de 1.4μ y otro alrededor de 1.8μ . La magnitud que representaremos en el espectro de "quenching" es la siguiente:

$$\frac{(I)_0 - (I)_q}{(I)_0} \cdot 100 \quad (\%)$$

donde $(I)_0$ = fotoconductividad sin luz de "quenching"

$(I)_q$ = fotoconductividad con luz de "quenching".

En la fig. 16II puede verse el espectro de "quenching" de nuestras muestras el cual ha sido obtenido manteniendo constante el flujo de fotones infrarrojos a lo largo de todas las longitudes de onda. Esto se ha conseguido midiendo la energía de salida del monocromador con una termopila como se muestra en la parte experimental. De la fig. 16II observando el borde de baja energía deducimos que el "quenching" comienza aproximadamente en 0.52 ev. Este sería el valor que corresponde a la energía óptica entre el borde de la banda de valencia y los centros sensibilizantes. Aunque habría que fijar un criterio para determinar esta energía a partir del espectro, el acuerdo con el promedio de varias muestras determinado por "quenching" térmico es muy

bueno. En efecto, Bube(5) encuentra para la mencionada energía el valor 0.51 ev. El valor obtenido del espectro determinado por Zolotarev et al. es del orden de 0.62 ev. En la parte de alta energía del espectro de estos autores el "quenching" comienza alrededor de 1.2μ mientras que en el nuestro comienza en 0.6μ . No se conoce el espectro de excitación de fotoconductividad de los cristales utilizados por Zolotarev et al. pero es muy probable de que el "quenching" comience a longitudes de onda mas largas debido a que la fotosensibilidad se extiende a longitudes de onda mas largas. La excitación primaria en esta zona (0.6 a 1.2μ) competiría con el "quenching" en los cristales de los mencionados autores. El espectro de fotosensibilidad indica que nuestros cristales no son excitados por luz primaria en la zona mencionada de longitudes de onda. Desde este punto de vista nuestros cristales serían mas puros o perfectos.

En la fig. 17II se muestran las curvas de fotoconductividad en función de la luz primaria ($\lambda = 5390\text{\AA}$) para diferentes valores de intensidad de "quenching" incluyendo cero. Conociendo el valor de la movilidad μ a la temperatura de nitrógeno líquido ($\mu = 200 \text{ cm}^2/\text{Vseg}$, determinada a partir del efecto foto-Hall) los valores de la densidad electrónica n_b a usar en la ecuación que da la sección eficaz de captura para electrones de los centros sensibilizantes (40 del Apéndice) son dados por el valor de fotocorriente correspondiente a la intersección de la prolongación de las curvas de la fig. 17II con la recta de "quenching" cero. En la fig. 18II se han representado los valores de n_b en función de la intensidad de "quenching". La pendiente de la recta trazada en dicha figura es de 0.97. Vemos así que la proporcionalidad que implica la ecuación (40) del Apéndice entre n_b y el flujo

de fotones de "quenching" se cumple para yoduro mercúrico. Los valores de S_n han sido calculados para los seis pares de valores experimentales (n_b, I_{q0}) representados en la fig. 18II. Los valores que se obtienen para estos seis puntos dan como resultado un promedio para $S_n = (8.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. La velocidad térmica de los electrones ha sido calculada teniendo en cuenta la masa del electrón considerado libre y el valor que resulta a nitrógeno líquido es $v_n = 5 \cdot 10^6 \text{ cm/seg.}$

La evaluación de la sección eficaz óptica S_0 de los centros sensibilizantes para la luz de "quenching" es realmente difícil pues no existen fórmulas ni mediciones experimentales en que apoyarse para obtener su valor en yoduro mercúrico. Aún en sulfuro de cadmio no existe sino un orden de magnitud para S_0 obtenido en una forma que también puede aplicarse a yoduro mercúrico. Esto es, considerar el caso de absorción intrínseca y calcular S_0 con la ecuación (38) del Apéndice. De esta forma tomando como coeficiente de absorción el valor $10^5/\text{cm}$ (9) y una densidad molecular de $10^{22}/\text{cm}^3$ obtenemos para S_0 el valor 10^{-17} cm^2 . Mediciones de S_0 han sido realizadas para el caso de excitación electrónica de centros debidos al cobre en cristales de SCd:I:Cu (18). Los valores obtenidos son del orden de 10^{-17} cm^2 que es mayor que el obtenido para el caso intrínseco que es de $4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ (17). Posteriormente se ha determinado la sección eficaz óptica para el caso de excitación electrónica desde los centros sensibilizantes en sulfuro de cadmio midiendo la saturación de fotoconductividad obteniéndose un valor de $3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (19). Teniendo en cuenta estos valores y mediciones de S_0 realizadas en silicio para impurezas aceptoras del grupo III por Burstein et al. (20) hemos elegido como orden de magnitud para S_0 en yoduro mercúrico el valor 10^{-17} cm^2 . Este es el valor que hemos usado

para el cálculo de la sección eficaz de captura S_n . La sección eficaz de captura para huecos de los centros sensibilizantes, S_p , tiene en el modelo de Rose un valor "normal". Bube (5) ha obtenido para la relación S_p/S_n el valor aproximado de 10^3 . Usando nuestro valor $S_n = 8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ encontramos que $S_p = 8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ o sea del orden de la sección eficaz geométrica. Tanto la identidad de los centros sensibilizantes como el mecanismo de captura es desconocido en yoduro mercurio. Para hacer un análisis de los mecanismos posibles (centro repulsivo, neutro, captura radiativa, "tunneling") que conducen a valores de S_n muy pequeños respecto del valor geométrico es necesario el conocimiento de otros parámetros como ser la energía de los fonones, el coeficiente de absorción para los fotones emitidos en el caso de captura radiativa, etc. así como la dependencia de S_n con la temperatura. Estos mecanismos han sido analizados en SCd (17) en donde se concluye que la causa del pequeño valor de la sección eficaz se debe a la recombinación radiativa en un centro neutral.

III. CORRIENTE ESTIMULADA TERMICAMENTE

Si se ilumina una muestra fotoconductor a bajas temperaturas los niveles de trampas para electrones que se encuentran debajo del correspondiente nivel de Fermi se llenan. Quitando la iluminación y calentando la muestra en presencia de un campo eléctrico aplicado se obtiene una corriente que es función de la temperatura. Las curvas que dan esta dependencia se denominan de corriente estimulada térmicamente (CET). En efecto, al aumentar la temperatura el nivel de Fermi para electrones se desplaza hacia el centro de la zona de energías prohibidas despojándose de electrones los niveles que quedan por encima. Estos electrones son excitados térmicamente a la banda de conducción produciéndose de este modo un aumento de la corriente. Este fenómeno ha sido ampliamente usado para la determinación de parámetros de trampas como ser profundidad, sección eficaz de captura y densidad.

Curvas de corriente estimulada térmicamente en yoduro mercuríco rojo han sido obtenidas por Bube(5). El método usado en este caso (método de Bube) para la determinación de la profundidad se basa en la suposición de que existe equilibrio térmico entre los niveles de trampas y la banda de conducción durante el vaciamiento de los primeros y de que el máximo en las curvas C.E.T. se produce al pasar el nivel de Fermi por la posición de la trampa.

Una vez emitido desde la trampa a la banda de conducción el electrón puede ser reatrapado o puede recombinarse con un hueco. Si la probabilidad de ser reatrapado es mayor que la de recombinarse se dice que el reatrapamiento es rápido y si ocurre a la inversa el reatrapamiento es lento. Los métodos para analizar las curvas

de C E T se basan en modelos que incluyen los casos de reatrapamiento rápido y reatrapamiento lento. El método de Bube es aplicable a casos de reatrapamiento rápido (21) y la profundidad de las trampas está dada por la relación

$$E_B = k T^* \ln (N_G / n_G^*)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T^* la temperatura a la cual se produce el máximo en la curva de C E T, N_G es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y n_G^* es la densidad electrónica en el máximo.

En la fig. 1 III se han representado las curvas C E T pertenecientes a un cristal crecido en alcohol etílico, usando varias velocidades de calentamiento. El polvo de yoduro mercuríco utilizado en la fabricación de este cristal ha sido preparado en nuestro laboratorio. Las curvas C E T correspondientes a cristales crecidos en acetona con polvo de yoduro proveniente de las casas British Drug Houses (BDH) y Fernández Berlusconi y Rocca (FBR) pueden verse en las figs. 2 III y 3 III respectivamente. Las figs. 4 III y 5 III muestran las curvas obtenidas con sendos cristales sublimados.

A diferencia de las curvas C E T obtenidas por Bube en yoduro mercuríco (5), las nuestras no presentan en ningún caso picos alrededor de 0°C.

Hemos aplicado el método de Bube a las curvas de la fig. 1 III. El valor que se obtiene para la energía de activación correspondiente al pico de menor temperatura es de 0.39 eV, y la correspondiente al de mayor temperatura de 0.50 eV. Los valores obtenidos por Bube para dos picos que aparecen en 142° y 196°K son 0.38 y 0.51 eV respectivamente. La movilidad en ambos casos fué tomada igual a $100 \text{ cm}^2/\text{Vseg}$.

Las curvas de la fig.1 III fueron analizadas también con un método que implica un reatrapamiento lento. Esto es el método de Hoogenstraaten (22) el cual requiere varias determinaciones de las curvas C E T para distintas velocidades de calentamiento β . Graficando la función $\ln (T^{*2}/\beta)$ vs. $(1/T^*)$ debería obtenerse una línea recta de pendiente E/k . A esta energía de activación la designamos con E_H . Los valores que hemos obtenido para los picos de menor y mayor temperatura son 0.09 y 0.13 eV respectivamente.

Un tercer método que se basa también en la determinación de una serie de curvas C E T para distintas velocidades de calentamiento es el de Haering y Adams (23) quienes encuentran la siguiente relación

$$\Delta\sigma^* = A e^{(-E/kT^* - 1)}$$

donde la constante A tiene un valor distinto según que el reatrapamiento sea rápido o lento y $\Delta\sigma^*$ es el aumento de conductividad debido al vaciado de trampas tomado en el máximo de la curva. De esta forma graficando $\ln \Delta\sigma^*$ en función de $1/T^*$ usando varias velocidades de calentamiento se debería obtener una recta de pendiente E/k . Esta energía de activación la designamos E_{HA} . Este método es independiente de la cinética de recombinación. Los valores que se obtienen para la energía de activación de los picos de la fig.1 III son $E_{HA} = 0.08$ y $E_{HA} = 0.15$ eV para el de menor y mayor temperatura respectivamente. Estos valores están de acuerdo con los obtenidos por el método de Hoogenstraaten que considera reatrapamiento lento. De acuerdo con estos resultados las trampas correspondientes al cristal de la fig.1 III se vacían en condiciones de reatrapamiento lento. En consecuencia el método de Bube aplicado a dichas trampas produce valores de energía de activación muy altos. Esta conclusión es

análoga a la que se obtiene en cristales de sulfuro de cadmio para picos localizados alrededor de las mismas temperaturas (150 y 190° K) que las encontradas en yoduro mercurico (21).

En la fig.1 IIII curva $\beta = 0.52\%$ seg se ha aplicado el método de Cowell y Woods(24) que consiste en reproducir analíticamente la curva C E T experimental. La curva analítica es una aproximación que considera la frecuencia de intento de escape $\nu = N_c \nu_s$, la vida media τ y la movilidad μ independientes de la temperatura en el intervalo de variación de la curva C E T. En este caso la corriente está dada aproximadamente por la fórmula (reatrapamiento lento) (24)

$$G = A \exp(-t - B e^{-t} t^{-2})$$

donde $A = n_t z e \mu \nu$ y $B = \nu E / k$; n_t es la densidad inicial de trampas llenas y $t = E/kT$. El valor de B está dado por la fórmula

$$B = e^{t^*} t^{*3} / t^{*+2}$$

donde $t^* = E/kT^*$ siendo T^* la temperatura a la cual ocurre el máximo de la curva C E T. Las curvas teóricas y experimentales se igualan en el máximo con la ayuda del parámetro ajustable A. Según los autores este método proporciona valores más precisos para la energía de activación ya que utiliza la curva experimental completa. Para obtener estos valores de energía es necesario estimarlos primero - mente con ayuda de cualquier otro método. Con esta energía de activación así estimada se dibuja la curva teórica con ayuda de la fórmula dada más arriba para la conductividad. Si esta curva reproduce la experimental la energía de activación estimada previamente es la correcta. En caso contrario hay que probar nuevamente con otro valor de energía ligeramente modificado.

La energía de activación determinada por este método para el pico de menor temperatura de la fig.1 III es 0.087 eV (curva con $\beta=0.52$). Los puntos dibujados sobre dicha curva corresponden a la conductividad teórica. Para aplicar este método es conveniente disponer de curvas C E T con máximos aislados unos de otros, es decir, que no se superpongan contribuciones de trampas con distintas energías de activación. En caso contrario hay que considerar la curva analítica como una superposición de varias curvas con distintas energías de activación las cuales deberían ser previamente estimadas. Otra posibilidad en estos casos es realizar lo que se conoce con el nombre de "thermal cleaning" que consiste en calentar el material una vez iluminado hasta una temperatura intermedia entre los dos picos cercanos para volver a enfriar y calentar nuevamente. La curva C E T obtenida en esta forma presenta casi exclusivamente el pico de mayor temperatura al cual puede aplicársele ahora cualquiera de los métodos conocidos para evaluarla. Hay que tener presente, en los casos en que se use el "thermal cleaning", que la densidad de trampas inicialmente llenas disminuye con este proceso.

Hemos aplicado el método de Cowell y Woods al pico de mayor temperatura de la fig.1 III, habiendo obtenido un valor $E_{CW}=0.25$ eV, que resulta casi el doble del valor obtenido por los otros métodos. De esta forma para este pico no podemos decidir el valor de la energía de activación. Habría que efectuar otras determinaciones con aplicación del "thermal cleaning".

En la fig.2 III se representa la curva C E T obtenida con un monocristal fabricado con polvo B.D.H. La fig.2a III muestra la curva obtenida para el mismo cristal después de realizar el "thermal

cleaning". El método de Cowell y Woods da para esta curva el valor $E_{CW} = 0.23$ eV. Como anteriormente, los puntos dibujados en la fig. 2a III representan la curva analítica. Esta corresponde al caso de reatrapamiento lento. Vemos que el ajuste de las dos curvas es en este caso particularmente bueno.

En la fig. 3 III se muestra la curva C E T correspondiente a un cristal crecido en acetona con polvo F.B.R.

La curva C E T correspondiente a un cristal sublimado se muestra en la fig. 4 III. El análisis con el método de Cowell y Woods produce una energía de activación para las trampas $E_{CW} = 0.36$ eV. Esta curva es típica de cristales sublimados aunque algunos presentan picos menores a menores temperaturas que la del máximo principal como puede observarse en la fig. 5 III.

La estimación de las energías de activación como paso previo a la aplicación del método de Cowell y Woods ha sido realizada con ayuda de la fórmula de Grossweiner(25)

$$E_G = 1.51 k T^* T' / (T^* - T')$$

donde T' es la temperatura a la cual la corriente alcanza el valor mitad de la correspondiente al máximo.

Teniendo en cuenta que el parámetro B que entra en la función aproximada que da la conductividad en el caso de reatrapamiento lento es igual a $N_C v_{SE} / \beta k$ hemos obtenido una estimación para la sección eficaz de captura de las trampas. Estas, juntamente con las energías de activación obtenidas, aparecen en las correspondientes figuras.

El intento de obtener las curvas C E T con el campo de polarización que se crea en I_2Hg al iluminar con tensión aplicada, fué negativo. Esto ha sido conseguido por otros autores en este material (26).

IV. PARTE EXPERIMENTAL

A. Preparación de monocristales

El polvo de yoduro mercúrico ha sido preparado en nuestro laboratorio a partir de los elementos. El yodo es bisublimado y proviene de los laboratorios Rhône-Poulenc. El mercurio es destilado y purificado. No se conoce el contenido de impurezas de los elementos. Para la fabricación del yoduro se coloca en un matraz 100gr. de mercurio y se echa sobre el mismo 1 litro de alcohol etílico. Se disuelven 10 gr de yodo en el alcohol. Se agita la solución hasta que se aclare y se vuelve a agregar otros 10 gr de yodo agitando nuevamente. La cantidad de yodo total debe estar unos gramos en exceso de la correspondiente a estequiometría. De este modo se obtiene un precipitado rojo de yoduro mercúrico. Los elementos también pueden combinarse en la fase de vapor calentando el mercurio y el yodo en un matraz. De este modo se elimina el problema de la contaminación por las impurezas del alcohol. Nosotros hemos usado parcialmente la combinación en la fase vapor pero siempre usamos alcohol en última instancia de modo que siempre existe la contaminación por el solvente.

El exceso de yodo puede separarse conectando un tubo de vidrio que contiene el polvo de yoduro a un sistema con un vacío final del orden de 10^{-5} torr a través de una trampa de aire líquido. En esta forma el yodo libre se deposita en la trampa quedando en el tubo el material listo para crecer los monocristales. Sin embargo, con el fin de evitar grandes cambios de volumen durante el crecimiento, es preferible sinterizar el producto sometándolo

a temperatura el tiempo necesario para aumentar el grano al tamaño requerido. Después se tritura en un mortero si es necesario.

Los monocristales se han crecido a partir de una solución saturada y por sublimación en vacío. Los cristales obtenidos a partir de solución en alcohol etílico o acetona son generalmente paralelepípedos de base rectangular que crecen preferentemente a lo largo del eje c. La solución saturada con yoduro mercúrico se coloca en una probeta colocándose luego ésta en reposo a una temperatura de unos $25 \pm 0.2^\circ \text{C}$. Al evaporarse el solvente la solución se sobresatura hasta que por fin los cristales comienzan a formarse. Uno de los problemas mas serios de este método de crecimiento es que la solución al evaporarse en la superficie enfría ésta y el yoduro tiende a precipitar sobre la misma no lográndose un crecimiento uniforme de un cristal sino por el contrario la formación de muchos irregulares. Para evitar esto suelen elegirse algunos cristallitos de buena calidad los que posteriormente son introducidos en otra probeta de crecimiento para servir de semilla. En esta forma se han logrado algunos cristales de buena calidad y tamaños del orden $6 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$. Análisis Laue de rayos X confirman el carácter monocristalino de las muestras y su orientación.

En general el crecimiento a partir de solución produce velos e inclusiones en los cristales, característico de un crecimiento no uniforme. Coleman (27) ha estudiado varios métodos de crecimiento a partir de soluciones en acetona, ácido yodídrico y agua-yoduro de potasio. También ha crecido cristales en un gel de metasilicato de sodio. Según Coleman los mejores cristales de yoduro mercúrico han sido obtenidos a partir de una solución en ácido yodídrico.

Los métodos comunes de crecimiento desde la fase líquida no se aplican a yoduro mercurico por cuanto este compuesto sublima antes de llegar al punto de fusión.

El crecimiento por sublimación presenta el inconveniente de que el material al ser calentado por encima de 127°C transforma desde la fase tetragonal (roja) a la ortorómbica (amarilla). Al enfriar un cristal amarillo sublimado transforma a la fase roja. Si la fase amarilla es retenida pueden obtenerse resultados ópticos falsos (27). En cualquier caso la transformación amarilla $\rightarrow$ roja es acompañada por una severa deformación de los cristales como puede observarse en la fig. 1IV. Allí se muestra un diagrama Laue de rayos X tomado de un trabajo de Newkirk (28), correspondiente a un cristal rojo que anteriormente era amarillo.

Hemos obtenido cristales por sublimación en vacío crecidos en la fase roja. En efecto, en un vacío del orden de 10^{-6} torr, yoduro mercurico sublima apreciablemente por debajo de la temperatura de transformación de la fase tetragonal a la ortorómbica. De este modo las muestras crecen en la fase roja produciendo aún después del enfriamiento cristales transparentes sin inclusiones o velos y sin deformaciones (29). El método experimental usado es una modificación del método de crecimiento descrito por Piper y Polich (30) para crecer compuestos II-VI. Se basa en el calentamiento del material en vacío hasta una temperatura suficiente para producir adecuada sublimación. En estas condiciones los cristales se forman en las zonas de menor temperatura donde el vapor sobresatura el ambiente.

Un esquema del horno de crecimiento se muestra en la fig. 2IV. Consta de dos tubos de vidrio Pyrex uno dentro del otro y cerrados

en un extremo. El diámetro del tubo interior es de 30 mm y el del exterior 40 mm y están aislados térmicamente por una empaquetadura de amianto. El tubo interior lleva bobinado sobre su parte externa un calefactor de Khantal que es alimentado por una fuente de tensión regulada. La temperatura a lo largo del horno es medida con una termocupla fina (0.1 mm de diámetro) de chromel-alumel y aparece representada en la misma figura en la zona de interés para el crecimiento.

El material policristalino se encuentra en la parte inferior de una ampolla de pyrex que es cerrada con un vacío mejor que 10^{-5} torr. La parte conectada al equipo de vacío se cierra dejándola cónica para favorecer el crecimiento de un solo cristal. La ampolla está colgada mediante un alambre fino de un mecanismo de movimiento diferencial que permite subirla con una velocidad de 1-3 mm por día. Además la muestra puede rotar alrededor de su eje con una velocidad aproximada de 1 vuelta por minuto. Inicialmente la parte cónica de la ampolla se encuentra en la zona de mayor temperatura y se la hace subir lentamente en forma manual hasta que la temperatura de dicha parte sea unos grados mayor que la de la carga. Posteriormente se conecta el mecanismo diferencial que es accionado por un motor eléctrico. Esto evita que quede polvo almacenado en el cono desde el momento en que se cerró el tubo ya que dicho polvo favorecería el crecimiento de muchos cristales.

Después de un cierto tiempo se ven aparecer varios cristales los que continúan creciendo hasta tocarse lo que indicaría que el intento no fué exitoso. Sin embargo, a partir de un cierto momento, uno o dos monocristales en forma de plaquetas perpendiculares al

eje c. Estas plaquetas crecen hasta tocarse entre ellas o la pared de la cápsula. El tamaño de las plaquetas es comparable a las mejores obtenidas a partir de solución de ácido yodídrico (27).

En la fig. 3IV se muestra un monocristal típico con un espesor de 0.3 mm. Estos cristales resultan muy convenientes para el estudio de la estructura excitónica en el espectro de absorción (31). De un cristal como el que se muestra en la fig. 3IV pueden obtenerse varios por clivage en un plano perpendicular al eje c. Esto muestra el carácter monocristalino del material ya que yoduro mercurico tiene una estructura de capas perpendiculares al eje c con uniones entre las capas a través de átomos de yodo (32) por medio de fuerzas de Van der Waals. El clivage se produce por la ruptura de estas uniones débiles. En la fig. 4IV puede observarse una fotografía Laue de reflexión de rayos X obtenida con uno de los cristales crecidos por sublimación en la fase roja.

B. Mediciones

Describiremos primero los criostatos utilizados. En su mayor parte las mediciones de fotoconductividad han sido realizadas en el criostato que aparece en la fig. 5IV el cual lo hemos diseñado para trabajar hasta temperaturas de helio líquido. Lo hemos usado para el estudio del espectro de excitación de fotoconductividad y su variación con la temperatura desde nitrógeno líquido hasta temperatura ambiente. Uno de los problemas principales en el diseño de este tipo de criostatos es la necesidad de proveer ventanas transparentes a la radiación electromagnética que debe llegar hasta la muestra que se encuentra a bajas temperaturas. En nuestro

caso las ventanas usadas son de Pyrex, pero son fácilmente intercambiables con otras puesto que el cierre para vacío se efectúa con arosellos ("O" rings). En esta forma se puede extender el rango de posibles longitudes de onda de la radiación. La no disponibilidad de tubos de acero inoxidable sin costura y de gran diámetro hizo necesario en este caso el uso de Pyrex para la construcción del termo exterior para nitrógeno líquido. El vidrio tiene además la ventaja de la transparencia que permite ver por ejemplo el nivel de refrigerante o la alineación de elementos internos. La parte interior del criostato que contiene el soporte de muestra, recipiente con refrigerante, etc. es realizada en metal y todo el conjunto resulta fácilmente cambiabile por otro (por ej. por un tubo de acero inoxidable poco masivo para corriente estimulada térmicamente). Esto es posible gracias a la facilidad con que puede alinearse la muestra. En efecto, como la parte superior del termo de vidrio (boca) no resulta perpendicular a su eje en la mayoría de los casos, al asentar el termo contra el arosellos ubicado en la parte metálica la muestra queda desalineada (ver fig. 5IV). En la misma figura pueden apreciarse tres tornillos (a) que permiten realizar la alineación girando los mismos adecuadamente mirando por una de las ventanas ópticas. Además el fuelle superior (b) y la manivela (c) permiten que la muestra sea colocada a la altura de las ventanas. Esta operación casi siempre es necesaria ya que la parte interior se contrae al enfriar.

El diseño del termo de vidrio es análogo a la parte correspondiente a las botellas térmicas usadas en estudios ópticos a bajas temperaturas por Schoen et al. (33) salvo la parte superior que debe

acomodar ahora la parte metálica que contiene las salidas para vacío, cables y termocuplas, así como la salida del gas helio a la línea de recuperación.

La parte interna metálica tiene la ventaja sobre el Pyrex de que no es permeable para el helio gaseoso a temperatura ambiente. El contacto térmico de la muestra con su soporte enfriado se realiza en nuestro caso por conducción a través de sólidos no usándose gas helio de intercambio como comúnmente se hace. El uso de gas de intercambio en los criostatos para propiedades ópticas requiere el uso de ventanas internas enfriadas (salvo que la iluminación se realice desde arriba lo que constituye otra posibilidad para el diseño de este tipo de criostatos). Estas ventanas, que deben fabricarse con materiales de distinto coeficiente de dilatación, se rompen frecuentemente al enfriar aunque se han logrado uniones satisfactorias que han permitido repetidos enfriamientos y calentamientos (3). Este mismo problema se presenta para lograr contacto térmico en criostatos con recipientes de refrigerante fabricados en vidrio y sin el auxilio de gas de intercambio. Allí se hace necesario una unión vidrio-metal con el consiguiente peligro de roturas.

El soporte de la muestra puede verse en la fig. 6IV. El cristal se cementa a un disco de cuarzo cristalino (1) de aproximadamente 1 cm de diámetro y 0.01 cm de espesor el cual a su vez está cementado a un disco de cobre (2) de 1 cm de diámetro y 0.1 cm de espesor. El cemento utilizado está constituido por una capa muy delgada de G.E. 7031 que se mantiene flexible a bajas temperaturas y con conductividad térmica relativamente alta. El conjunto, juntamente con el anillo (3) que lleva los terminales de corriente (alambre de cobre

esmaltado) se introduce en un tubo (4) que se encuentra en contacto con el refrigerante. Un anillo roscado (5) permite presionar el conjunto contra el tubo para lograr un mejor contacto térmico. Los terminales de corriente quedan de este modo cerca de la muestra o tocando los contactos previamente pintados sobre la muestra con Aquadag (grafito coloidal). Posteriormente se deposita mas Aquadag sobre los contactos hasta cubrir el cobre. Los terminales no deben tocar la muestra directamente por cuanto el yoduro mercúrico reacciona químicamente con el cobre. El disco (2) lleva un agujero central para el estudio de la absorción óptica o luminiscencia. Para la fotoconductividad puede no tenerlo en cuyo caso mejora el contacto térmico.

La temperatura de la muestra se mide con una termocupla de chromel-alumel de 0.1 mm de diámetro colocada sobre el cuarzo cerca de la muestra. En este tipo de montaje donde no se usa gas de intercambio hay que asegurarse que por un mal contacto térmico o demasiada intensidad de luz la muestra no se encuentre a una temperatura muy alejada de la que indica la termocupla. Esto que podría constituir un serio problema en un material aislante puede resolverse fácilmente en este caso. En efecto, midiendo el espectro de fotoconductividad de yoduro mercúrico en muestras sumergidas en el refrigerante hemos encontrado que a 77°K un pico de impurezas se encuentra alrededor de 5390 Å. Considerando que la zona de energías prohibidas varía con la temperatura con un coeficiente aproximado de $10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{K}$ encontramos que con el montaje de la fig. 6IV la temperatura no se aleja mas que unos pocos grados de nitrógeno líquido después de un tiempo de introducir este refrigerante en el depósito

correspondiente. Si introducimos nitrógeno líquido en el termo externo de vidrio el blindaje de aluminio que rodea la muestra se enfría (ver fig. 5IV) y la temperatura de la muestra alcanza un valor que no excede los 80°K . Para alcanzar temperaturas inferiores a nitrógeno líquido se bombea sobre el mismo con una bomba mecánica.

Para efectuar mediciones a temperaturas intermedias entre 77°K y ambiente se llena el termo de vidrio como asimismo el recipiente superior para nitrógeno líquido con este refrigerante y se regula la temperatura regulando la corriente que pasa por un calefactor de manganina esmaltada que se encuentra bobinado cerca de la muestra sobre el soporte de la misma (fig. 6IV). Esta regulación de corriente puede llevarse a cabo con una fuente de tensión programada Kepco KS-60-20M y un milimicrovoltímetro Keithley 149. La tensión de la termocupla alimenta el milimicrovoltímetro cuya salida se conecta a la fuente de forma de producir una realimentación negativa que tiende a mantener constante la temperatura. En esta forma puede lograrse una regulación muy precisa de temperatura.

Se han usado también dos criostatos metálicos mas pequeños con características análogas a las del que mencionamos últimamente. Uno de ellos ha sido diseñado y usado para irradiar con protones muestras de yoduro mercurico enfriadas a 77°K . En el mismo criostato se hacen mediciones de absorción y fotoluminiscencia en las muestras irradiadas que han permanecido en todo momento a baja temperatura. El otro criostato se usó para las mediciones de corriente estimulada térmicamente y ha sido construido con un recipiente para refrigerante de poca masa para poder calentar la muestra a una velocidad suficiente como para obtener picos adecuados. Si la velocidad de ca-

lentamiento es poca los picos aparecen ensanchados y bajos haciéndose difícil la ubicación de la temperatura del máximo.

Para el estudio del "quenching" óptico, teniendo en cuenta las altas intensidades usadas, se hace necesario sumergir las muestras en el refrigerante. Esto se consigue en forma conveniente cementando la muestra a la parte exterior del fondo plano de un tubo de Pyrex de aproximadamente 50 mm de diámetro. Al otro extremo del tubo se lo cierra con una ventana óptica. La muestra se introduce en un termo conteniendo nitrógeno líquido. Con este montaje se consigue bañar con el refrigerante todas las caras de la muestra salvo la que se ilumina con lo cual se evitan las fluctuaciones de fotocorriente debido a burbujas, etc. que ocurren en el líquido.

Para las mediciones a helio líquido se hizo un montaje similar al anterior con tubos de diámetro aproximado de 1 cm introducidos en los termos metálicos que se usan para almacenar dicho refrigerante. El mismo tubo que soporta la muestra sirve como tubo de luz ("light pipe"). La luz es introducida por la parte superior con la ayuda de un espejo o prisma.

En la fig. 7IV puede observarse el montaje de la muestra para medir el efecto foto-Hall. El cristal se cementa a un disco de cuarzo cristalino que a su vez se cementa a un reborde del orificio del portamuestras quedando perpendicular al campo magnético. La luz, que proviene de la parte superior es reflejada hacia la muestra por un espejo colocado a 45° . El aire es previamente evacuado del sistema y el conjunto se sumerge en nitrógeno líquido.

Fotoconductividad

La luz monocromática usada en las mediciones de fotoconductividad proviene de un monocromador Bausch & Lomb de alta intensidad con una dispersión en el visible de 64 Å/mm ; entre 0.7 y 1.6μ la dispersión es de 128 Å/mm y entre 1.4 y 3.2μ 250 Å/mm . Estos valores de longitud de onda corresponden a tres redes distintas. Para los espectros de fotosensibilidad se usó una ranura de salida de 0.1 mm . Directamente conectado al movimiento de la red se colocó un potenciómetro Helipot de precisión que alimentado por una pila manda una señal a las X de un registrador X-Y. La corriente por la muestra, que es alimentada por una fuente de tensión regulada Keithley 241 es medida por un picoamperímetro Keithley 410A. La salida de este último es mandada a las Y del registrador mencionado. En vez de medir con luz continua en algunos casos hemos usado luz pulsada y detección en fase en la forma que se muestra en la fig. 8IV. Este método ha sido aplicado también para mediciones de absorción y fotoluminiscencia. En estos casos se usaron un fotomultiplicador XP1020 y una lámpara de mercurio de 200 W para la excitación de luminiscencia. Estas observaciones dan resultados análogos a los obtenidos por otros autores (9). Como las fluctuaciones de la tensión de línea son apreciables es necesario alimentar los monocromadores con tensión regulada. En nuestro caso hemos utilizado una fuente Kepco KS8-25M.

"Quenching"

Para el estudio del "quenching" de fotoconductividad hemos usado dos monocromadores análogos a los mencionados anteriormente. Uno

proporciona la luz primaria con una longitud de onda de $5390 \text{ \AA}$ y el otro la radiación de "quenching". Las variaciones de intensidad no consiguen mediante filtros de densidad neutral fabricados con malla de bronce que han sido calibrados con un fotómetro Atomic Laboratories Inc. Para las determinaciones del espectro de "quenching" la salida del monocromador se mantiene constante en lo que respecta al número de fotones para las diferentes longitudes de onda. En esta forma se obtiene el porcentaje de "quenching" por fotón incidente. Esto se consigue mediante la variación de la tensión que alimenta el monocromador midiendo la energía de salida de éste con una termopila Eppley de 16 elementos de bismuto-plata, previamente calibrada por los mismos laboratorios de la firma vendedora.

Efecto foto-Hall

Para efectuar mediciones de efecto Hall en materiales de baja conductividad eléctrica la densidad de portadores libres puede ser aumentada por medio de la excitación de fotoconductividad (34). En este caso la movilidad que se mide es la correspondiente a los portadores excitados. Los problemas mas serios que surgen en la determinación del efecto Hall de yoduro mercurico son la alta impedancia y la carga espacial. Lo primero requiere que el detector de voltage Hall sea de impedancia lo suficientemente elevada como para no cargar la muestra. En segundo lugar, la carga espacial distorsiona el campo eléctrico en la muestra. Este efecto puede ser disminuido usando para la medición un campo aplicado alterno. Al mismo tiempo un campo alterno reduce los efectos de gradientes de temperatura que pueden ocasionar efectos transversales. Otro problema

experimental que surge del uso de campos eléctricos alternos en muestras de alta resistencia es el hecho de que una pequeña capacidad a la entrada del detector produce una disminución de la impedancia aún a bajas frecuencias. En efecto, con una capacitancia de entrada del detector de 10 pF ya a frecuencias tan bajas como 16c/s se tiene una impedancia del orden de 10^9 ohms, valor típico de yoduro mercurio iluminado con el monocromador. Para trabajar en el orden de los 100c/s y no cargar la muestra habría que tener una capacidad de sólo algunas décimas de picofaradios. Esta es la capacidad que presenta un cable blindado típico del orden de 1 cm de largo. El método que usamos para disminuir la capacidad aparente del detector es conectar el blindaje del cable correspondiente al voltaje Hall a una fuente de baja impedancia de la misma amplitud y fase que la señal (35). De este modo no habrá pérdidas debido a la capacidad entre señal y blindaje. El circuito usado por nosotros fué diseñado por Olson y Wertz (36) y está construido en base al transistor MOS 3N128 que tiene una resistencia de entrada de 10^{14} ohms en continua y una capacitancia de juntura de 0.13 pF.

En la fig. 9IV puede verse la fuente de alimentación y el sistema de detección. La movilidad se determina mediante la fórmula

$$\mu = 10^8 V_H / H \chi (W/L) V_o \quad (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{seg}^{-1})$$
, donde V_H es el voltaje Hall, V_o el voltaje aplicado, W la separación de los electrodos Hall y L la separación de los electrodos de corriente. χ es un factor de corrección debido al efecto de los electrodos de corriente sobre el voltaje Hall. Para nuestro caso $\chi=1$ ya que $W/L < 1$ (37).

Como se mide V_H y V_o con el mismo sistema de detección no es necesario conocer la ganancia del mismo para conocer la movilidad.

H es el campo magnético expresado en Gauss y es producido por un electroimán Spectromagnetic Industries 1022 de 6.5 pulgadas. La fuente de corriente es de la misma marca modelo 6002 que produce un campo $H=4$ kG con 70 A. La movilidad a nitrógeno líquido resultó igual a $200 \text{ cm}^2/\text{V seg.}$

CONCLUSIONES

Se ha estudiado el espectro de fotoconductividad de yoduro mercúrico rojo a temperatura de nitrógeno líquido. Además de máximos o mínimos encontrados alrededor de las líneas excitónicas por otros autores hemos encontrado un pico en $5390 \text{ \AA}$ que se debe probablemente a impurezas. Alrededor de las líneas excitónicas de yoduro mercúrico se puede presentar un máximo (material tipo I) o un mínimo (material tipo II). Este fotoconductor presenta en absorción dos líneas atribuidas a excitones: una en $4930 \text{ \AA}$ y la otra en $5330 \text{ \AA}$ ambas en el espectro ordinario y la última de mas contribución al espectro de fotoconductividad. La transformación $I \rightarrow II$ la hemos realizado por una deformación mecánica de la superficie como ya había sido conseguida por otros autores, los cuales producían la transformación inversa ($II \rightarrow I$) por un adecuado tratamiento térmico. Hemos logrado esta transformación por sublimación de la muestra en un vacío mejor que 10^{-5} Torr a temperatura ambiente lo cual prueba en el caso de yoduro mercúrico la importancia del estado del material en zonas cercanas a la superficie iluminada.

La sublimación tiene varias ventajas sobre el tratamiento térmico para producir la transformación $II \rightarrow I$. El tratamiento térmico puede producir cambios en toda la muestra y no solamente en la zona cercana a la superficie que es la que interesa. La sublimación, al contrario remueve capas superficiales sin perturbar el interior. En nuestro montaje experimental la muestra está constantemente en vacío sin necesidad de aumentar la presión como ocurre cuando se realiza el recocido. El aumento de la presión trae como consecuencia la adsorción de gases por la superficie de la muestra lo que produ-

ce un aumento en la recombinación superficial. Esto a su vez trae como consecuencia una variación de la fotosensibilidad para luz fuertemente absorbida al colocar la muestra en vacío para efectuar las mediciones.

Por la depresión producida en el espectro de fotoconductividad alrededor de la línea 5330 en yoduro mercúrico tipo II aparece en el lado de la línea a mayor longitud de onda que ésta un pico llamado falso por algunos autores. Estos encuentran que este pico se sitúa entre 5350 y 5390 Å en las distintas muestras. Según nuestras observaciones este pico estaría constituido por una contribución debida a dos picos: uno en 5390 Å y el otro alrededor de 5350 Å. Esta última contribución podría deberse a la cola del borde de absorción. Según la importancia relativa de los procesos en 5350 y 5390 Å el pico "falso" se desplazaría en este intervalo.

Se ha encontrado que el espectro de fotoconductividad a temperatura de nitrógeno líquido depende de la tensión aplicada. En efecto, a partir de aproximadamente 1.5 voltios se producen cambios en el espectro que serían producto de la ruptura de la barrera de potencial existente en el cátodo.

Se ha determinado la variación del espectro de fotoconductividad con la temperatura entre 77°K y temperatura ambiente. Se encuentra que el máximo cercano a 5900 Å que algunos autores atribuyen al ancho de la zona de energías prohibidas a temperatura ambiente se desplaza hacia menores longitudes de onda al enfriar la muestra. Este máximo se encuentra en 5390 Å a nitrógeno líquido y corresponde a una contribución de impurezas. El borde de absorción se sitúa a menores longitudes de onda.

Se ha determinado el espectro de fotoconductividad de nuestras plaquetas sublimadas a temperatura de helio líquido. Este espectro no ha sido encontrado en la literatura. El mismo presenta picos en 4900 y 5305 Å y un borde de baja energía alrededor de 5250 Å. Este espectro está de acuerdo con el espectro ordinario de absorción óptica.

Se ha encontrado que el espectro de "quenching" de fotoconductividad tiene un borde de baja energía alrededor de 0.52 eV, valor este que está de acuerdo con el obtenido a partir del "quenching" térmico para la energía de separación de los centros sensibilizantes desde la banda de valencia. Se ha determinado por primera vez el "quenching" óptico cuantitativo de yoduro mercuríco rojo. Se comprueba que el modelo usado en sulfuro de cadmio, arseniuro de galio y otros materiales es aplicable a este caso. De esta forma hemos estimado que la sección eficaz de captura para electrones de los centros sensibilizantes es del orden de 10^{-19} cm^2 . Contrario a lo supuesto con anterioridad a este trabajo los centros sensibilizantes no son el resultado del crecimiento en solución solamente por cuanto nuestros cristales han sido crecidos por sublimación.

En la literatura no hemos encontrado valores medidos de la movilidad de yoduro mercuríco en monocristales. La hemos determinado a la temperatura de nitrógeno líquido a partir del efecto foto-Hall con corriente alterna y detector de alta impedancia. El valor que hemos obtenido es de $200 \text{ cm}^2/\text{V-seg}$.

Se han efectuado algunas mediciones de corriente estimulada térmicamente (CET). Hemos comparado los valores obtenidos para la energía de activación de las trampas por los métodos de Hoogenstraaten, Haering y Adams, y Bube. El primer método es de aplicación en los

casos de reatrapamiento lento y el segundo es independiente de la cinética de reatrapamiento. Estos dos métodos producen valores muy parecidos para la energía de activación. Se desprende que el reatrapamiento por estos niveles es lento. El método de Bube, que considera reatrapamiento rápido, produce valores muy altos para la energía de activación. Esto se comprueba además con la aplicación del método de Cowell y Woods para el caso de reatrapamiento lento. La reproducción de las curvas C E T experimentales por medio de una función analítica aproximada, lo cual constituye la base de este método, se logra muy bien en la mayoría de los casos.

Hemos crecido cristales por sublimación en vacío en la fase roja (sin pasar la transformación amarillo-rojo que ocurre en yoduro mercurio alrededor de 127°C). Los cristales que resultan con esta técnica son transparentes y con forma de plaquetas perpendiculares al eje c. Como no han pasado la transformación mencionada arriba los cristales no están distorsionados como lo demuestra el análisis por rayos X.

Como una sugerencia para continuar con el estudio de la transformación I II en yoduro mercurio así como en cualquier otro fotoconductor podemos mencionar la influencia de impurezas las cuales podrían ser introducidas en zonas cercanas a la superficie por medio de la implantación de iones.

Por último, para determinar mas precisamente la influencia de la eficiencia cuántica del efecto fotoeléctrico interno correspondiente a la línea excitónica en relación con el continuo habría que estudiar juntamente con la fotoconductividad el espectro de emisión de luminiscencia en una misma muestra con distintos estados superficiales.

REFERENCES

1. G. Bergmann y J. Hansler, Z. Physik 100, 50 (1936).
2. E. K. Putseiko, Bull. Acad. Sci. (USSR), Phys. Ser. 16, 34 (1952).
3. E. K. Putseiko, Doklady Akad. Nauk (USSR) 67, 1009 (1949).
4. D. V. Chepur, J. Techn. Phys. (USSR) 25, 2411 (1955).
5. R. H. Bube, Phys. Rev. 106, 703 (1957).
6. E. F. Gross, A. A. Kaplanskii y B. V. Novikov, J. Techn. Phys. (USSR) 26, 697 (1956).
7. E. F. Gross y B. V. Novikov, J. Phys. Chem. Solids 22, 87 (1961).
8. S. Nikitine, A. Coret, J. P. Zielinger, J. Jeanclaude, C. Boehm y M. Zouaghi, J. Phys. Chem. 69, 745 (1965).
9. M. Sieskind, Rev. d'Optique 39, 239 (1960).
10. V. P. Zhuze y S. M. Ryvkin, Doklady Akad. Nauk (USSR) 77, 241 (1951); Isv. Akad. Nauk (USSR) ser. fiz. 16, No. 1 (1952).
11. R. A. Titov, Sov. Phys. - Solid State 5, 2553 (1964).
12. S. M. Ryvkin y R. Iu. Khansevarov, J. Techn. Phys. (USSR) 28, 5 (1958).
- 12a. Y. Itoh, Jap. J. Appl. Phys. 9, 926 (1970).
- 12b. E. F. Gross y R. I. Shekhamet'ev, Sov. Phys. - Solid State 3, 2297 (1962).
13. K. Gulyamov, N. A. Tikhomirova, I. D. Turyanitsa y V. M. Fridkin, Sov. Phys. - Solid State 7, 2201 (1966).
14. A. I. Niilisk, A. V. Gerst y Ya. Ya. Kirs, Sov. Phys. - Solid State 7, 744 (1965).
15. V. F. Zolotarev, A. A. Kikineshi, D. G. Semak, V. V. Fedak' y D. V. Chepur, Sov. Phys. - Semiconductors 4, 802 (1970).
16. A. Rose, Concepts in Photoconduotivity and Allied Problems, Interscience, New York (1963).
17. R. H. Bube y F. Cardon, Stanford University Report DMS No. 63-20 (1963).

18. R.H. Bube, E.L. Lind y A.B. Dreeben, Phys. Rev. 128, 532 (1962).
19. R.H. Bube y C.T. Ho, J. Appl. Phys. 37, 4132 (1966).
20. E. Burstein, G. Picus y N. Solar, Photoconductivity Conference, Wiley and Sons (1956) p. 389.
21. K.H. Nicholas y J. Woods, Brit. J. Appl. Phys. 15, 783 (1964).
22. W. Hoogenstraaten, Philips Res. Rep. 13, 515 (1958).
23. R.R. Haering y E.N. Adams, Phys. Rev. 117, 451 (1960).
24. T.A.T. Cowell y J. Woods, Brit. J. Appl. Phys. 18, 1045 (1967).
25. L.I. Grossweiner, J. Appl. Phys. 24, 1306 (1953).
26. D.G. Semak, D.V. Chepur y V.F. Zolotarev, Sov. Phys. - Solid State 9, 966 (1967).
27. C.C. Coleman, J. Crystal Growth 6, 203 (1970).
28. J.B. Newkirk, Act. Met. 4, 316 (1956).
29. J. Saura y J.L. Regolini, a ser publicado J. Crystal Growth (1972).
30. W.W. Piper y S.J. Polioh, J. Appl. Phys. 32, 1278 (1961).
31. C.C. Coleman y M. Chester, Bull. Am. Phys. Soc. 12, 1048 (1967).
32. P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale V (1963).
33. L.J. Schoen, L.E. Kuentzel y H.P. Broida, Rev. Sci. Instr. 29, 633 (1958).
34. R.H. Bube, Photoconductivity of Solids, J. Wiley & Sons (1960), p. 263.
35. J.R. MacDonald, Rev. Sci. Instrum. 25, 144 (1954).
36. E.E. Olson y J.E. Wertz, Rev. Sci. Instrum. 41, 419 (1970).
37. I. Isenberg, B.R. Russel y R.F. Greene, Rev. Sci. Instrum. 19, 685 (1948).

APENDICE

A. Generación de portadores en exceso de los correspondientes a equilibrio térmico.

El proceso de formación de portadores libres en sólidos requiere el suministro de una cierta cantidad de energía. El esquema de bandas de un sólido no metálico presenta una banda casi completa con electrones (banda de valencia) y una banda casi vacía de electrones (banda de conducción). Entre las dos bandas existe una zona de energías prohibidas que para un cristal perfecto (ideal) no contiene electrones. En este caso para formar un nuevo electrón en la banda de conducción se necesita una cantidad de energía igual al ancho de la zona de energías prohibidas. Con el nuevo electrón en la banda de conducción la conductividad eléctrica aumenta. La falta del electrón en la banda de valencia produce lo que se llama un hueco (o agujero) el cual también contribuye a la conductividad eléctrica. Esta energía para excitar nuevos portadores puede provenir de la energía térmica del cristal (ionización térmica) y en este caso, debido a la fuerte interacción de los electrones con la red, decimos que los portadores creados están en equilibrio con la red cristalina. En este caso existe un cierto número de portadores a una dada temperatura.

Otros medios pueden ser usados para excitar portadores. Por ejemplo, la energía necesaria puede provenir de un fotón (γ , X, luz visible, ultravioleta o infrarroja) y tenemos entonces la ionización óptica (efecto fotoeléctrico interno). También la ionización puede producirse por partículas alfa o beta. La aplicación de fuertes campos eléctricos puede dar lugar a la ionización por impacto, y la inyección por un contacto es otra forma de crear portadores en exceso de los

que existen en equilibrio térmico.

Una vez que termina la excitación el equilibrio térmico entre la red y los electrones se restablece. Aunque casi toda la energía ganada por los electrones durante la excitación se convierta en energía térmica, el aumento de energía del cristal es generalmente despreciable frente a la total y la temperatura permanece prácticamente constante. De este modo permanece constante la densidad de portadores en equilibrio a la cual la llamaremos n_0 (electrones en la banda de conducción/cm³) y p_0 (huecos en la banda de valencia/cm³). El número total de electrones y huecos en las bandas será:

$$(1) \begin{cases} n = n_0 + \Delta n \\ p = p_0 + \Delta p \end{cases}$$

donde Δn y Δp son los excesos de electrones y huecos respectivamente.

Ahora podemos establecer una diferencia fundamental entre semiconductores y aisladores. Para un semiconductor, la densidad de portadores debida a ionización térmica es mayor que la excitada por medios externos, mientras que para un aislador ocurre a la inversa. En otras palabras, la conductividad eléctrica puede ser variada un pequeño porcentaje por excitación externa a un semiconductor. El número de portadores excitados térmicamente en un aislador o semiconductor perfecto varía inversamente como una función exponencial del ancho de la banda de energías prohibidas. Un semiconductor posee una banda de energías prohibidas del orden de 1 eV o menos, mientras que para un aislador el valor es de algunos eV. De aquí resultan las diferentes concentraciones de portadores en las bandas a la misma temperatura. Bajando la temperatura de un semiconductor perfecto éste se convierte en aislador.

Los semiconductores o aisladores imperfectos contienen impurezas o defectos que distorsionan la red creando posibles estados de energías en la banda de energías prohibidas. Estos estados pueden contener electrones que normalmente no conducen. De estos estados pueden excitarse electrones a la banda de conducción utilizando para ello una energía menor que para excitación a través de la banda de energías prohibidas. Lo mismo sucede para los huecos que ahora pueden ser excitados desde los niveles localizados a la banda de valencia. En esta forma la conductividad eléctrica del material puede ser enormemente influenciada por la presencia de impurezas o defectos ya sea en el caso de equilibrio térmico como en el caso de excitación externa.

La conductividad eléctrica está dada por la siguiente fórmula:

$$\sigma = e\mu_p p + e\mu_n n = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad (2)$$

donde e es la carga electrónica, μ_n es la movilidad electrónica, μ_p la movilidad de los huecos, n y p la densidad de electrones y huecos respectivamente. La fórmula (2) nos da la conductividad para el caso mas general en que la conducción ocurre por electrones y agujeros. Sin embargo en muchos casos, sea por una pequeña densidad o movilidad de portadores la conducción se realiza por electrones o por huecos. Estos portadores, llamados mayoritarios, supondremos que son electrones. En este caso y teniendo en cuenta la fórmula (1) resulta para la conductividad el valor

$$\sigma = e\mu_n(n_0 + \Delta n) \quad (3)$$

y para el exceso de conductividad por causas externas

$$\Delta\sigma = e\mu_n \Delta n \quad (4)$$

Si el exceso de conductividad dado por la fórmula (4) es debido a la iluminación del material se llama fotoconductividad. Cuando un

sólido es iluminado con luz correspondiente a la región fundamental de absorción, los fotones absorbidos excitan electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. El número de electrones y huecos, $\Delta n'$ y $\Delta p'$, generados por unidad de tiempo en un volumen unitario, será proporcional a la energía absorbida en ese tiempo y volumen. Llamando con I a la intensidad de la luz que se propaga según la dirección x y considerando una muestra de espesor dx , la cantidad de luz absorbida por unidad de tiempo en una superficie de 1 cm^2 es

$$-dI = kI dx \quad (5)$$

donde k es el coeficiente de absorción óptica. Por unidad de volumen la energía óptica absorbida será

$$-dI/dx = kI \quad (6)$$

Así resulta

$$\Delta n' = \Delta p' = \beta kI \quad (7)$$

donde β es un coeficiente de proporcionalidad. Si I representa la densidad de flujo de fotones, β representa la eficiencia cuántica (en este caso el número de pares creados por fotón absorbido). Conociendo ahora la velocidad de creación de pares dada por (7) tendremos para el total acumulado de pares si no tiene lugar otro fenómeno

$$\Delta n = \Delta p = \beta kIt \quad (8)$$

el cual aumenta proporcionalmente al tiempo desde el comienzo de la iluminación. Teniendo en cuenta el hecho experimental de que se llega a un estado estacionario para la fotoconductividad después de un cierto tiempo, al cual llamamos $\Delta \sigma_{st}$, otro fenómeno de aniquilación de portadores debe ocurrir para lograr valores estacionarios de las densidades Δn_{st} y Δp_{st} . Este proceso inverso a la generación se llama

recombinación de electrones y huecos. En estado estacionario la velocidad de generación debe ser igual a la de recombinación. En cambio al comienzo de la iluminación la recombinación es pequeña con respecto a la generación. O sea que la velocidad de recombinación está relacionada con la densidad de portadores. Cada portador extra introducido en la correspondiente banda permanece libre por un cierto tiempo hasta que se recombina. Este tiempo que depende de cada portador se denomina vida media. El valor que se usa es un valor promedio que designaremos con la letra τ y oscila entre 10^{-2} - 10^{-7} seg o aún menos, dependiendo del material, intensidad de la luz, etc. Teniendo en cuenta (7) podemos escribir

$$\Delta n_{st} = \beta k l \tau_n \quad (9)$$

Substituyendo (9) en (4) encontramos para la fotoconductividad en estado estacionario el valor

$$\Delta \sigma_{st} = e \beta k l \mu_n \tau_n \quad (10)$$

donde el subíndice n se refiere a electrones. En el caso que los huecos contribuyan también a la fotoconductividad la expresión (10) debe escribirse

$$\Delta \sigma_{st} = e \beta k l (\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) \quad (11)$$

En general interesa uno solo de los dos tipos de portadores y escribiremos la expresión (10) sin los subíndices.

Vemos que el valor estacionario de fotoconductividad depende de cuatro parámetros de los cuales dos (k y β) representan la interacción de la luz con la materia y gobiernan el proceso de generación, mientras que los otros dos (τ y μ) describen la interacción de los portadores con la materia y representan los procesos de movimiento (μ)

y recombinación(ζ).

En la fig.1I se representa la ecuación (8) y la forma de la curva experimental que da la densidad de portadores en función del tiempo. La forma real de dicha curva depende del valor de ζ y su comportamiento con la intensidad de la luz. Si ζ permanece constante desde el comienzo de la iluminación hasta el estado estacionario, la curva de crecimiento de la fig.1I es una exponencial con una constante de tiempo igual a ζ y lo mismo para el decaimiento al suspender la iluminación. En otros casos, debido a la dependencia de ζ con la densidad de electrones, las curvas de crecimiento y decaimiento son mas complicadas. El estudio de estas curvas suele hacerse estudiando la respuesta de fotoconductividad a pulsos luminosos cuadrados. Debemos mencionar aquí que en general los tiempos de crecimiento y decaimiento no están fijados por la vida media sino por el contenido de niveles en la banda de energías prohibidas.

B. Densidad y ocupación de estados de energía en equilibrio térmico .

Consideremos la densidad de estados $N(E)$ como una función de la energía E en las bandas permitidas y la proporción de estados ocupados. Si $f(E)$ es la probabilidad de que un estado con energía E esté ocupado, el número de estados ocupados está dado por la expresión

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} f(E) N(E) dE \quad (12)$$

para un material donde suponemos que la conductividad es debida solamente a electrones. E_c es la energía del mínimo de la banda de conducción. La función $f(E)$ es la función de distribución de Fermi que para la banda de conducción puede escribirse en la forma

$$f(E) = (e^{|E, E_f|/kT} + 1)^{-1} \quad (13)$$

donde E_f fija la posición del nivel de Fermi para el cual la probabilidad de ocupación es $1/2$. $|E, E_f|$ es el intervalo de energía entre el nivel de Fermi y el estado de energía E considerado en valor absoluto. Para $|E, E_f| \gg kT$ (13) puede escribirse

$$f(E) = e^{-|E, E_f|/kT} \quad (14)$$

la cual representa la distribución de Boltzmann. La probabilidad de ocupación decrece exponencialmente con el intervalo de energía entre el nivel de Fermi y el estado en cuestión por encima del mismo.

Para el caso particular de superficies de energía esféricas en el espacio de las k puede mostrarse que cerca de los bordes de banda

$$N(E)dE = A |E, E_c|^{1/2} dE \quad (15)$$

donde A es una constante. Teniendo en cuenta (12), (14) y (15) el número total de electrones por unidad de volumen resulta

$$n_o = 2(2\pi m_e kT/h^2)^{3/2} e^{-|E_c, E_f|/kT} \quad (16)$$

donde m_e es la masa efectiva del electrón.

La ecuación (16) suele escribirse en la forma

$$n_o = N_c e^{-|E_c, E_f|/kT} \quad (17)$$

para electrones en la banda de conducción y en forma similar

$$p_o = N_v e^{-|E_v, E_f|/kT} \quad (18)$$

para huecos en la banda de valencia.

N_c y N_v son llamados densidad efectiva de estados en la banda de conducción y valencia respectivamente. Si todos los niveles en la banda de conducción estuvieran localizados en el mínimo de la banda tendríamos de acuerdo con (17) el producto del factor de Boltzmann

por la densidad N_0 correspondiente a dicho nivel. Para $T=300^\circ\text{K}$ y m_e = masa electrón libre, resulta $N_0 = 2.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$.

Para un cristal perfecto la excitación térmica ocurre a través de la zona de energías prohibidas y el número de electrones y huecos es el mismo. Igualando (17) y (18) se obtiene, en este caso llamado intrínseco, para la posición del nivel de Fermi

$$|E_v, E_f| = E_G/2 + 3/4 kT (\ln m_h/m_e). \quad (19)$$

En la fig. 2I se muestra la distribución de portadores para el caso de equilibrio térmico.

C. Conductividad eléctrica en el caso intrínseco

Reemplazando (19), que da la posición del nivel de Fermi para el caso intrínseco, en (18), encontramos para el número de huecos

$$p_0 = 2 (2\pi kT/h^2)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} e^{-E_G/2kT} = n_0 \quad (20)$$

Si la movilidad es limitada por interacción con los fonones del cristal de acuerdo a una simple teoría resulta $\mu \sim T^{-3/2}$. En este caso, reemplazando la densidad dada por (20) en la ecuación (2) obtenemos

$$\sigma = A e^{-E_G/2kT} \quad \text{donde } A = \text{cte}$$

$$\ln \sigma = \ln A - E_G/2kT$$

$$d \ln \sigma / d(1/T) = -E_G/2k. \quad (21)$$

De este modo con ayuda de (21), conociendo E_G de antemano, podemos determinar si la conductividad es intrínseca o no a una dada temperatura.

D. Densidad de electrones debida a excitación externa. Nivel de Fermi en estado estacionario.

Consideremos por un momento el modelo de la fig. 3I con una

densidad de M_d niveles que actúan como donores (capaces de ceder un electrón a la banda de conducción suministrándoles una energía apreciablemente menor que el ancho de la zona de energías prohibidas), localizados a una distancia E desde la banda de conducción. Llamando con m_o los niveles ocupados con electrones, consideremos el problema de calcular la velocidad de transiciones térmicas desde los donores y la captura por los mismos. La variación de la densidad electrónica por unidad de tiempo en la banda de conducción es:

$$dn_o/dt = a_{n_o} m_o - C_n n_o (M_d - m_o) \quad (22)$$

donde el primer término representa la generación desde los donores por unidad de tiempo a la que consideramos proporcional al número de electrones ocupando los niveles, y el segundo término la captura por los donores en el mismo lapso. Este término es proporcional al número de huecos en los donores (donores desocupados) y al número de electrones en la banda de conducción. El factor de proporcionalidad C_n se lo considera de la forma $C_n = S_n v_n$ donde S_n es característica del donor y es llamada sección eficaz de captura para un electrón. v_n es la velocidad térmica del electrón. Si consideramos los centros móviles y electrones quietos, $S_n v_n$ representa el volumen barrido por segundo por un centro de captura. El volumen barrido por todos los centros ocupados por huecos será entonces $S_n v_n (M_d - m_o)$. Si consideramos que todos los electrones libres incluidos en este volumen son capturados, el número de capturas por unidad de tiempo resulta $S_n v_n (M_d - m_o) n_o$. En realidad en vez de usar el producto $S_n v_n$ debemos usar el promedio ya que depende del estado electrónico en cuestión. Definiremos la sección eficaz a partir de la relación $\langle v S_n \rangle = \langle v \rangle S_n$.

En el estado estacionario $dn_o/dt=0$ y (22) nos da

$$a_n m_o = C_n n_o (M_d - m_o)$$

de donde resulta

$$m_o = M_d (a_n / C_n n_o + 1)^{-1} \quad (23)$$

Por otro lado, en equilibrio térmico

$$m_o = M_d (1 + e^{[E, E_f]/kT})^{-1} \quad (24)$$

Comparando (23) y (24) obtenemos para a_n

$$a_n = C_n e^{-[E_c, E]/kT_{N_c}} \quad (25)$$

con lo cual la ecuación (22) puede escribirse

$$dn_o/dt = S_n v_n e^{-[E_c, E]/kT_{N_c}} m_o - S_n v_n n_o (M_d - m_o). \quad (26)$$

Consideremos ahora el modelo de la fig. 4I con radiación que libera electrones desde la banda de valencia sólo a la banda de conducción. Podemos escribir las ecuaciones para la velocidad de cambio de la densidad de electrones y huecos libres:

$$dn/dt = f - n(N_I - n_I) v S_n + n_I v S_n N_c e^{-E_I/kT} \quad (27)$$

$$dp/dt = f - n_I p v S_p + (N_I - n_I) N_v S_p v e^{-(E_G - E_I)/kT} \quad (28)$$

donde f es la velocidad de formación de pares, N_I el número de niveles, n_I de los cuales están ocupados por electrones. S_n es la sección eficaz de captura para electrones por los centros no ocupados y S_p es para huecos libres cuando los niveles están ocupados.

En la oscuridad y en estado estacionario tenemos

$$dn/dt = dp/dt = f = 0$$

en cuyo caso, usando (17) y (18), las ecuaciones (27) y (28) nos dan

$$|E_c, E_f| = E_{fn} = E_I + kT \ln (N_I - n_I) / n_I \quad (29)$$

$$|E_v, E_f| = E_{fp} = E_G - E_I - kT \ln (N_I - n_I) / n_I \quad (30)$$

Sumando (29) y (30) obtenemos

$$E_{fn} + E_{fp} = E_G$$

lo que significa que un solo nivel describe la ocupación de niveles por electrones y agujeros.

Veamos ahora el caso que nos interesa de excitación externa. En estado estacionario debe cumplirse

$$dn/dt = dp/dt = 0$$

y por un procedimiento similar al anterior encontramos la relación

$$e^{-E_{fn}/kT} (1 - e^{-(E_{fn} - E_{fn})/kT}) = (f/N_c) (N_I - n_I)^{-1} (vS_n)^{-1}$$

donde E_{fn} define el nivel de Fermi en equilibrio térmico. Para una excitación suficiente como para lograr $E_{fn} - E_{fn} \gg kT$ obtenemos una solución aproximada para E_{fn}

$$E_{fn} = kT \ln(N_c (N_I - n_I) vS_n / f) = kT \ln(N_c / n). \quad (31)$$

Otra expresión similar existe para E_{fp}

$$E_{fp} = kT \ln(N_v / p). \quad (32)$$

Sumando (31) y (32) y teniendo en cuenta que

$$n_i^2 = N_c N_v e^{-E_G/kT}$$

donde n_i es la densidad de portadores en el caso intrínseco, resulta

$$E_{fn} + E_{fp} = E_G - kT \ln(np/n_i^2) \quad (33)$$

por lo tanto en presencia de excitación $E_{fn} + E_{fp} \neq E_G$ y en consecuen-

cia dos niveles son requeridos para describir la ocupación por electrones y huecos. Un nivel de Fermi describe la ocupación por electrones y se encuentra localizado a una distancia E_{fn} desde la banda de conducción. Otro nivel de Fermi que se encuentra a una distancia E_{fp} desde la banda de valencia describe la ocupación de niveles por huecos. En la fig. 5I se muestra la ubicación de ambos niveles en la banda de energías prohibidas.

E. Demarcación entre niveles de trampas y niveles de recombinación.

Una vez que los portadores han sido liberados por la absorción de un fotón ellos pueden ser capturados por niveles localizados. A estos centro de captura los podemos clasificar en dos grupos: 1) trampas, si el portador capturado tiene una mayor probabilidad de ser térmicamente reexcitado al estado libre que de recombinarse con un portador de signo opuesto; 2) centros de recombinación, si la probabilidad de recombinarse con un portador de signo opuesto es mayor que la de ser reexcitado a la correspondiente banda. En la fig. 6I, 1 y 2 son trampas y 3 centros de recombinación. El hecho de que un nivel actúe como trampa o centro de recombinación no es una característica propia del mismo sino que depende de la cinética de los procesos electrónicos (por ej. puede depender de la temperatura y niveles de iluminación).

Si tenemos n_I centros ocupados por electrones a una distancia E_I desde la banda de conducción podemos decidir si actúan como trampas o centros de recombinación en la siguiente forma:

Si
$$n_I v_s N_c e^{-E_I/kT} \gg n_I v_s p$$
 tenemos una trampa.

Si $n_I v S_n N_o e^{-E_I/kT} \ll n_I v S_p p$ tenemos un centro de recombinación.

En esta forma se puede definir un nivel de demarcación de forma tal que cuando se encuentra situado en la posición de un centro los electrones (huecos) en ese centro tienen la misma probabilidad de ser excitados a la banda de conducción (valencia) que de recombinarse con un hueco (electrón) libre. La ocupación de un nivel por encima del nivel de demarcación para electrones está determinada por condiciones de equilibrio térmico entre el nivel y la banda de conducción. En forma similar, la ocupación de un nivel por debajo del nivel de demarcación para huecos está determinada por condiciones de equilibrio térmico entre el nivel y la banda de valencia. La ocupación de niveles entre ambos niveles de demarcación está determinada por la cinética de la recombinación.

Podemos determinar ahora las relaciones entre los niveles de Fermi y de demarcación. Consideremos la relación entre los niveles de demarcación y de Fermi ambos para electrones. Llamemos con E_{dn} la distancia entre el nivel de demarcación para electrones y la banda de conducción. Poniendo $E_I = E_{dn}$ en la desigualdad últimamente escrita por definición de nivel de demarcación corresponde el signo igual

$$n_I S_n N_o v e^{-E_{dn}/kT} = n_I p v S_p$$

de donde con ayuda de (17) se obtiene

$$E_{fn} = E_{dn} + kT \ln (p S_p / n S_n)$$

En forma similar puede obtenerse

$$E_{fp} = E_{dp} - kT \ln (p S_p / n S_n)$$

Como se indica en la fig. 7I los niveles localizados entre las bandas pueden ser separados en cuatro categorías. En la región I tenemos las trampas para electrones; en IV las trampas para huecos, en la región III niveles de recombinación. En la región II tenemos equilibrio térmico con la banda de conducción y deberían ser consideradas trampas, pero debido a que están ubicadas por debajo del nivel de Fermi para electrones están en su mayoría ocupadas por electrones y participan de la recombinación.

F. Sensibilización de fotoconductores. Superlinealidad. "Quenching" térmico e infrarrojo.

Los cristales puros de sulfuro de cadmio tienen vidas medias para electrones y huecos en el rango de 10^{-6} a 10^{-8} seg. Con estos valores, estos cristales no resultan muy sensibles a la luz, pero se pueden convertir en fotoconductores sensibles por la adición de niveles localizados formados por vacancias de cadmio. De este modo la vida media para electrones se encuentra ahora en el rango de 10^{-2} a 10^{-3} seg y la vida media para huecos menor que 10^{-8} seg. El cristal se ha sensibilizado mediante la incorporación de centros de recombinación, contrariamente a lo que podría suponerse, es decir, que más centros de recombinación significa una menor vida media. Esto último es cierto en semiconductores en donde $\tau_n = \tau_p$ y la única forma de aumentar la vida media es disminuir los centros de recombinación. En fotoconductores, la introducción de una segunda clase de centros de recombinación puede aumentar la vida media de portadores de un signo. Esto se conoce como sensibilización y para una explicación cualitativa del fenómeno nos referiremos al modelo representado en la fig. 8I. En a) aparece representado el caso de un fotoconductor con una clase

de centros de recombinación (I) con secciones eficaces de captura para electrones y huecos del orden de 10^{-15} cm^2 . En b) hemos agregado centros II con una sección eficaz de captura para electrones muy pequeña, 10^{-20} cm^2 , y una normal para huecos (10^{-15} cm^2). En c) los electrones se redistribuyen entre los centros I y II en presencia de iluminación. Habrá una fuerte tendencia a transferir electrones de los estados II a los estados I ya que huecos libres se acumularán en los estados II debido a la pequeña sección eficaz de captura de estos centros para electrones. De esta forma los centros I por los cuales ocurría el tráfico de recombinación se encuentran ahora en su mayoría poblados por electrones los cuales impiden la captura desde la banda de conducción. Debido a la presencia de los centros II la vida media para huecos disminuye. El tráfico de recombinación ocurre a través de los centros I y II en una proporción que depende de las secciones eficaces relativas y densidades de los mismos.

A menudo la fotocorriente aumenta con una potencia grande de la intensidad de luz en un cierto rango de esta última. Antes y después de la transición la fotocorriente puede variar linealmente con la intensidad luminosa. En la fig. 9I se muestra un fotoconductor con una iluminación débil de modo que los centros I están comprendidos entre sus correspondientes niveles de demarcación (centros I=centros de recombinación) y los niveles II se encuentran por debajo de su correspondiente nivel de demarcación para huecos (centros II=trampas para huecos). En esta forma la fig. 9Ia) corresponde a un fotoconductor con una vida media electrónica pequeña debido a los centros I ocupados por huecos. En la fig. 9Ib) se muestra el caso del fotoconductor anterior en presencia de una luz mas intensa. Ahora los nive-

les de demarcación se separan lo suficiente como para encerrar los estados de la clase II y transformarlos en centros de recombinación. De este modo se produce un aumento en la vida media electrónica y la consiguiente sensibilización ya mencionada. Mientras los centros II son incorporados a la categoría de recombinación, la vida media electrónica aumenta gradualmente y teniendo en cuenta la expresión (9) la fotocorriente aumenta con una potencia mayor que uno con respecto a la intensidad luminosa (superlinealidad). Una vez que todos estos centros han sido incorporados la vida media alcanza el valor constante correspondiente al material sensibilizado y ahora la fotoconductividad varía linealmente con la intensidad luminosa.

Otra observación frecuente es la disminución de una dada fotocorriente excitada por una luz primaria cuando se ilumina con luz infrarroja o se aumenta la temperatura. Este fenómeno ocurre en fotoconductores sensibles como ser sulfuro de cadmio y el modelo apropiado es el mismo que el usado para superlinealidad. Supongamos que un fotoconductor pasó la transición superlineal y está ahora en el estado sensible. Los centros II son ahora centros de recombinación. Un aumento de temperatura causará la desensibilización del material desplazando los niveles de demarcación alejándolos desde los bordes de bandas convirtiendo los centros II en trampas. Este fenómeno se conoce con el nombre de "quenching" térmico. Iluminando con luz infrarroja apropiada el material sensibilizado, los electrones de la banda de valencia son excitados a los centros II y los huecos resultantes son capturados por los estados I. El proceso de sensibilización había transferido huecos desde los centros I a los II y la luz infrarroja ha producido cambios opuestos. Esta desensibilización se denomina "quenching" óptico o infrarrojo.

La condición para el comienzo de la insensibilización con el aumento de temperatura es que la velocidad de excitación de huecos capturados a la banda de valencia sea igual a la velocidad de captura de electrones libres por los centros sensibilizantes ocupados por huecos. Esto equivale a decir que el nivel de demarcación para huecos está ubicado en la posición de dichos centros. Luego la condición

$$n_b S_n v_n N^* = N^* N_v S_p v_p e^{-E/kT} \quad (34)$$

establece el comienzo de la pérdida de sensibilidad por aumento de la temperatura. N^* es la densidad de centros sensibilizantes ocupados por huecos y n_b es la densidad electrónica al comienzo de la desensibilización. E es la energía desde la banda de valencia a los centros sensibilizantes. Conociendo la fotoconduktividad en función de la temperatura, mediante la ecuación (34) pueden calcularse la energía E y la relación S_p/S_n . Para el caso de "quenching" óptico la ecuación equivalente a (34) resulta

$$n_b S_n v_n N^* = F_q \quad (35)$$

donde se ha reemplazado la excitación térmica de huecos desde los centros sensibilizantes a la banda de valencia por F_q , el número de transiciones por unidad de tiempo y volumen de electrones en la banda de valencia a los centros sensibilizantes debido a la luz infrarroja. De acuerdo con (7) el número de tales transiciones para una muestra de espesor dx es

$$F_{q0} = \beta k I_{q0} \quad (36)$$

donde I_{q0} es la densidad de flujo de fotones. Para una muestra de espesor d , F_q es una función de la distancia x a la vara donde incide la luz. En lugar de (36) escribimos considerando $\beta = 1$

$$F_{qx} = k I_{q0} e^{-kx}$$

El número total de transiciones por segundo será

$$F'_q = k l_{q0} \int_0^d e^{-kx} dx = I_{q0} (1 - e^{-kd})$$

La absorción para luz de "quenching" es generalmente débil. En este caso podemos escribir

$$k \cdot d \ll 1$$

$$F'_q = I_{q0} k d$$

El número de transiciones por unidad de tiempo y volumen será

$$F_q = I_{q0} k \quad (37).$$

El coeficiente de absorción k puede escribirse en la forma

$$k = S_o N^* \quad (38)$$

donde S_o es la sección eficaz óptica para absorción de fotones de "quenching".

Reemplazando (38) en (37) obtenemos

$$F_q = I_{q0} S_o N^* \quad \text{para } kd \ll 1.$$

Finalmente, substituyendo (39) en (35) resulta para la sección eficaz de captura de los centros sensibilizantes para electrones la siguiente relación:

$$S_n = I_{q0} S_o / v_n n_b \quad (40).$$

FIGURA 1 II

ESPECTRO DE EXCITACION DE FOTOCONDUCTIVIDAD PARA DISTINTAS

POLARIDADES DE LA LUZ INCIDENTE

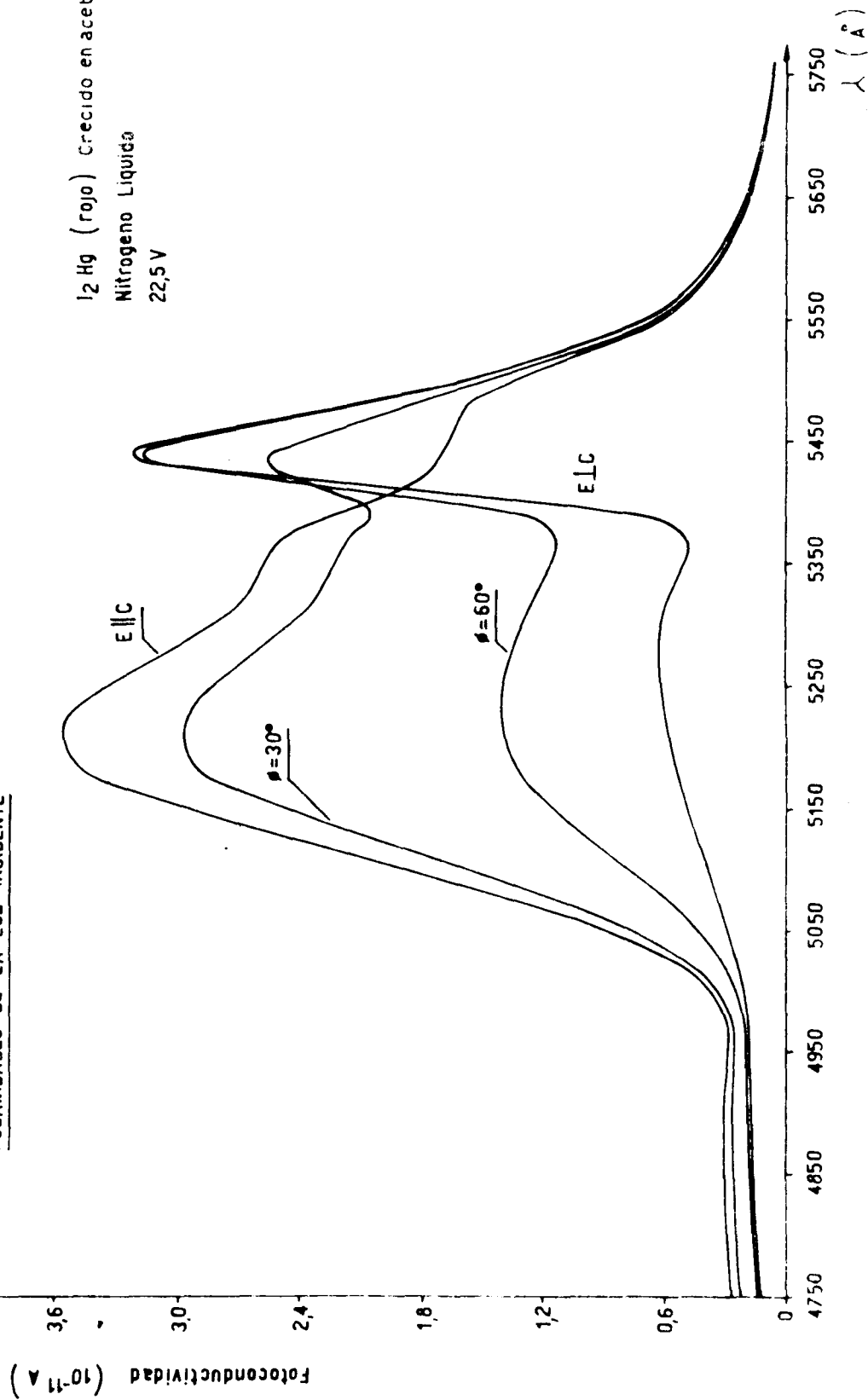


FIGURA 2 II

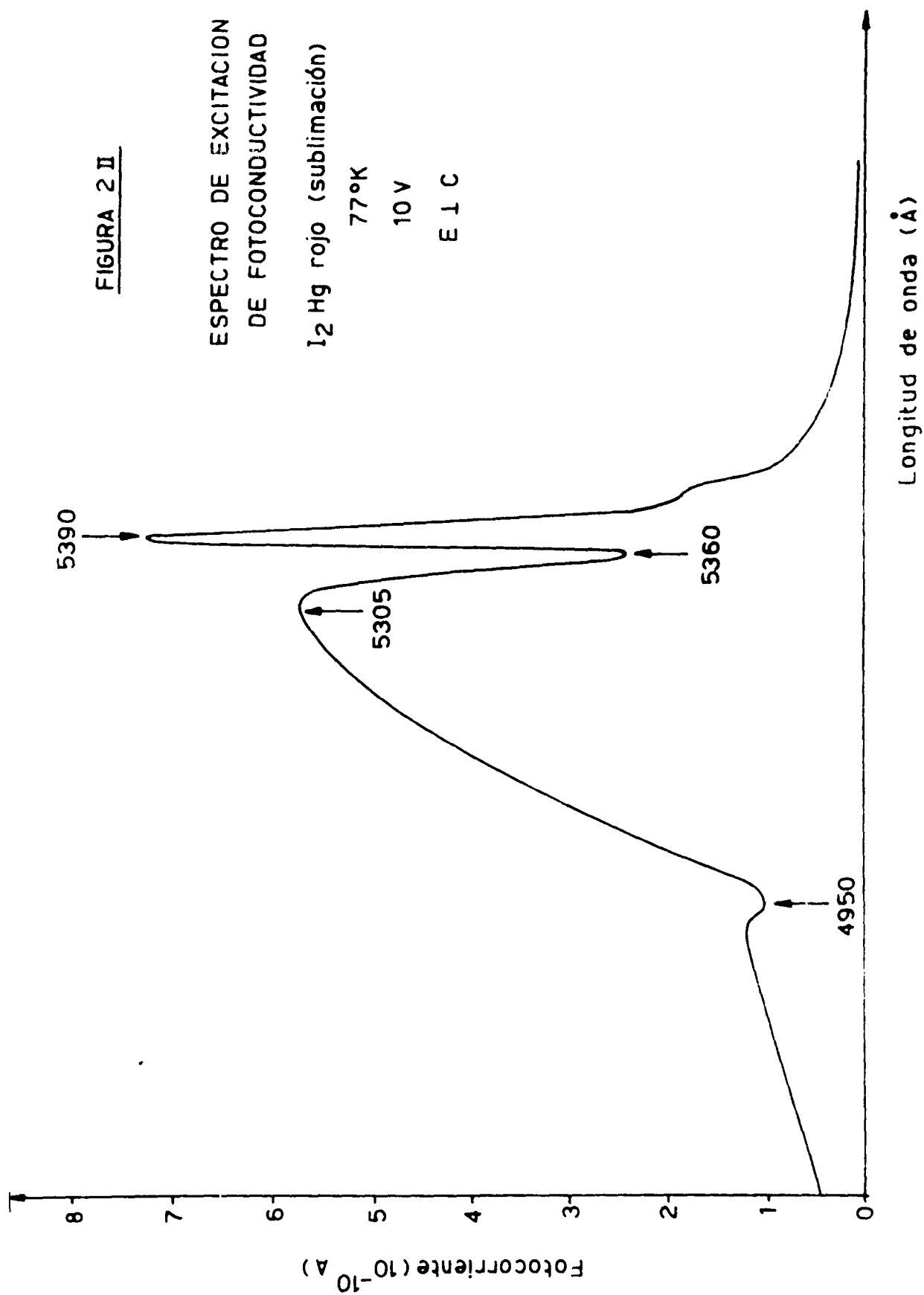
ESPECTRO DE EXCITACION
DE FOTOCONDUCTIVIDAD

I₂ Hg rojo (sublimación)

77°K

10 V

E 1 C



LUZ TRANSMITIDA

ESPECTRO DE TRANSMISION

E I C

77° K

Espesor de la muestra = 50 μ

FIGURA 2 a II



Espectro de excitación
de fotoconductividad

Nitrógeno Líquido

10 V

E.L.C

FIGURA 3 II

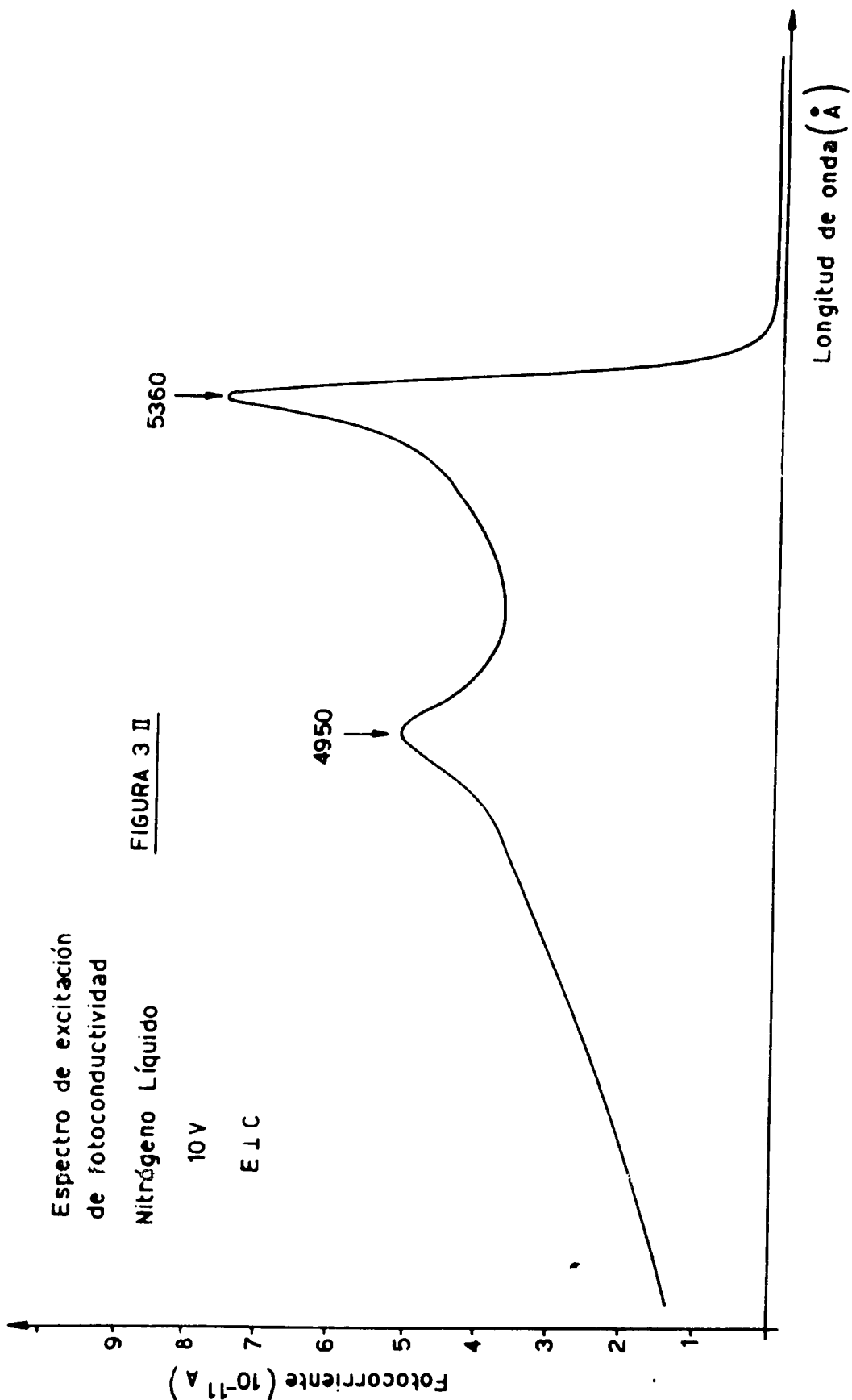


FIGURA 4 II

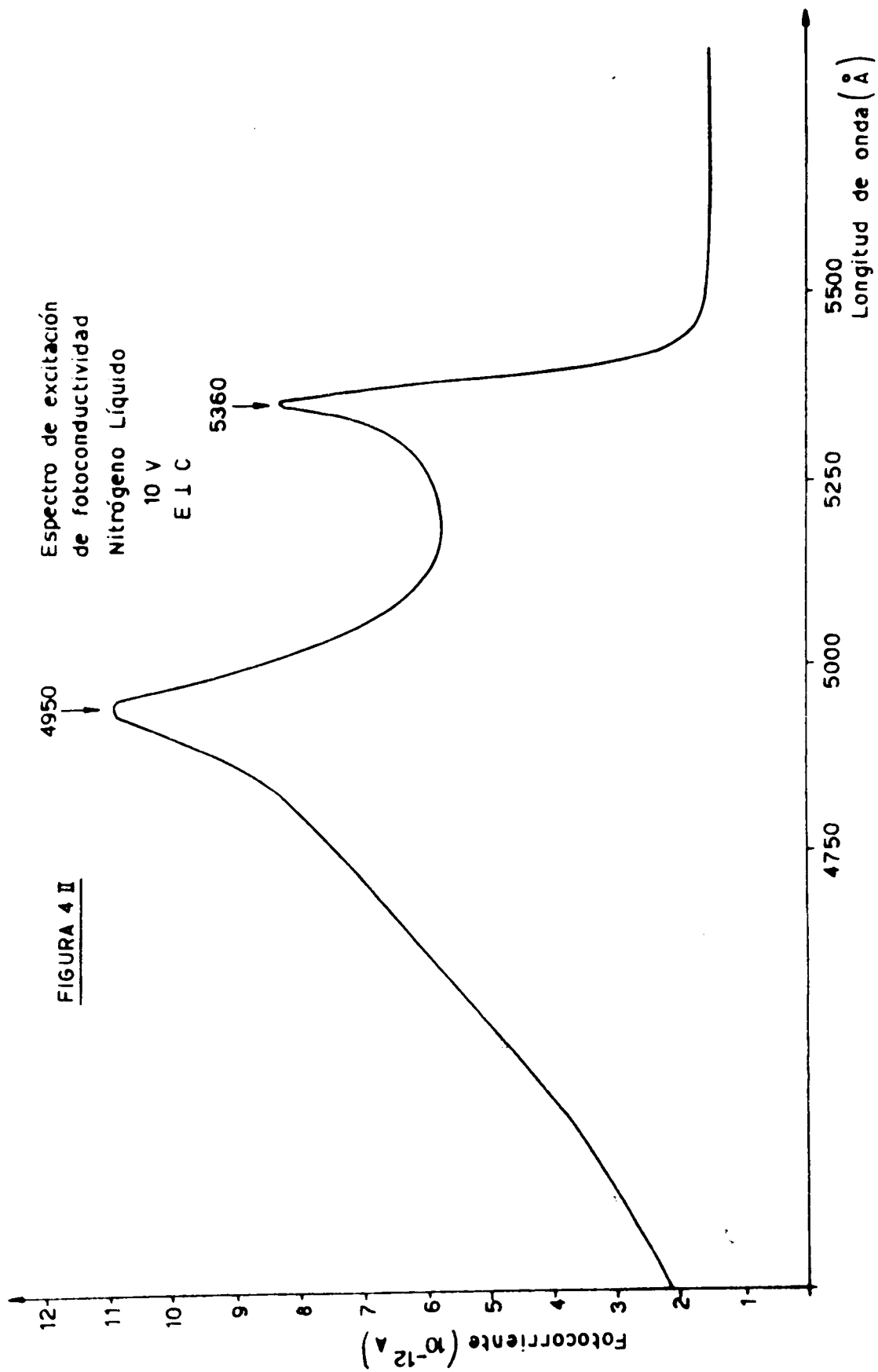
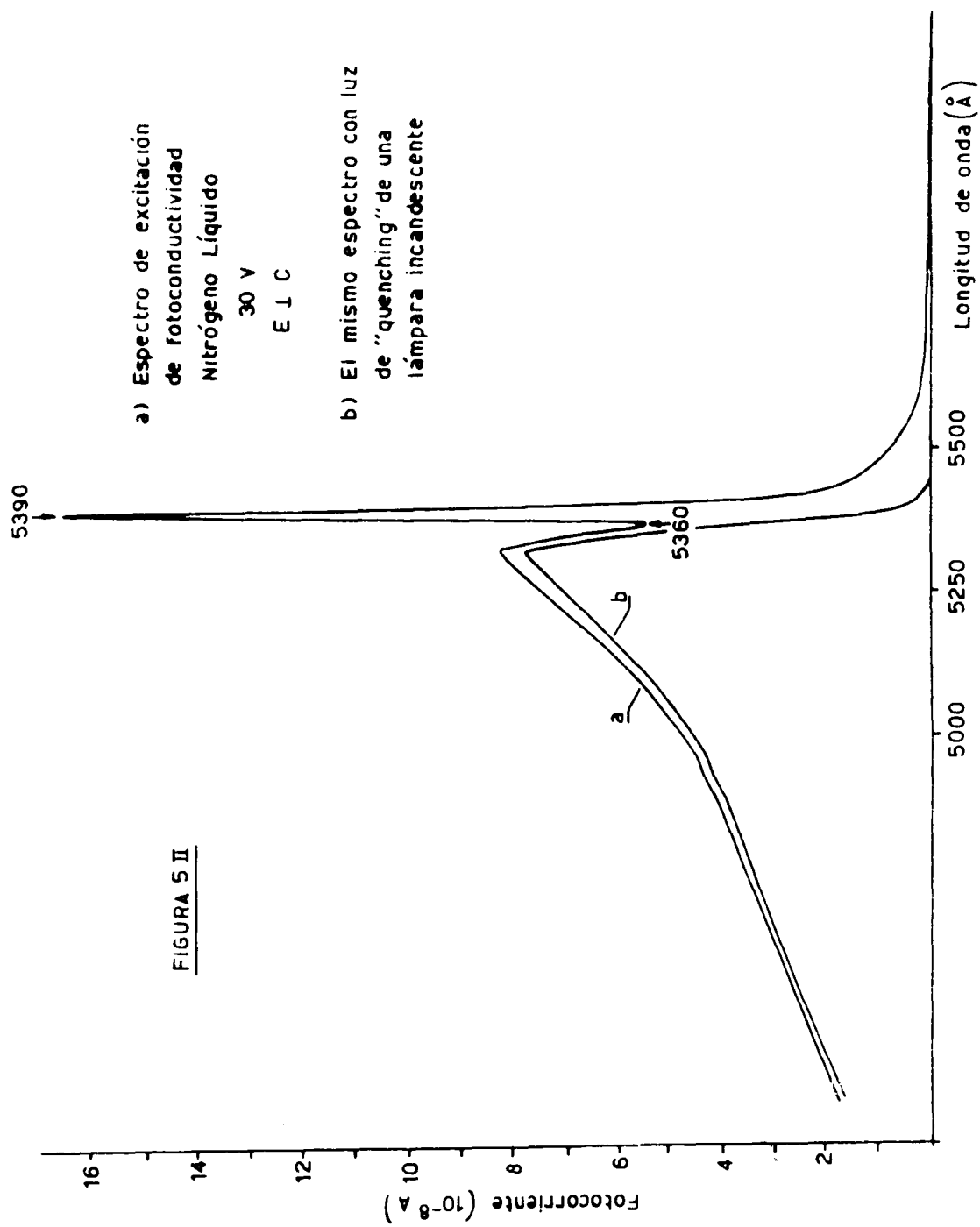
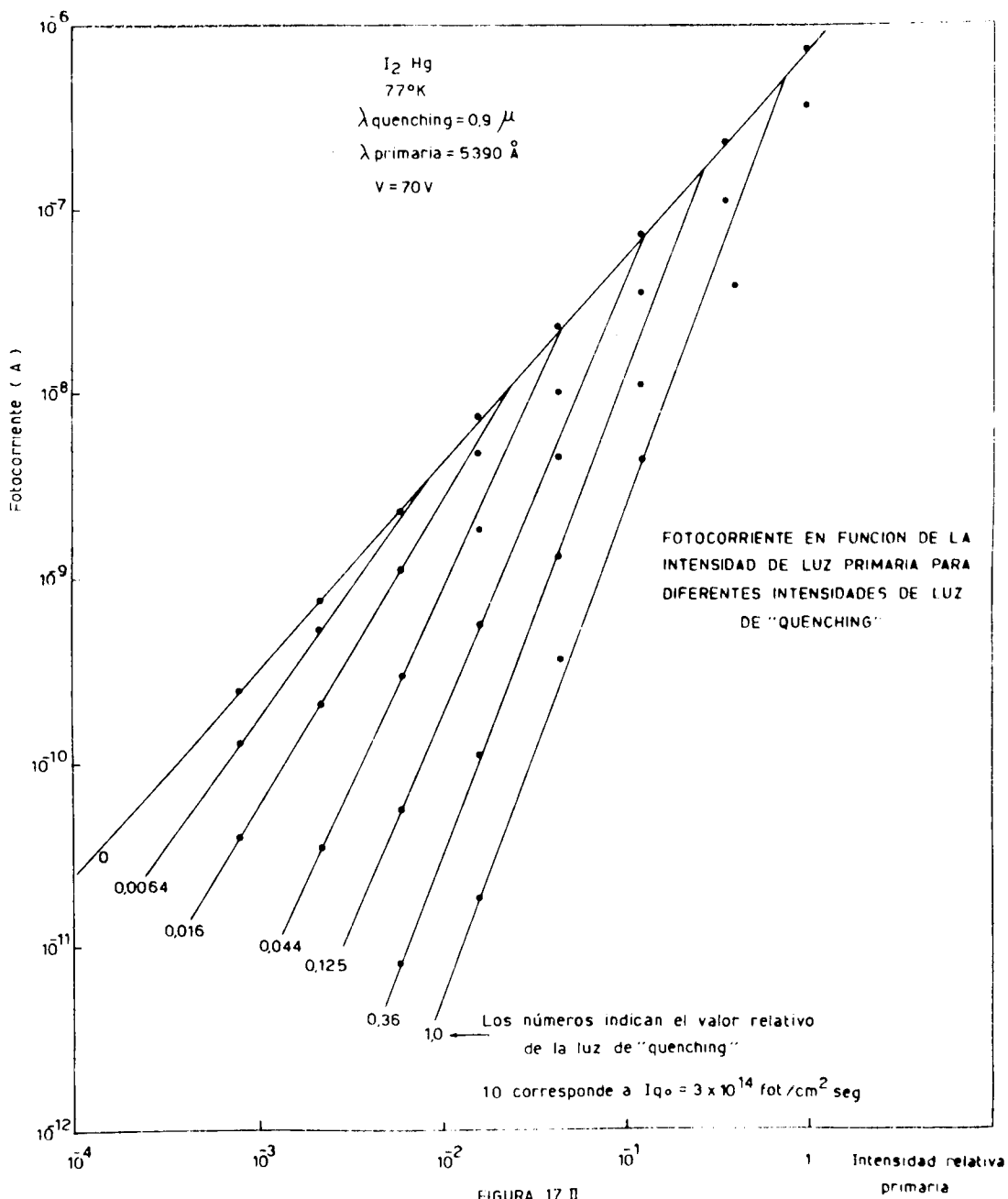


FIGURA 5 II



a) Espectro de excitación
de fotoconductividad
Nitrógeno Líquido
30 V
E I C

b) El mismo espectro con luz
de "quenching" de una
lámpara incandescente



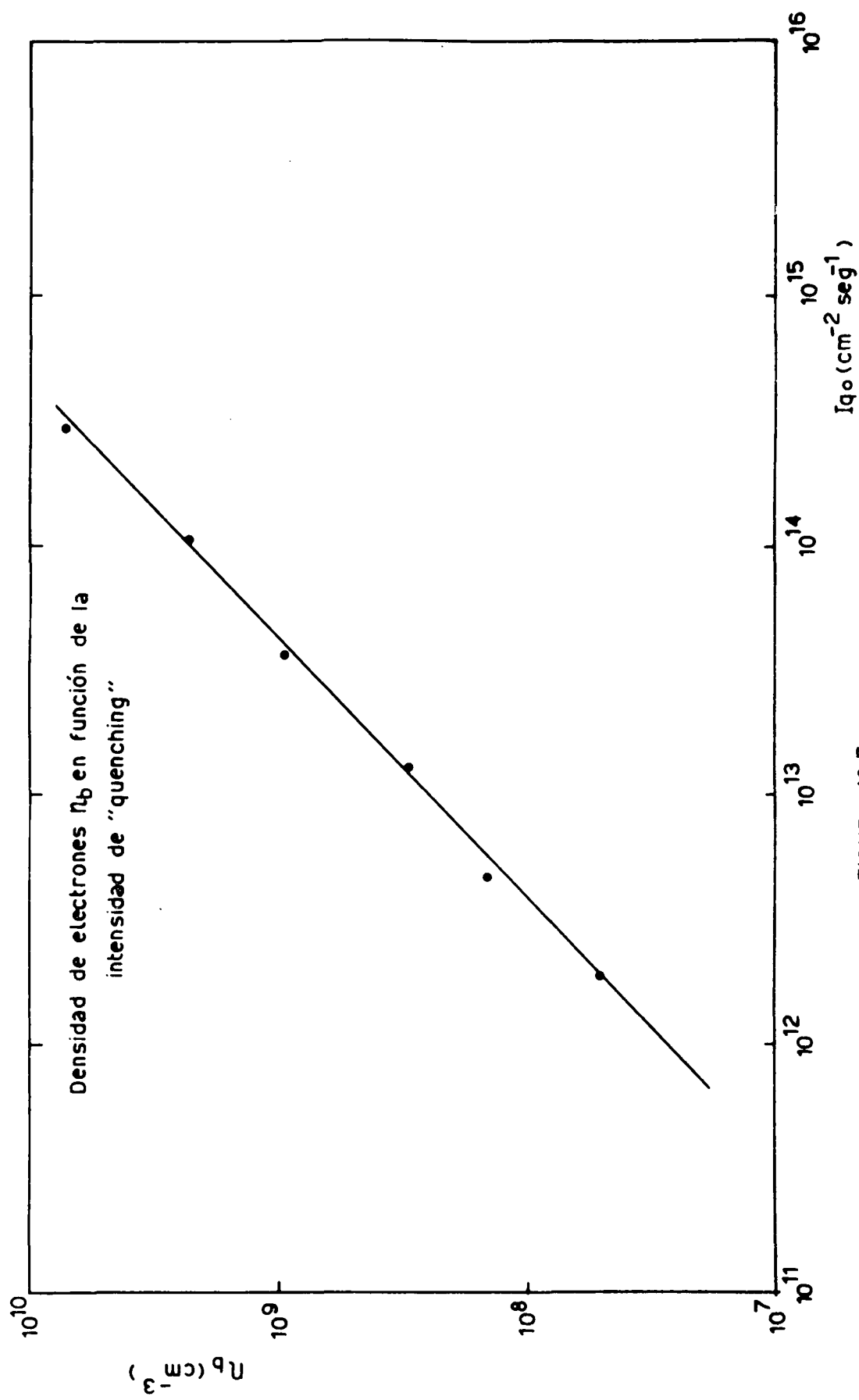
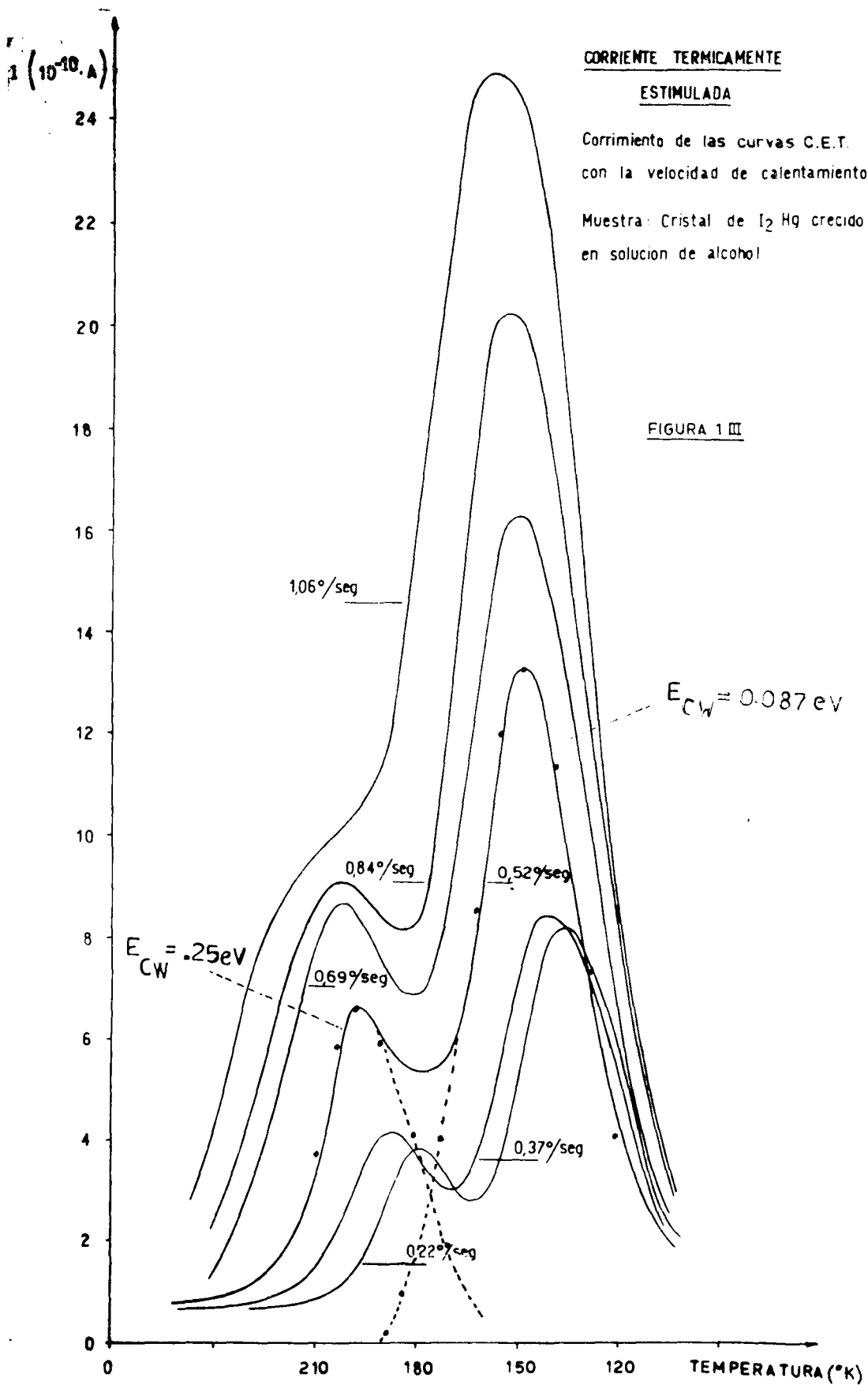
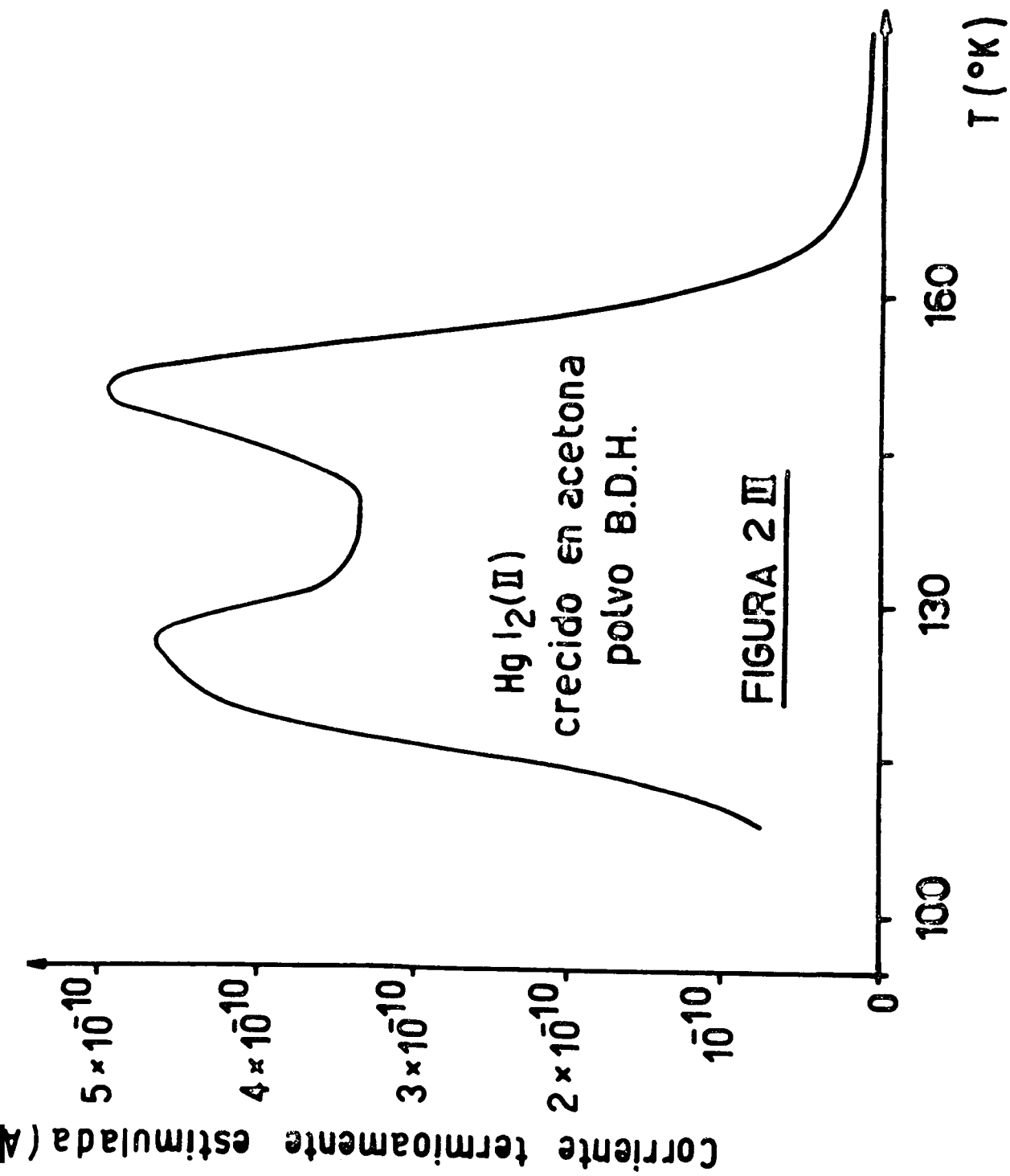


FIGURA 18 II



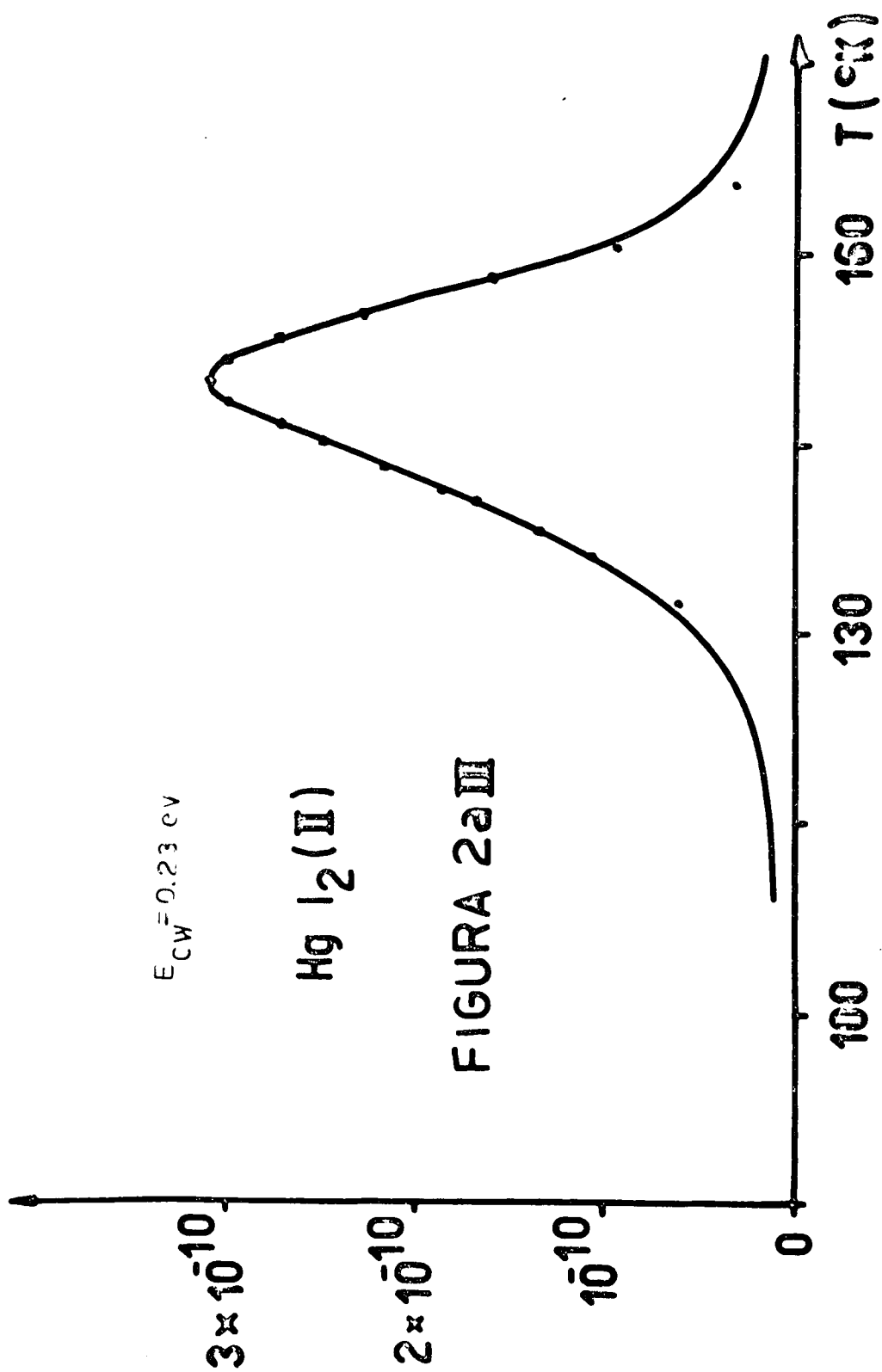


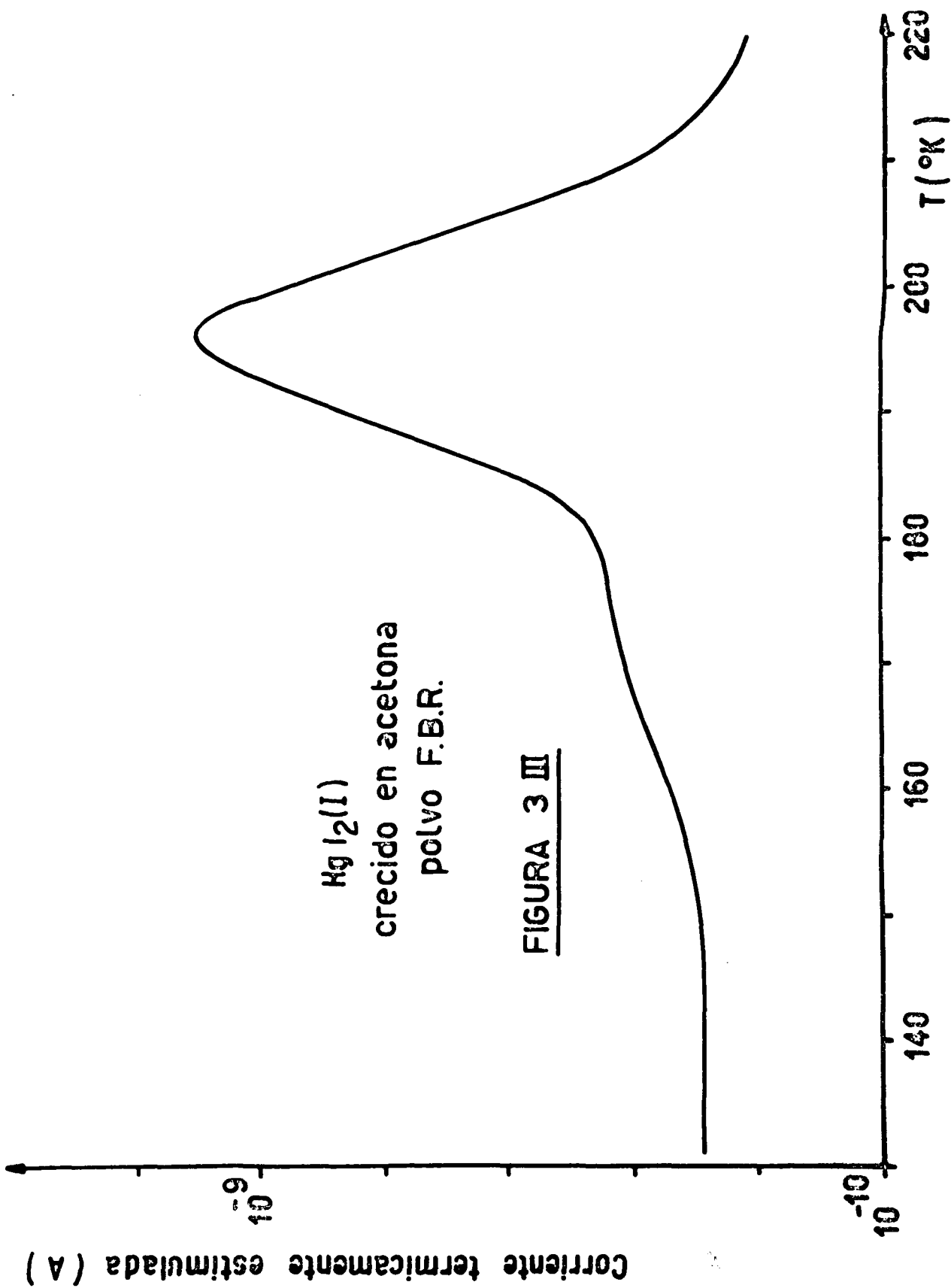
Corriente termicamente estimulada (A)

$$E_{CW} = 0.23 \text{ eV}$$

Hg I₂(II)

FIGURA 2aIII





CORRIENTE ESTIMULADA TERMICAMENTE

Hg 12 Sublimación fase roja

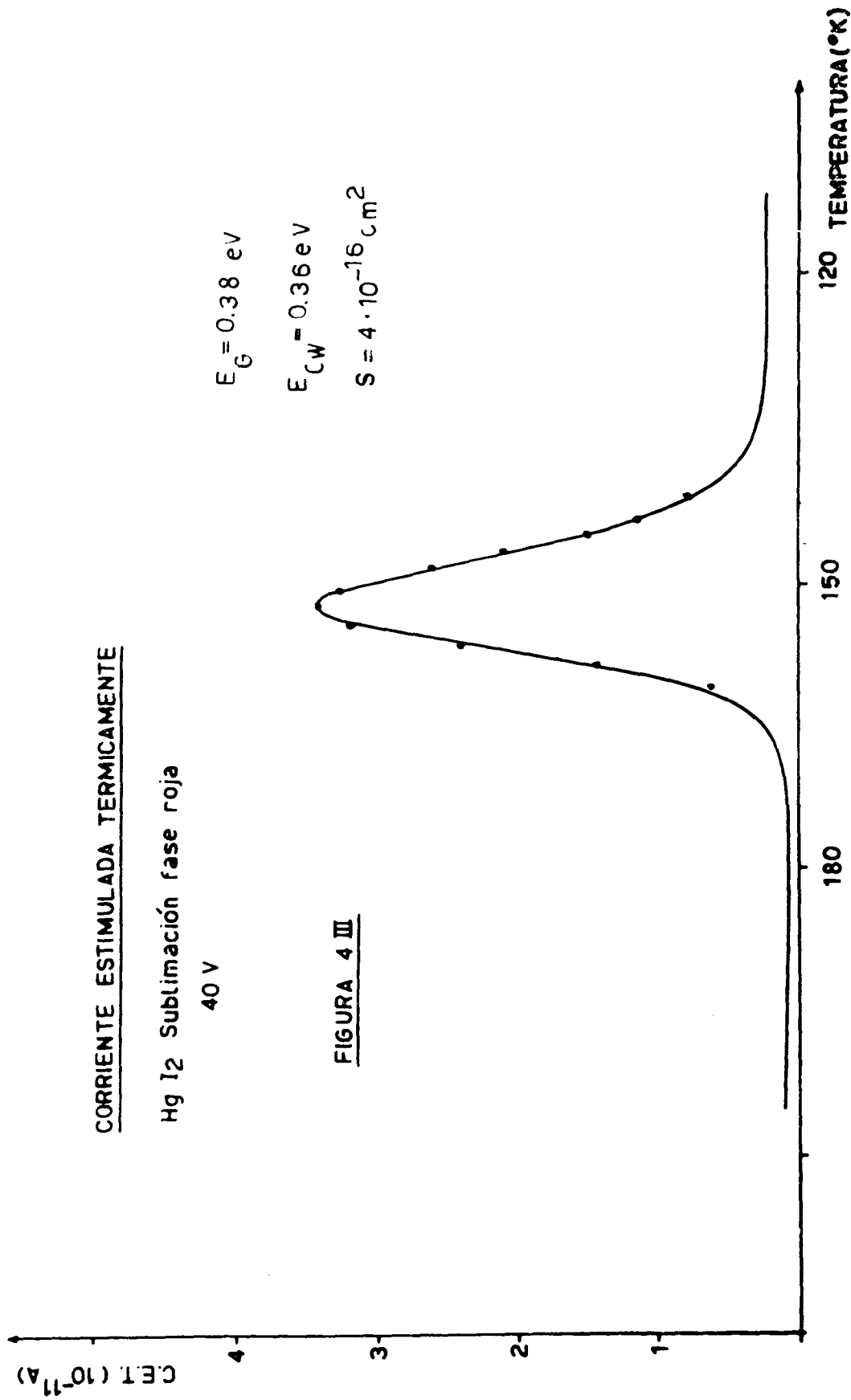
40 V

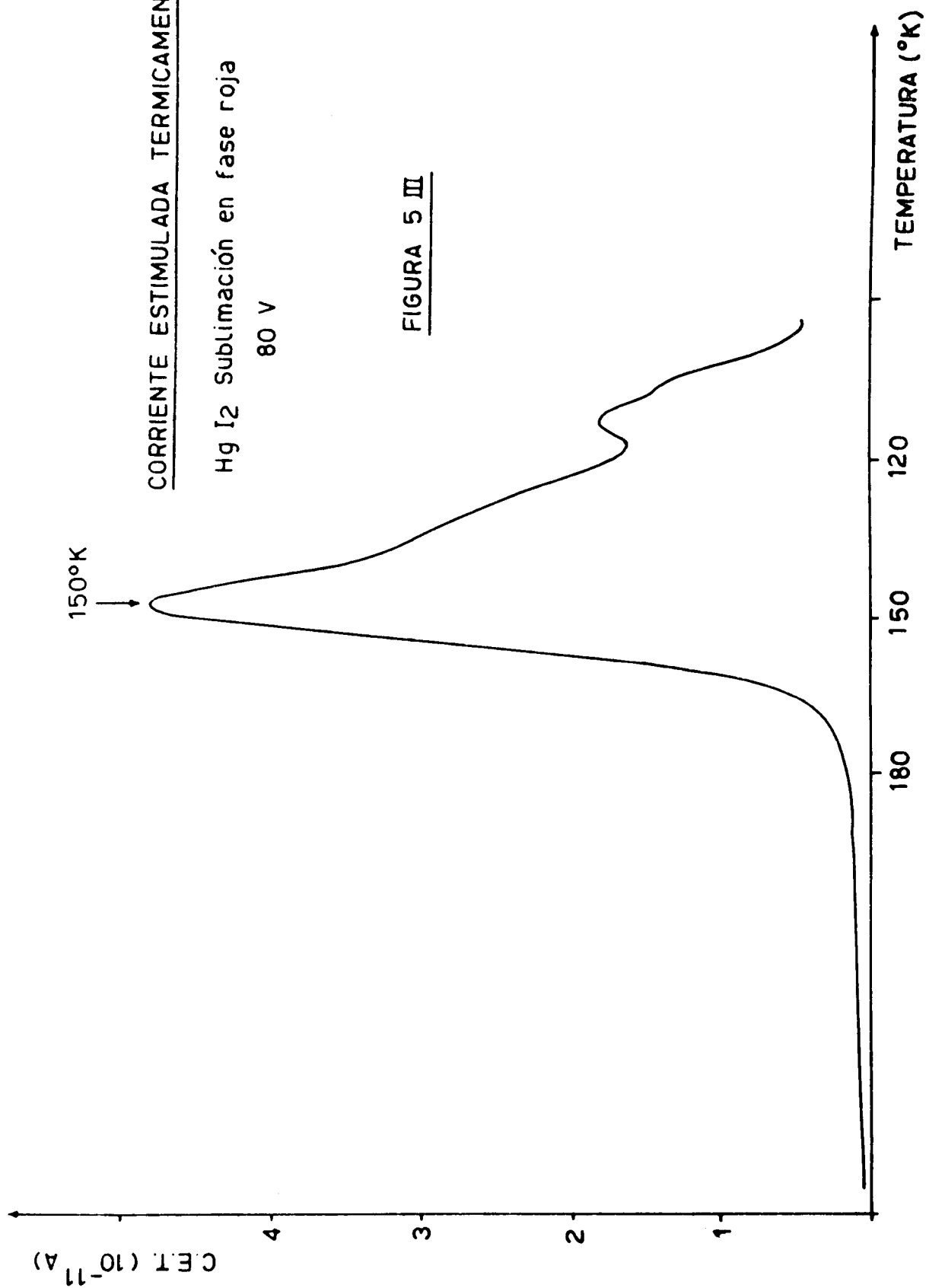
$$E_G = 0.38 \text{ eV}$$

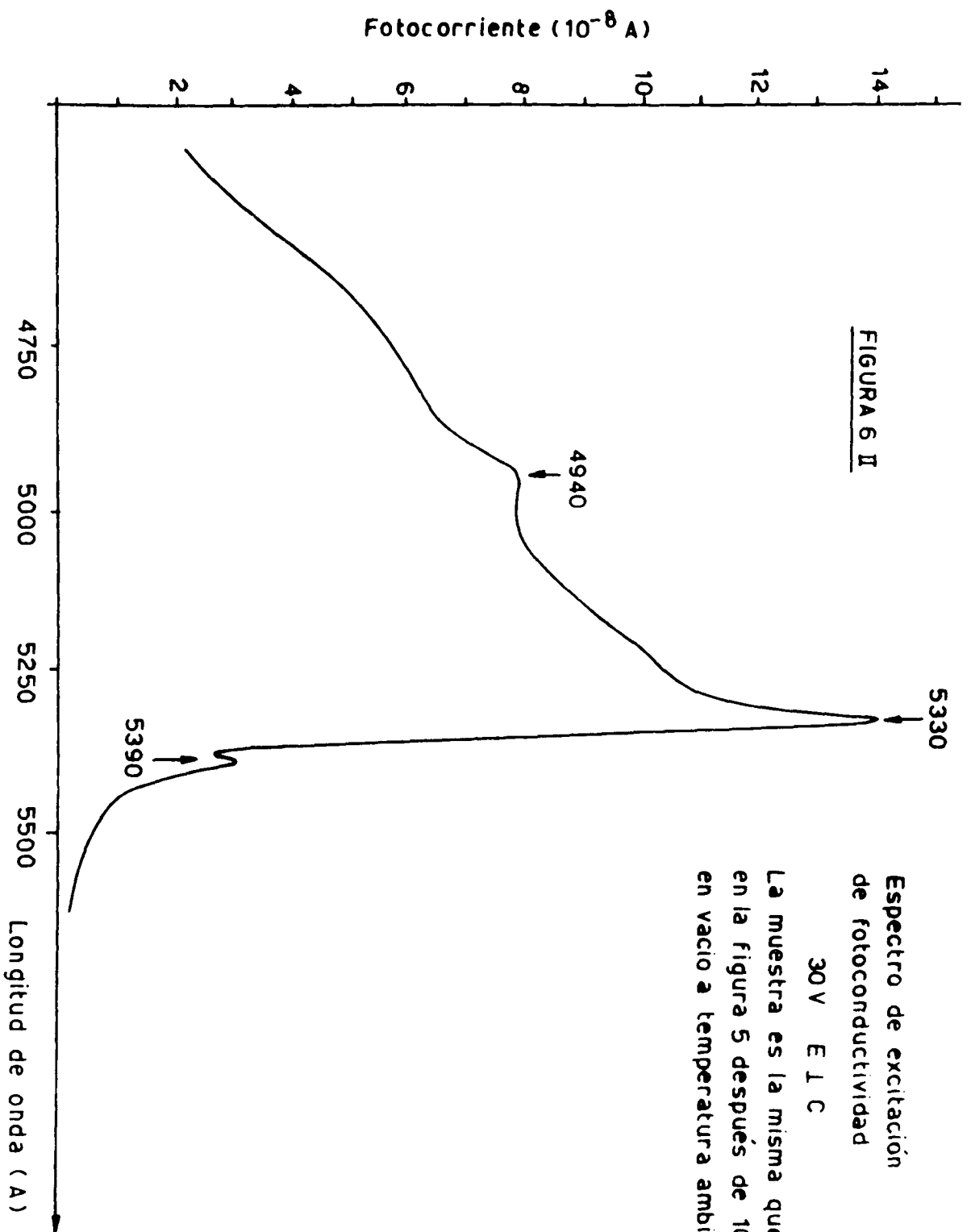
$$E_{CW} = 0.36 \text{ eV}$$

$$S = 4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

FIGURA 4 III







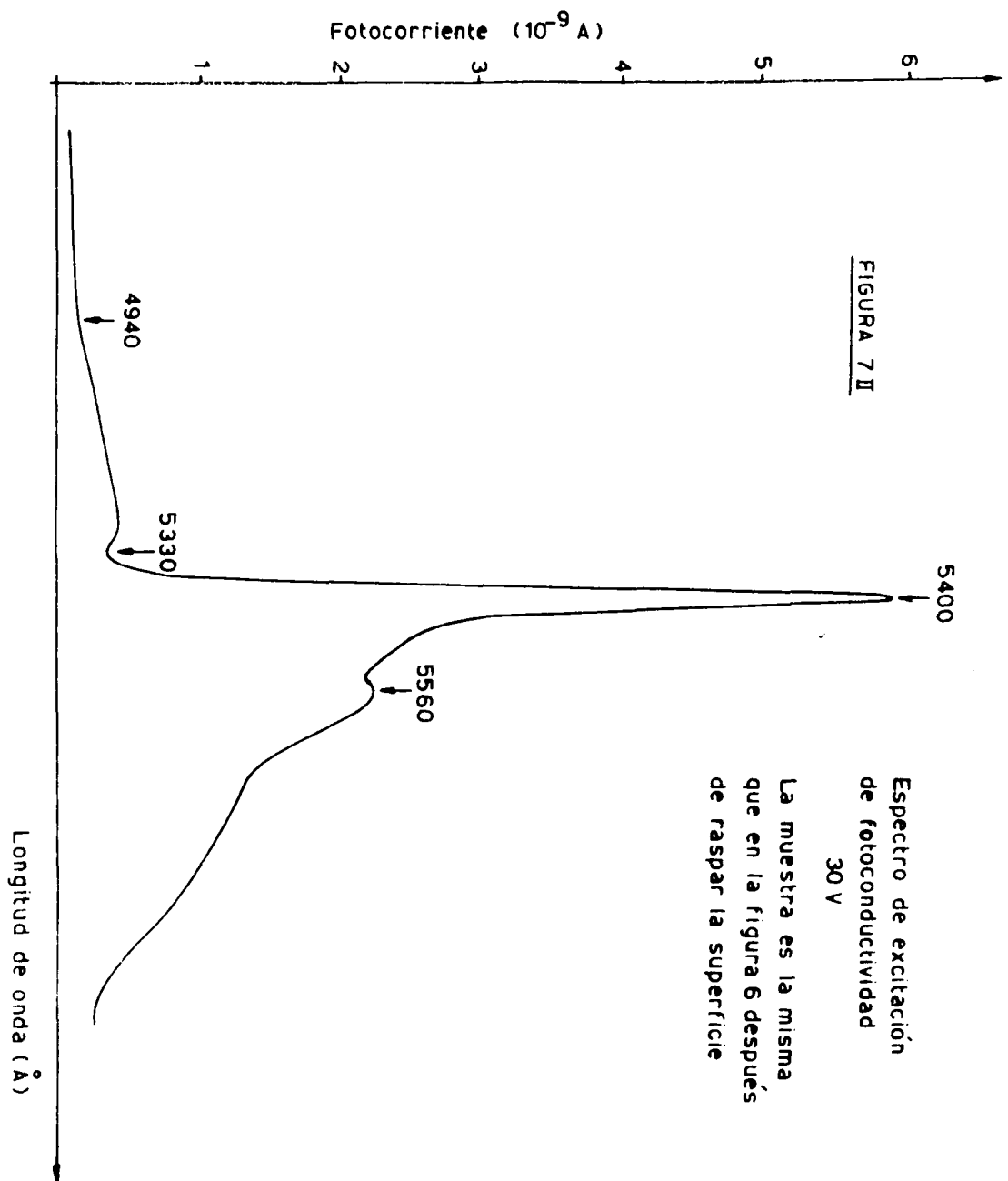
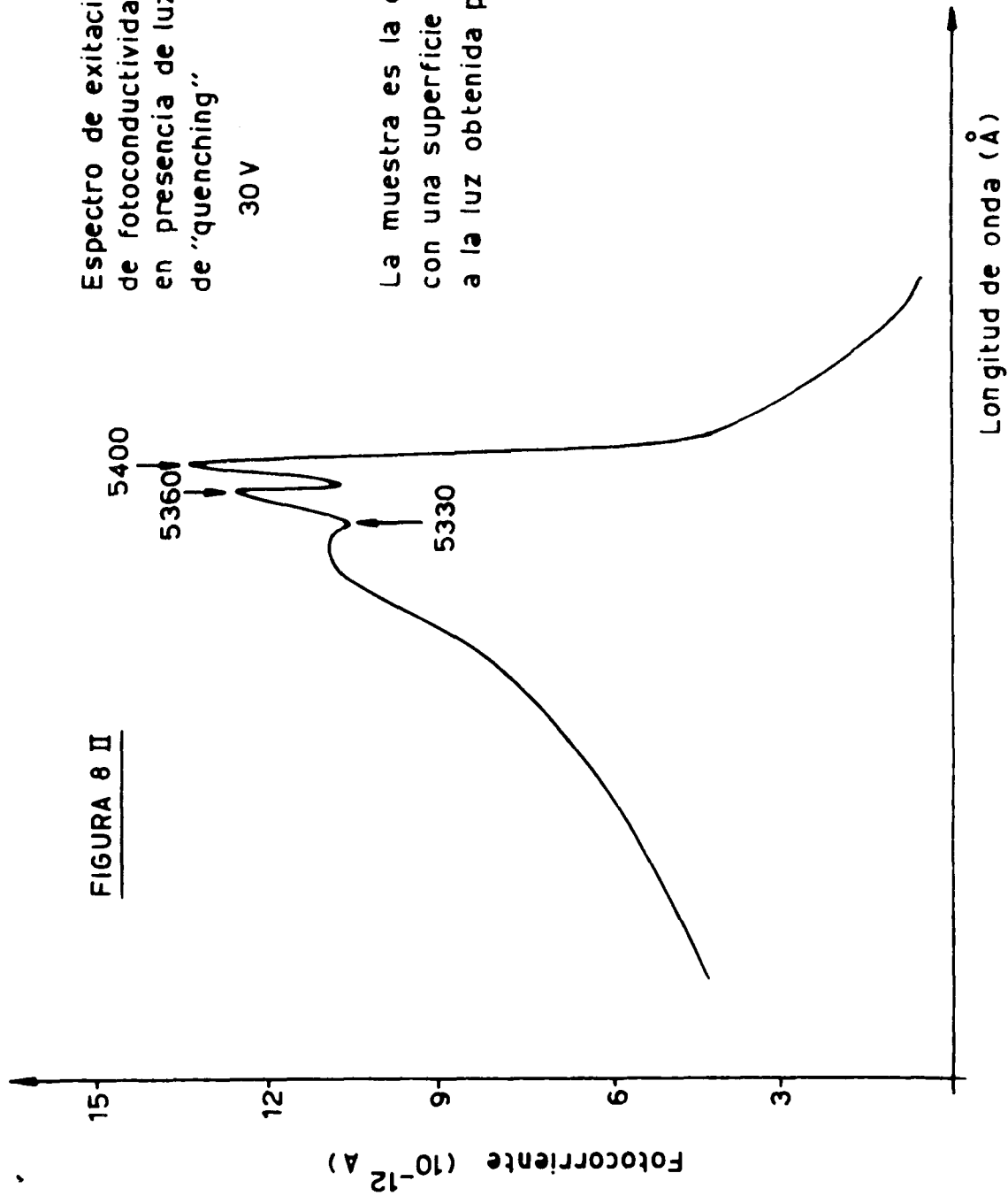


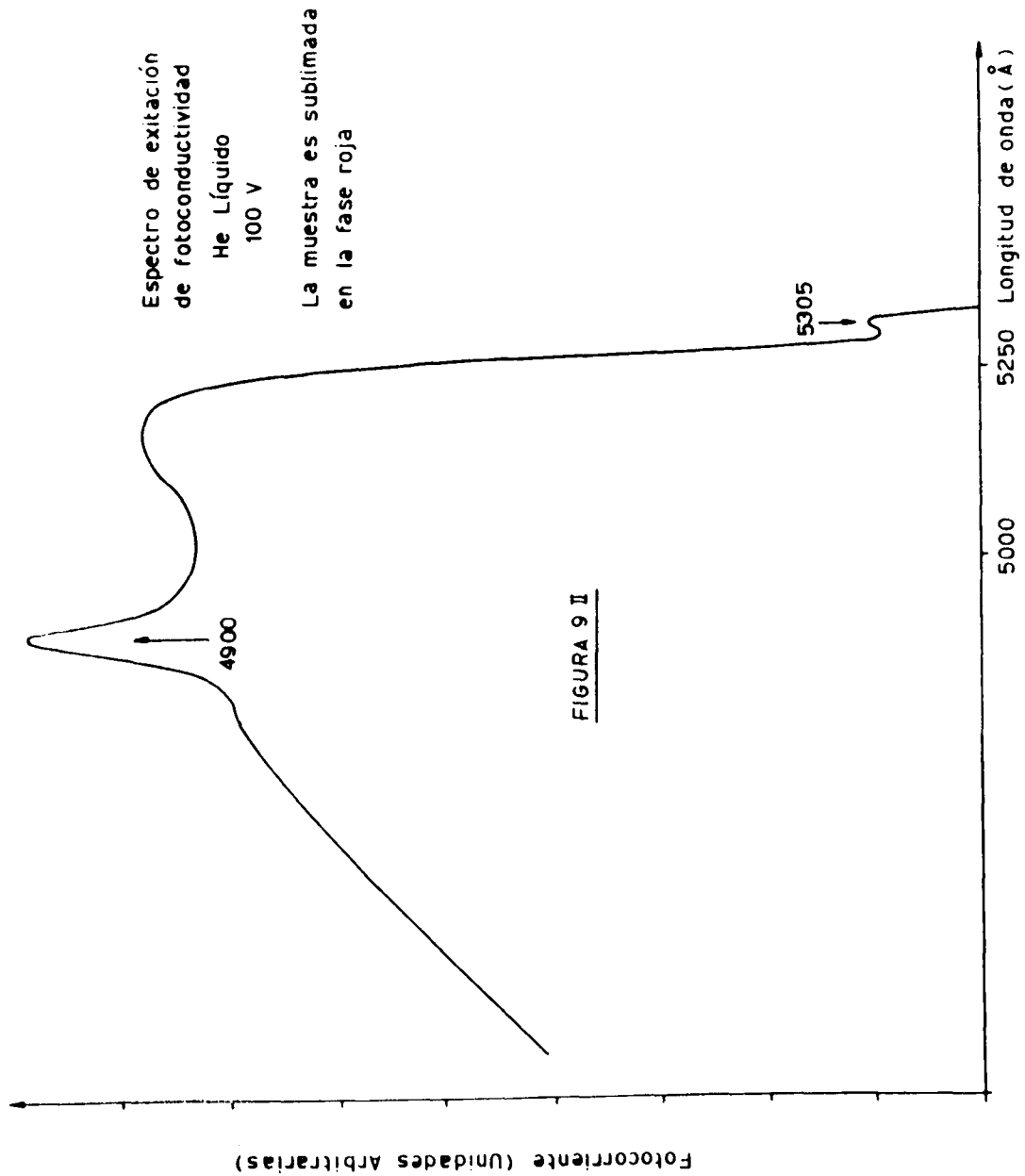
FIGURA 8 II

Espectro de excitación
de fotoconductividad
en presencia de luz
de "quenching"

30 V

La muestra es la de la figura 7 II
con una superficie nueva expuesta
a la luz obtenida por clivaje





Espectro de excitación de fotoconductividad para diferentes temperaturas

I₂ Hg crecido por sublimación en la fase roja

E.L.C

V = 10V

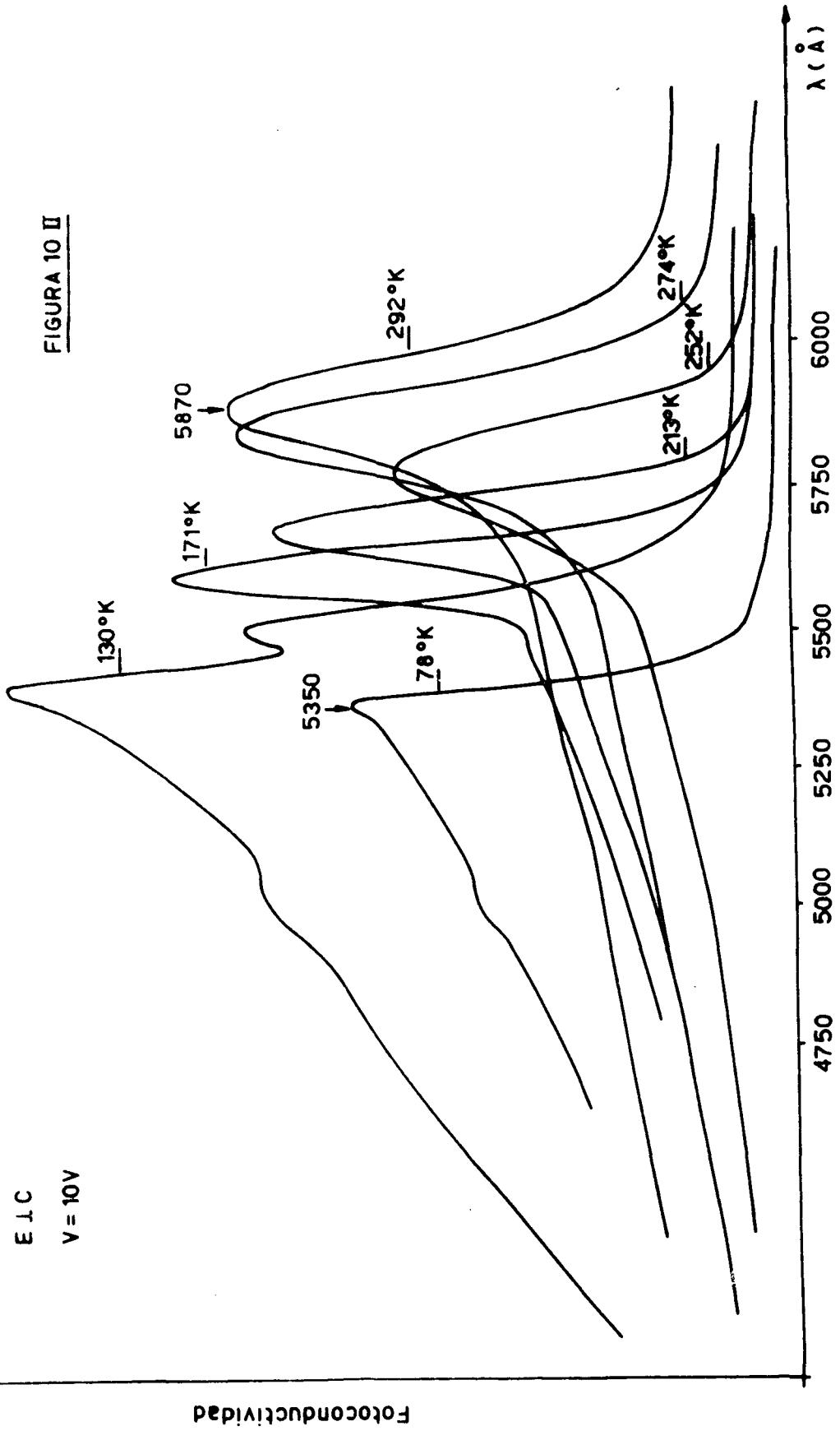


FIGURA 10 II

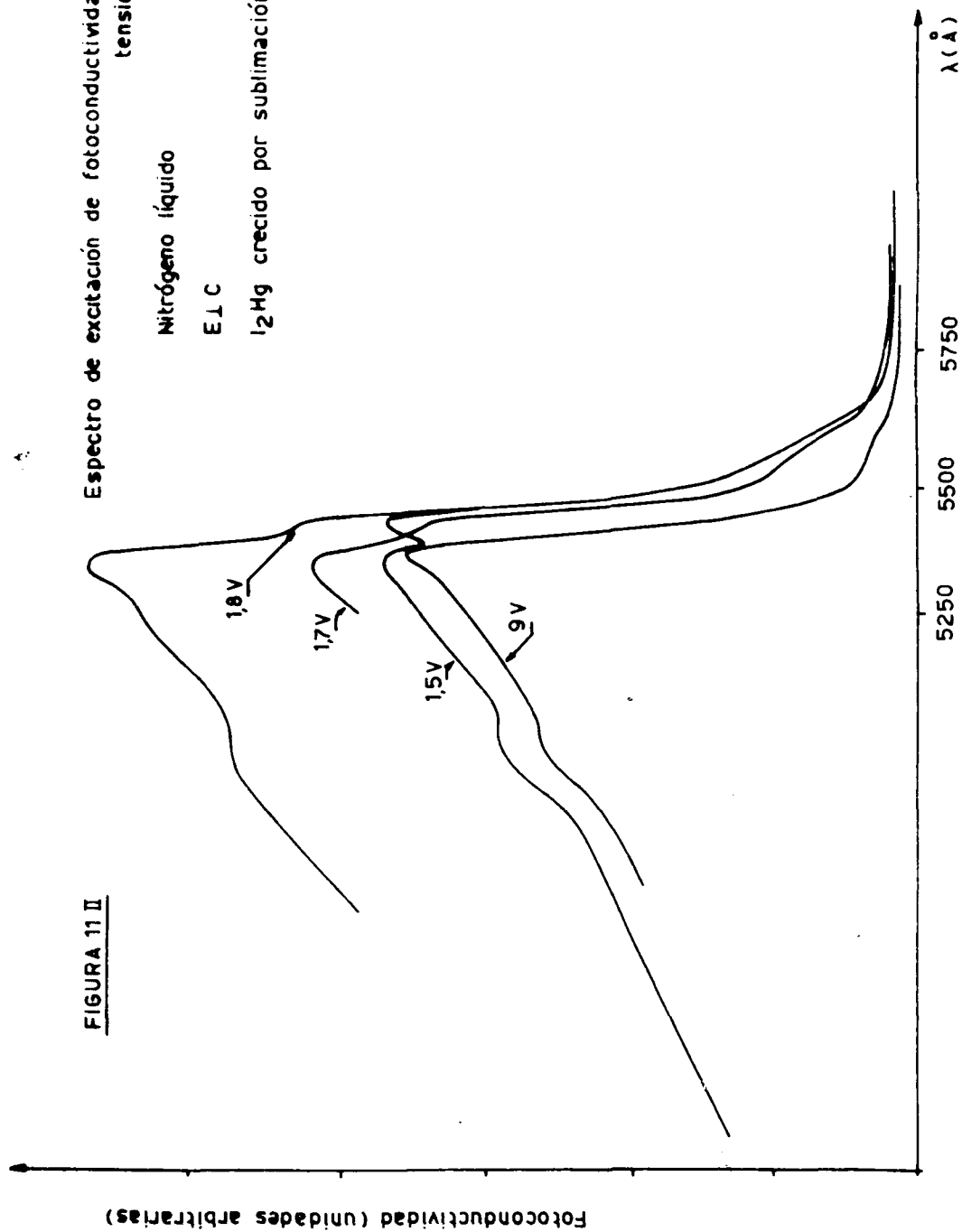
FIGURA 11 II

Espectro de excitación de fotoconductividad para distintas
tensiones aplicadas

Nitrógeno líquido

$E \perp C$

I_2Hg crecido por sublimación en la fase roja



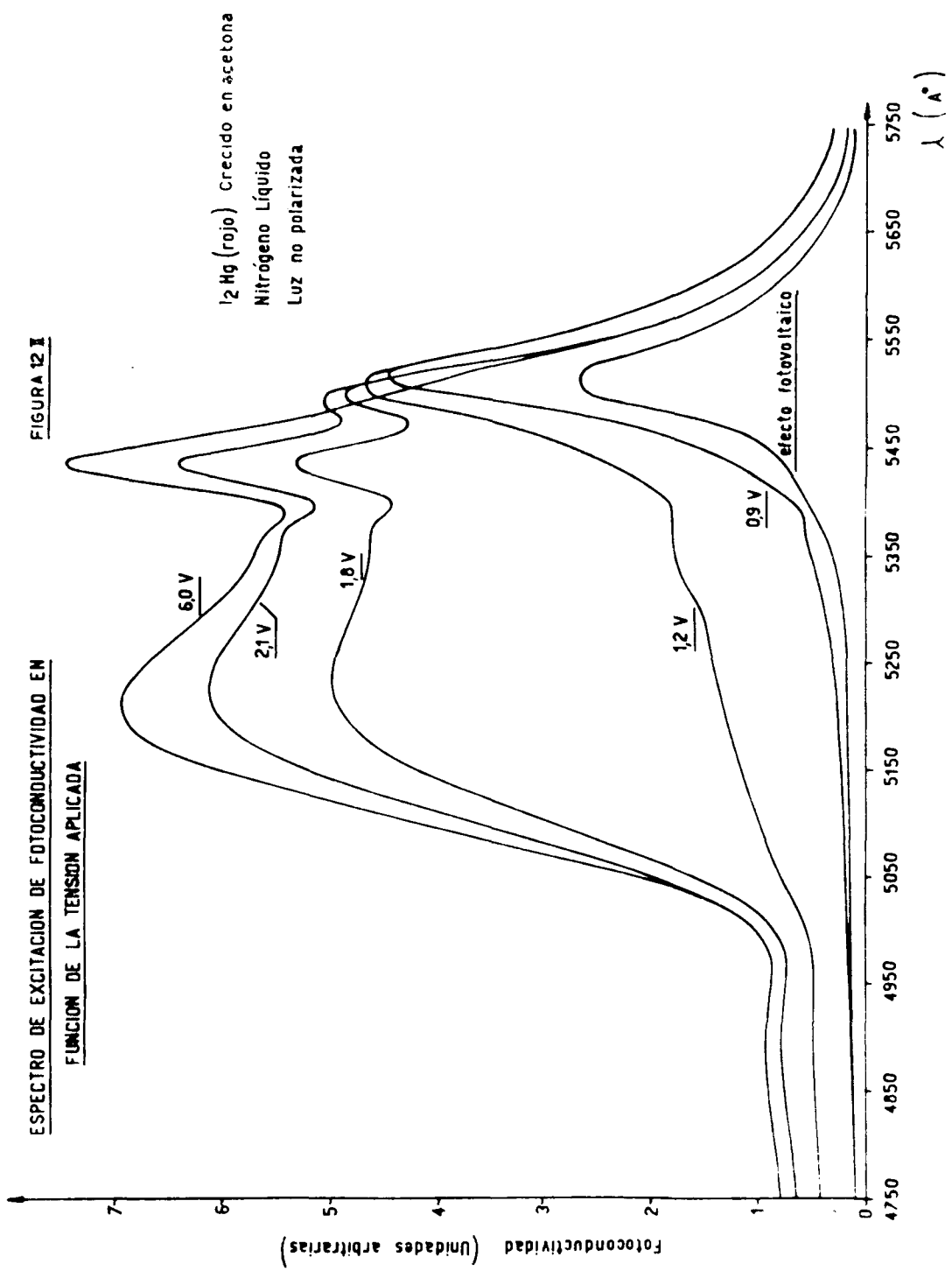
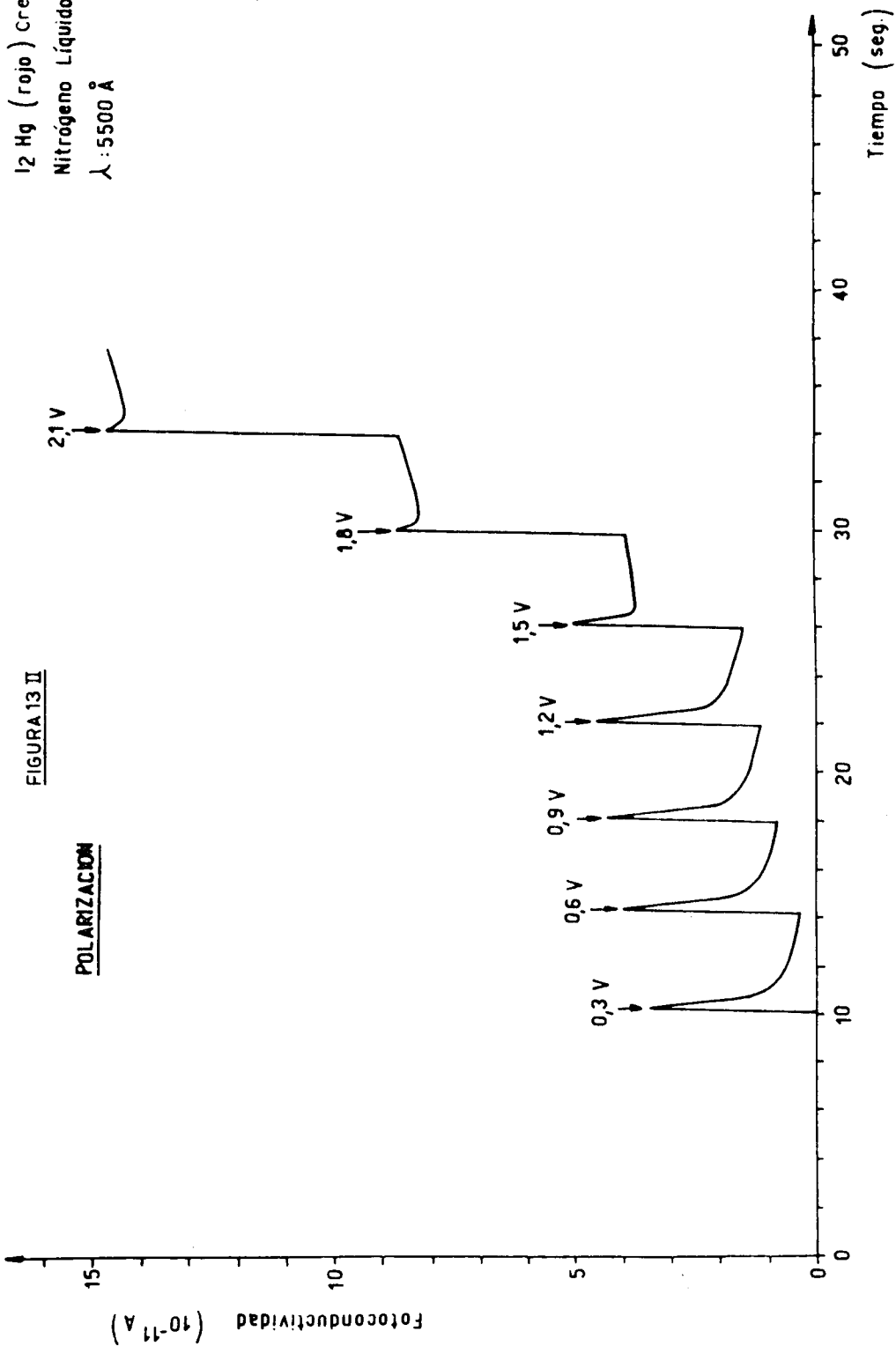


FIGURA 12 I

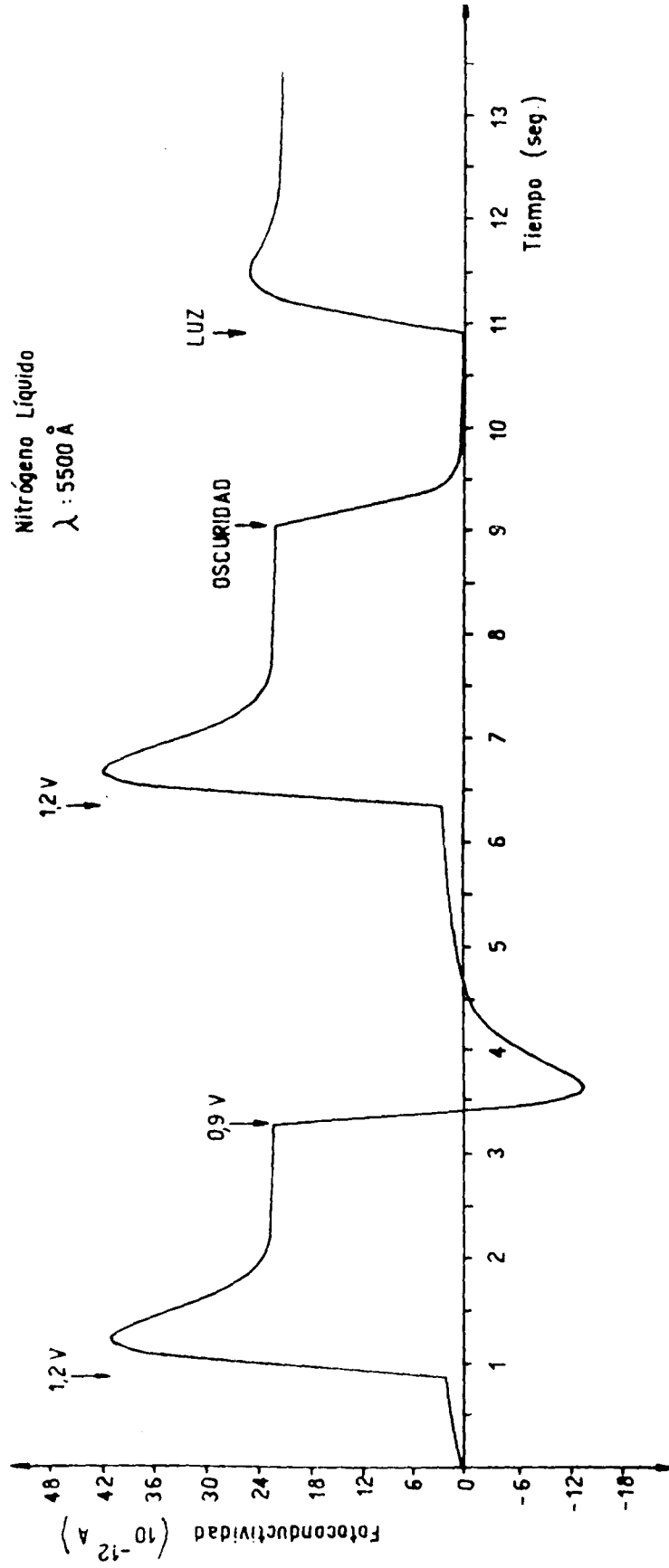
I₂ Hg (rojo) Crecido en acetona
Nitrógeno Líquido
 $\lambda: 5500 \text{ \AA}$



POLARIZACION

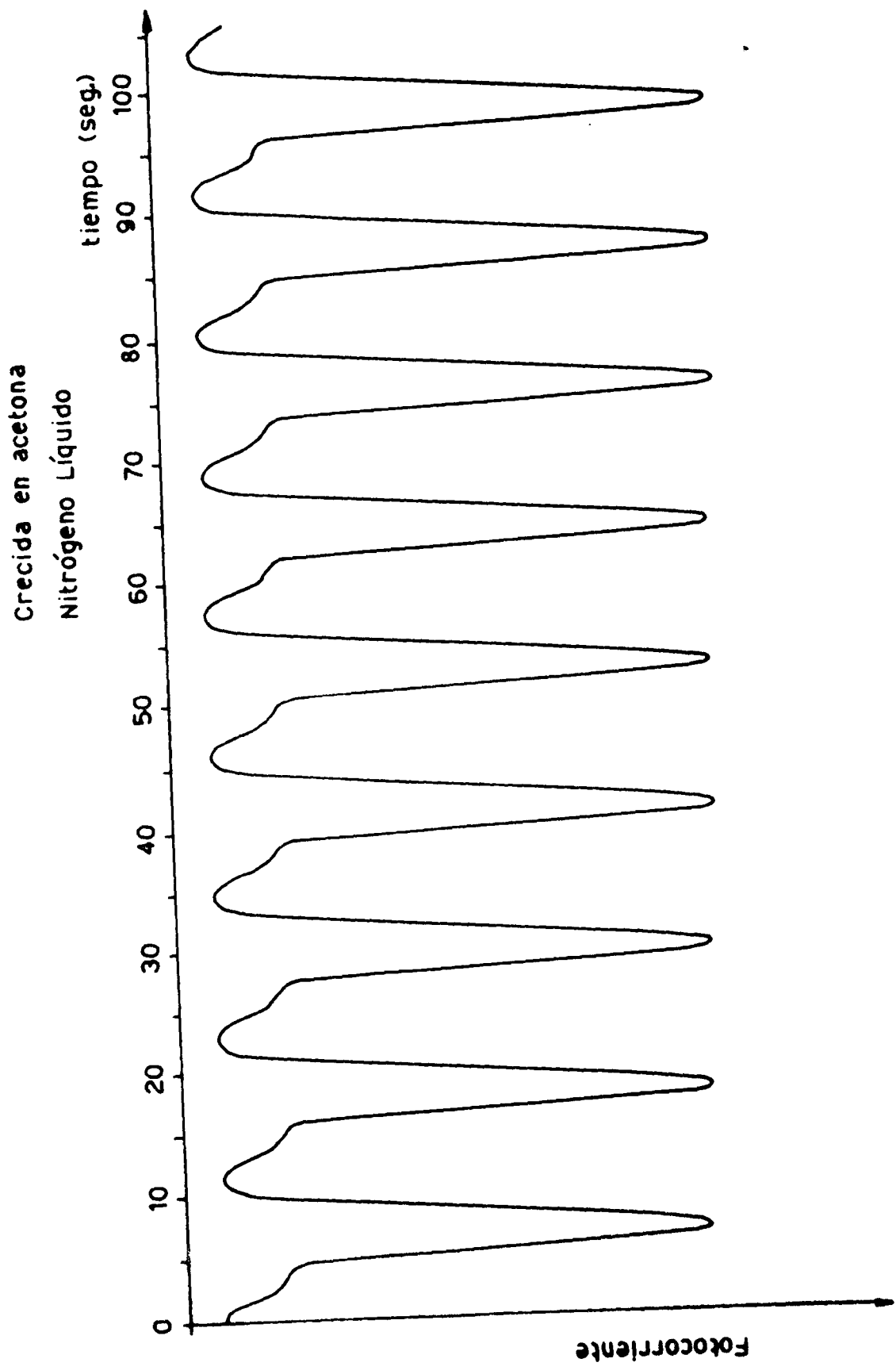
FIGURA 14 II

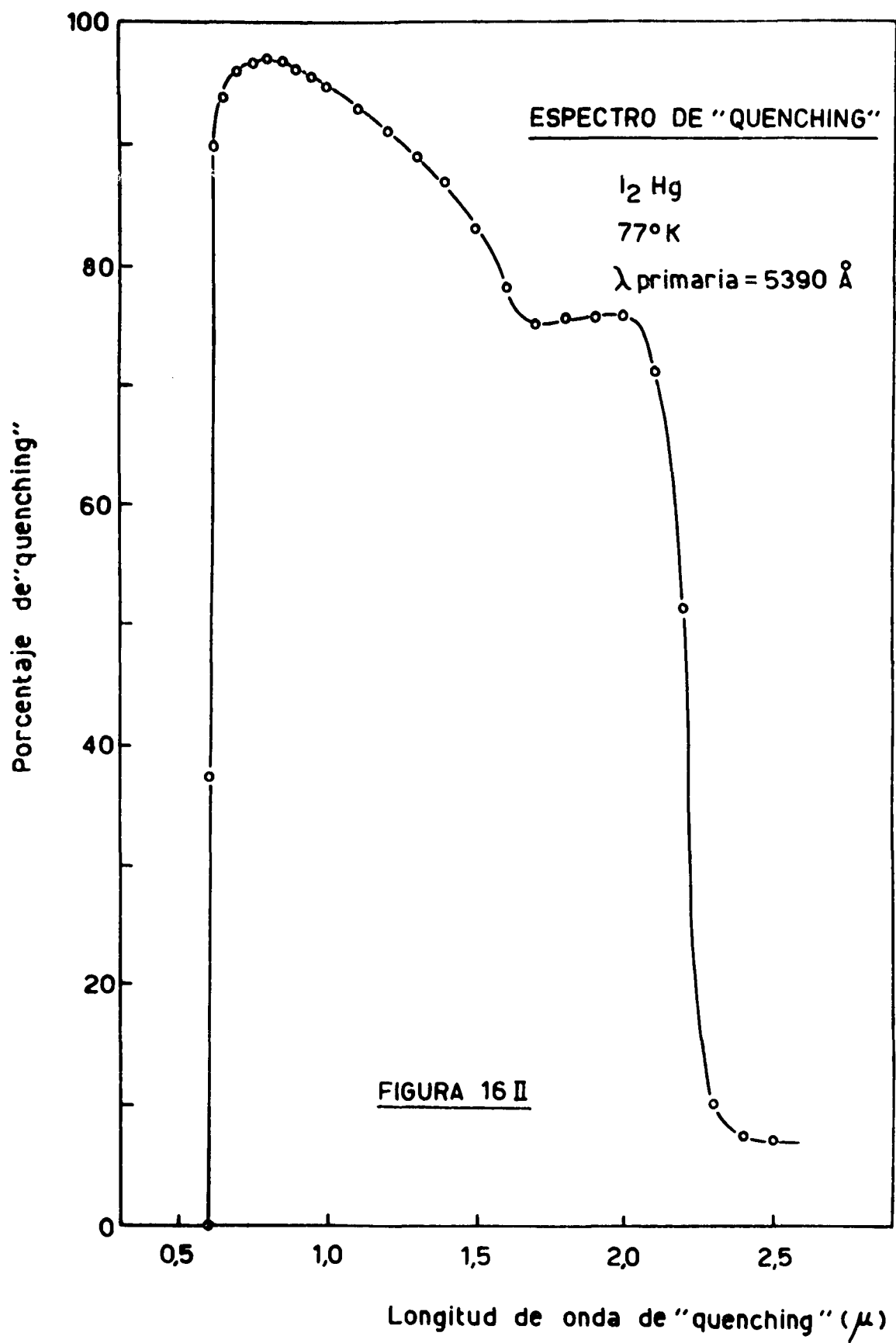
I₂ Hg (rojo) Crecido en acetona
Nitrógeno Líquido
 $\lambda : 5500 \text{ \AA}$



Respuesta de Fotocorriente a una tensión alterna de
0.4 V pico a pico superpuesta a una continua de 0.7V

FIGURA 15 II





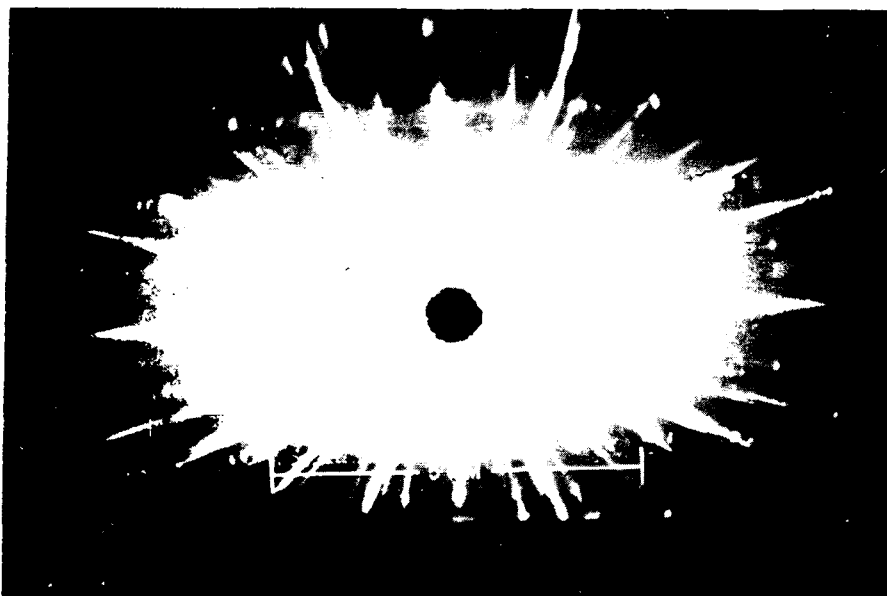


FIG.1 IV. Fotografía Laue de un cristal rojo que originariamente fué amarillo (28).

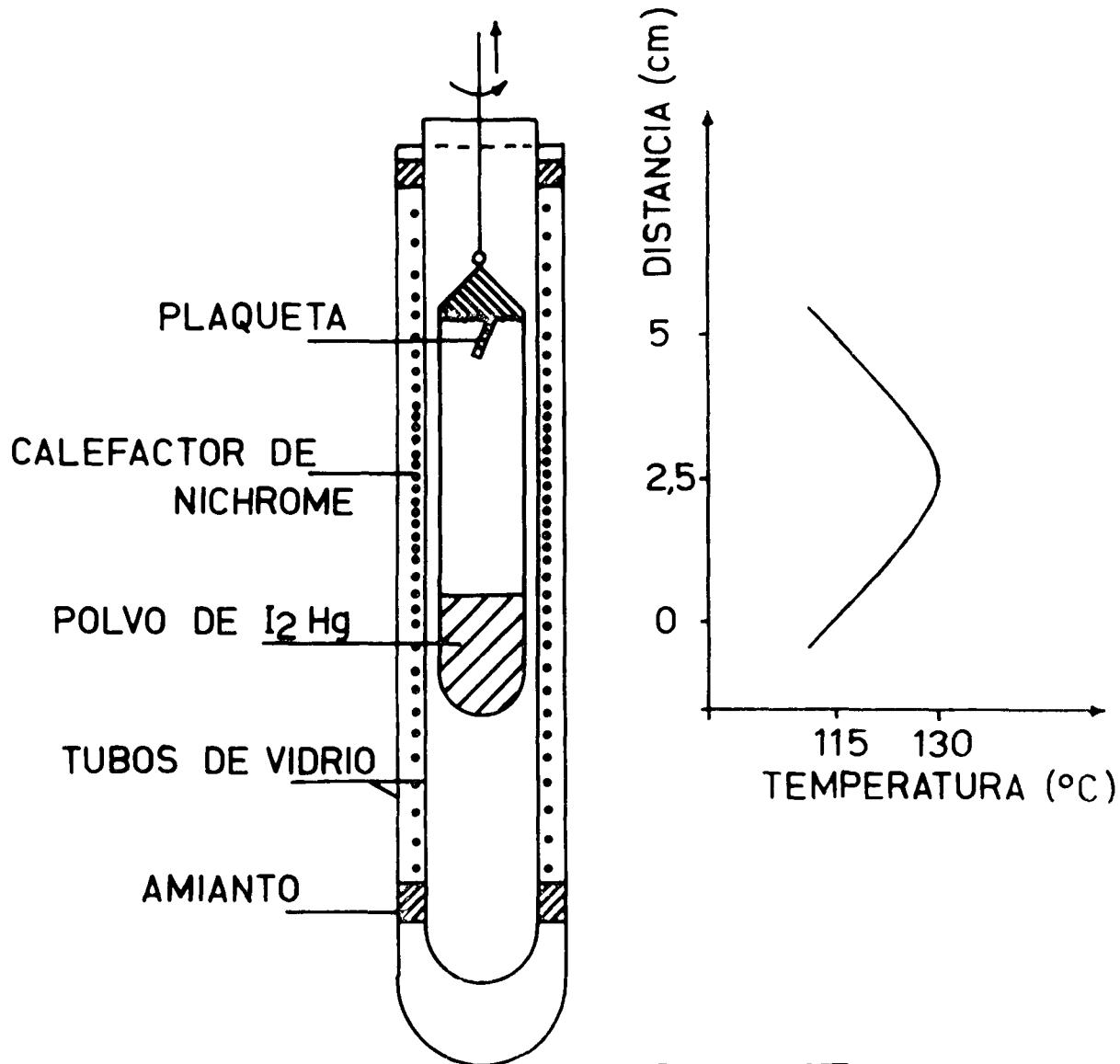


FIGURA 2IV



FIG.3 IV. Monocristal típico crecido por sublimación en la fase roja.El espesor es 0.3 mm.La escala es en mm.

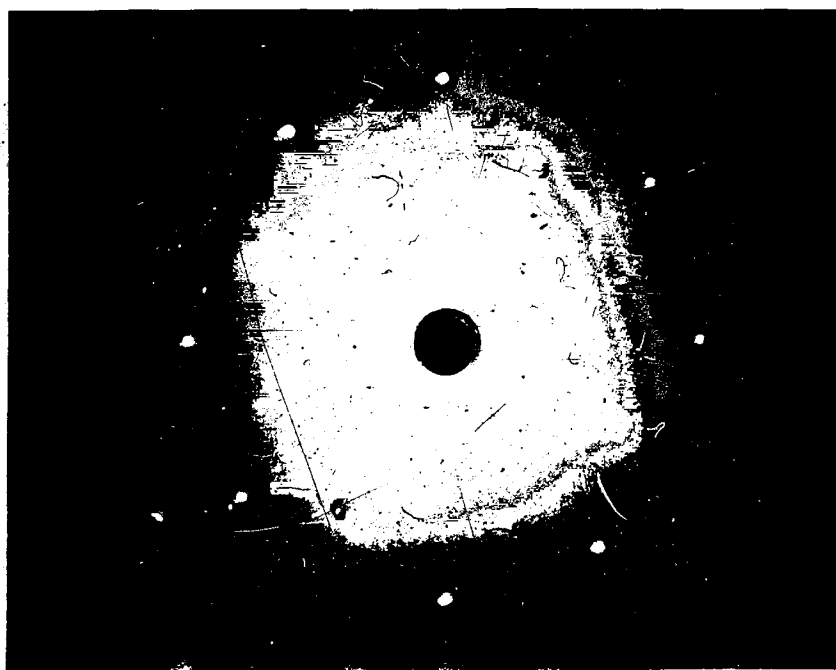
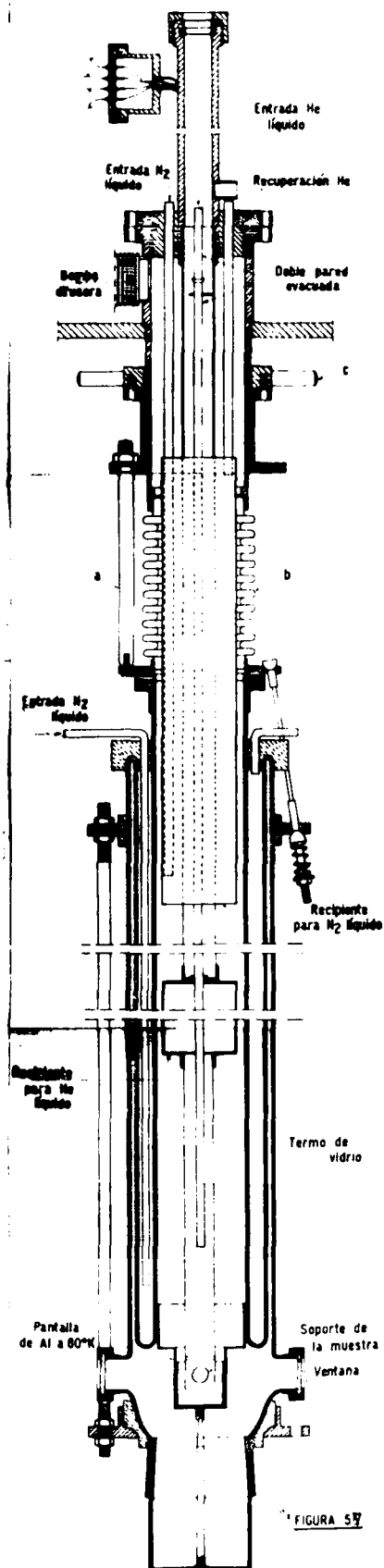
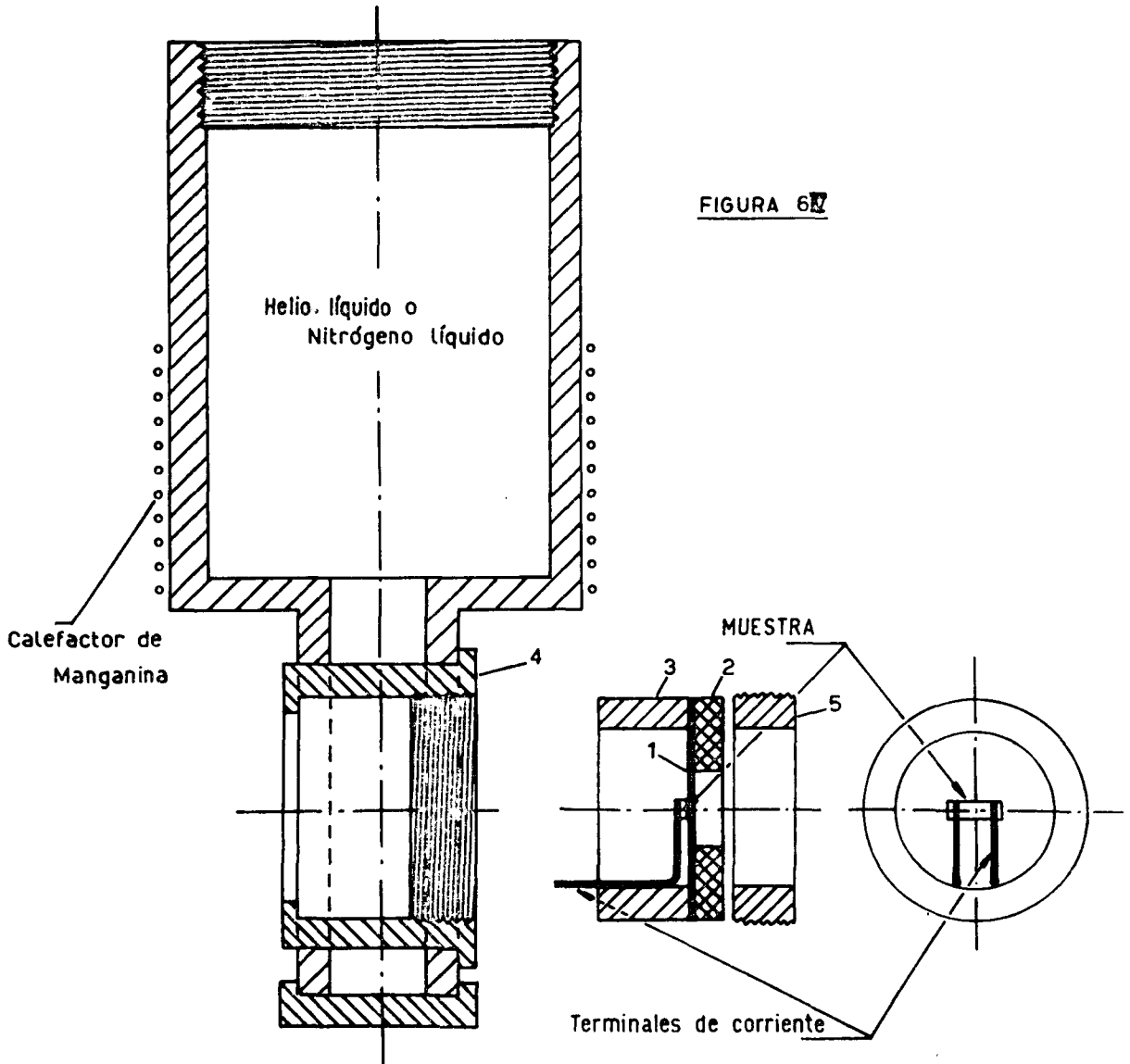


FIG.4 IV. Fotografía Laue de un cristal análogo al de la fig.anterior.



CRIOSTATO PARA LA OBSERVACION DE PROPIEDADES
FOTOELECTRONICAS EN EL INTERVALO 4°-40°K

SOPORTE DE LA MUESTRA (COBRE)



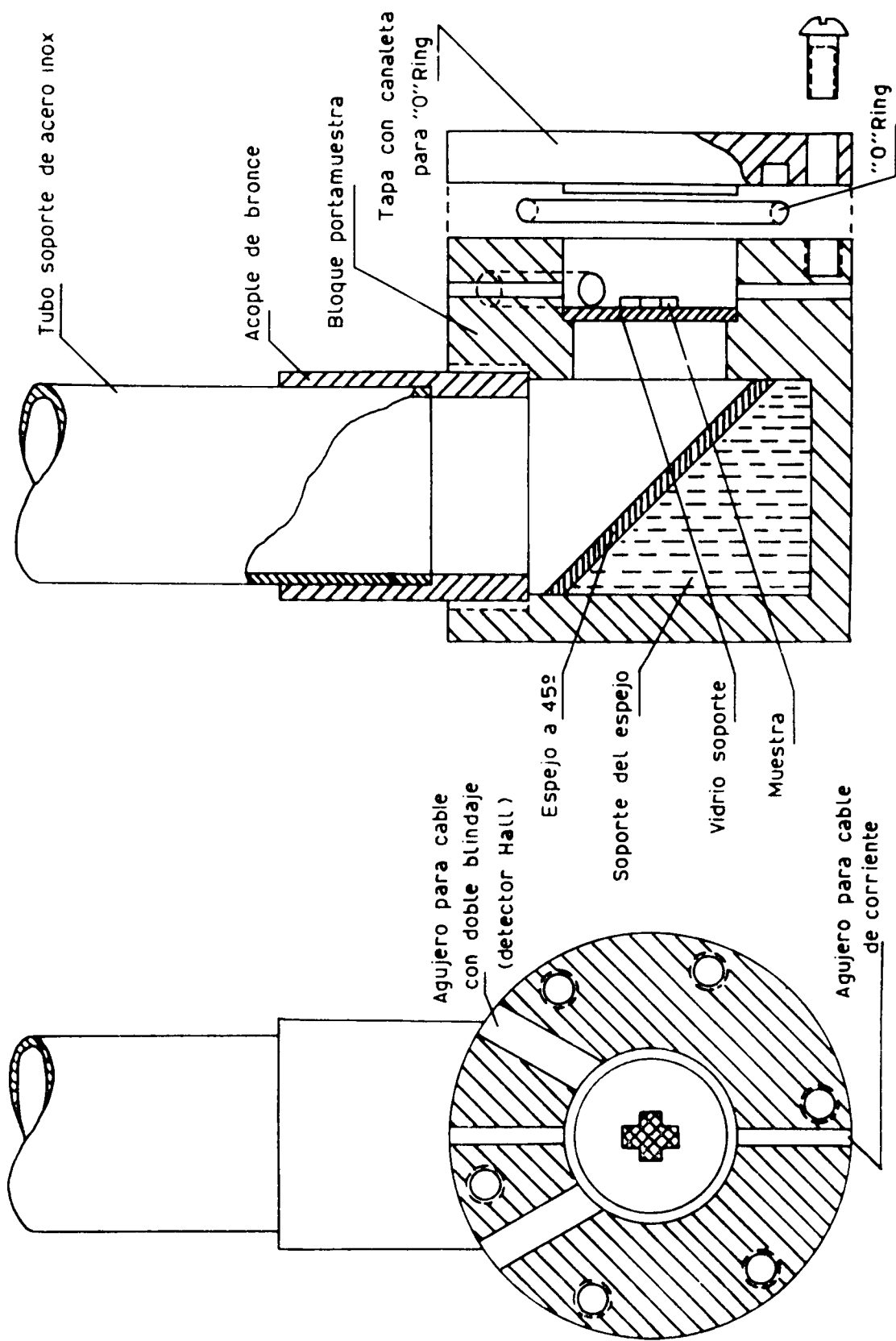


FIGURA 7 **IV**

a) Esquema de la disposición de los elementos

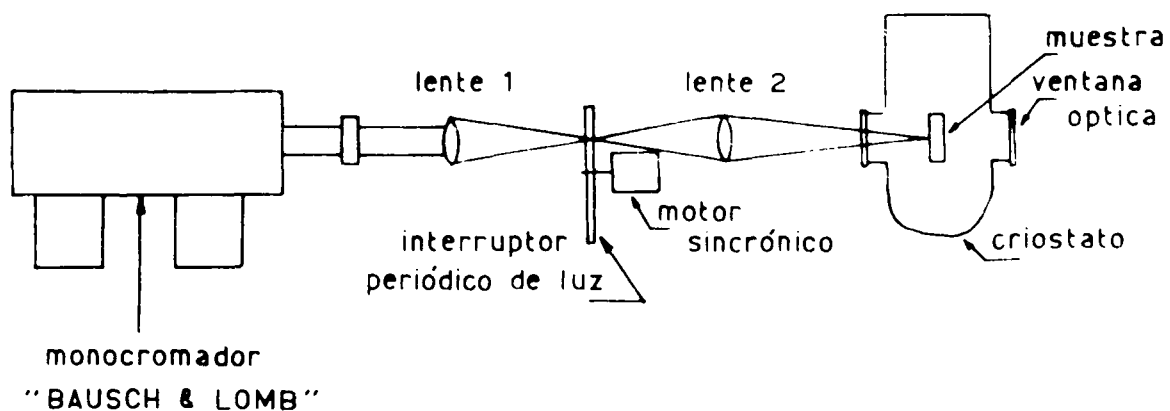
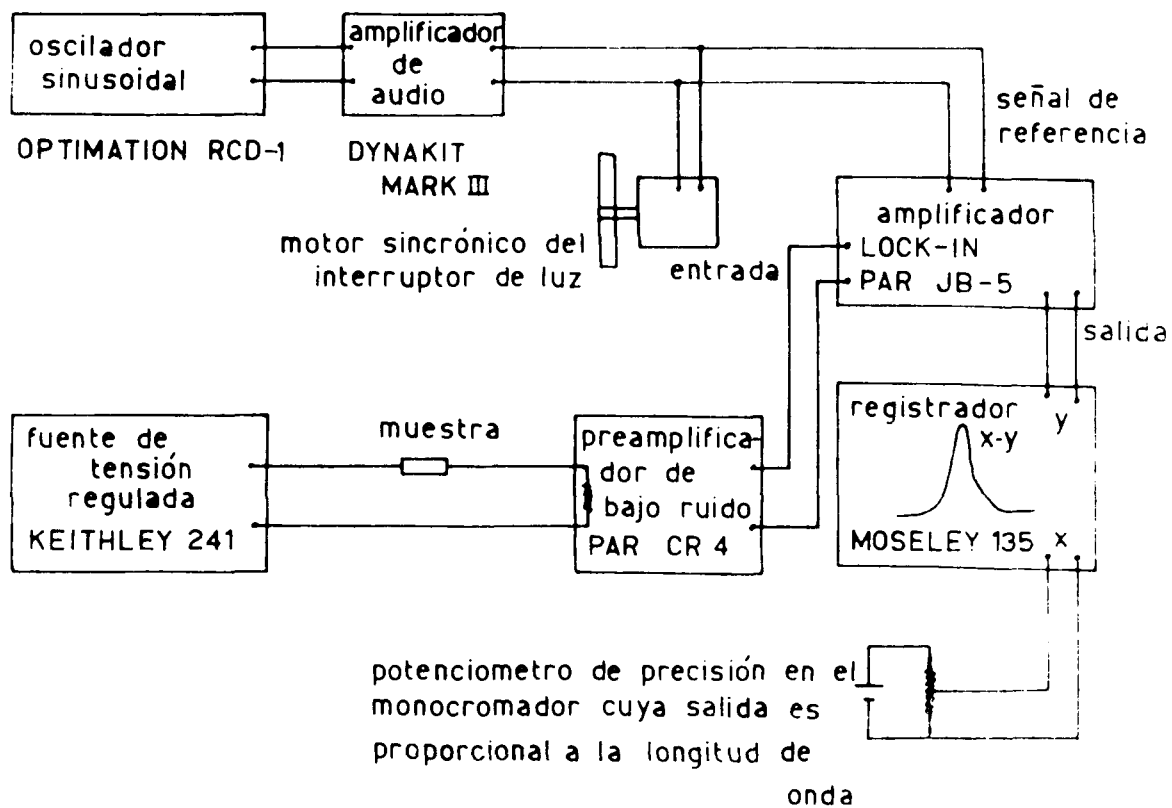


FIG. 8 IV

b) Conexiones eléctricas



Densidad de electrones excitados en función
del tiempo de iluminación

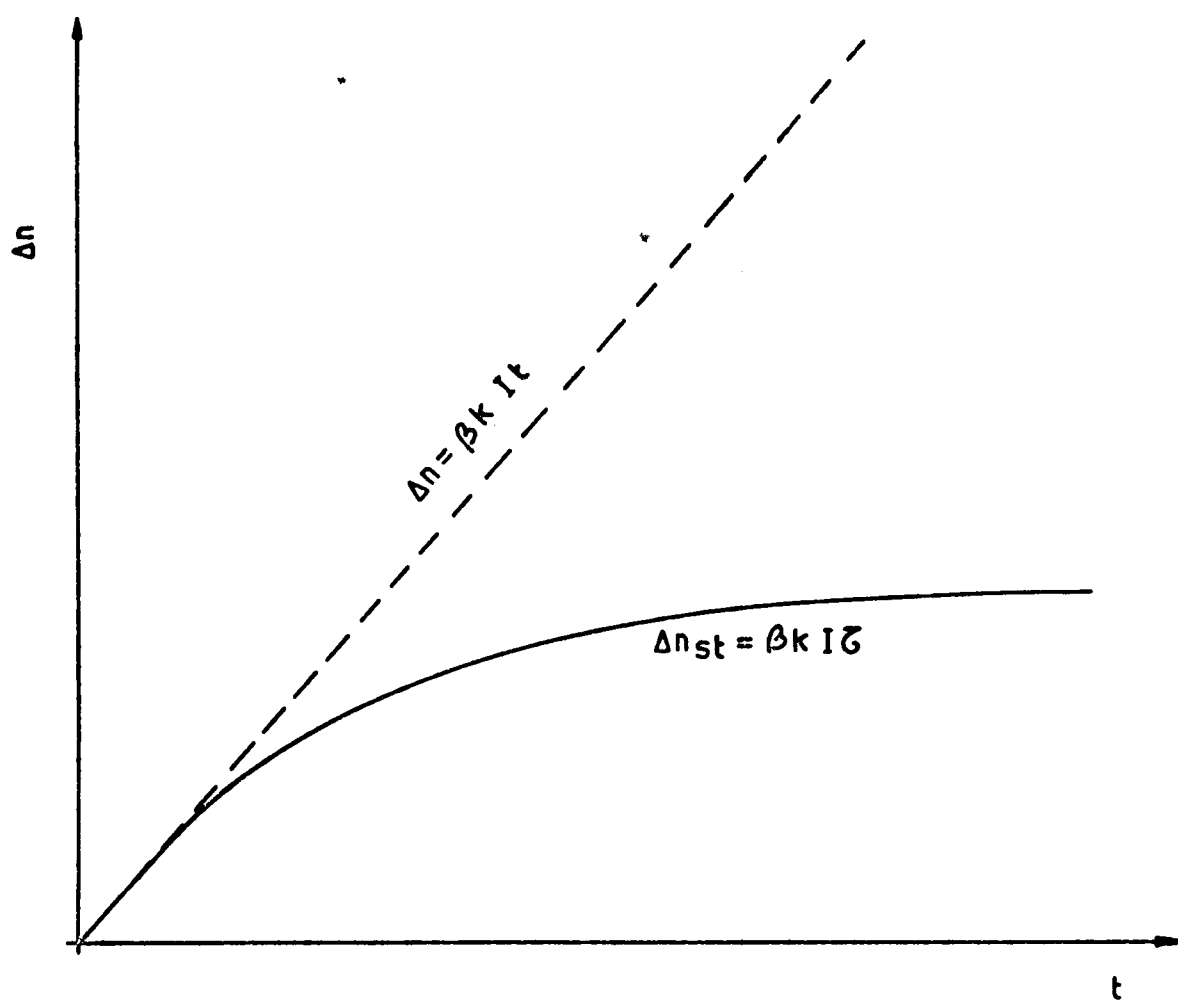
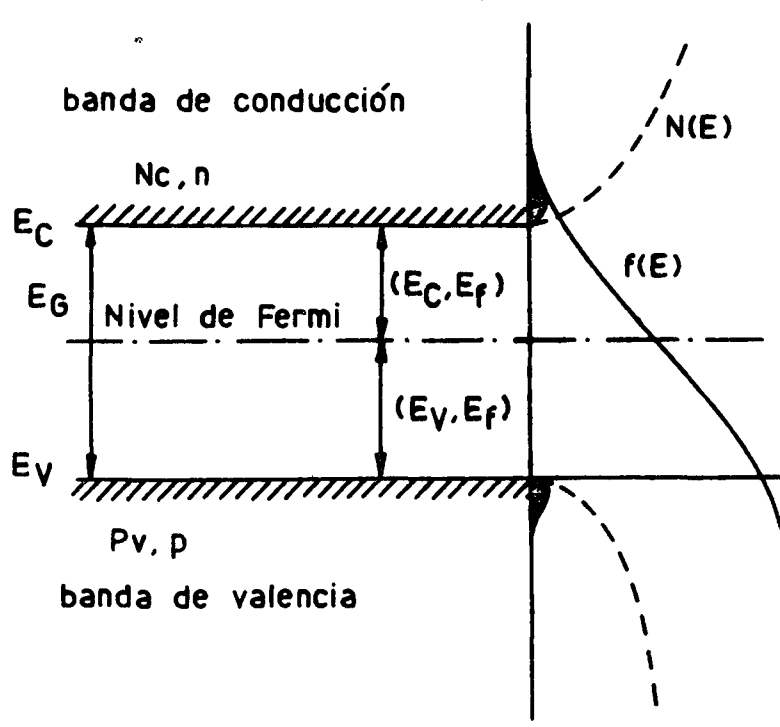


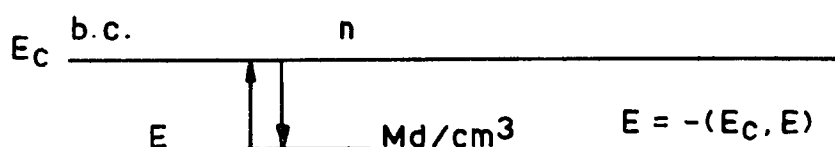
FIGURA 11



Distribución esquemática de portadores en equilibrio térmico en las bandas de conducción y valencia

FIGURA 21

Modelo con una concentración de "donores" Md/cm^3 a una distancia E desde el borde de la banda de conducción



Equilibrio térmico



FIGURA 3 I

El modelo de la figura anterior ahora con excitación externa
banda de valencia $\longrightarrow$ banda de conducción

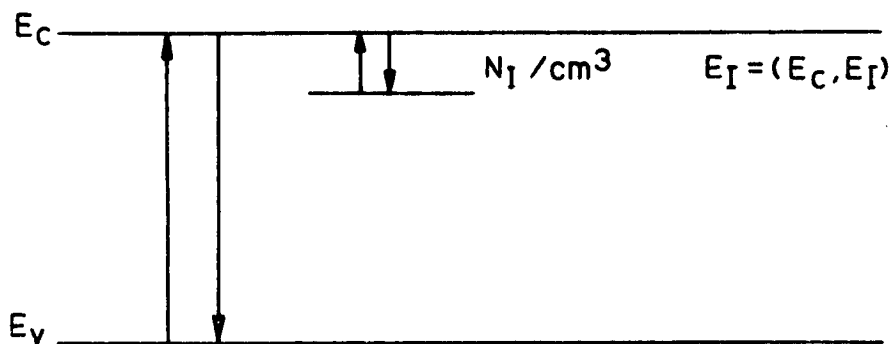


FIGURA 4 I

Niveles de Fermi para el caso de la figura 4 I

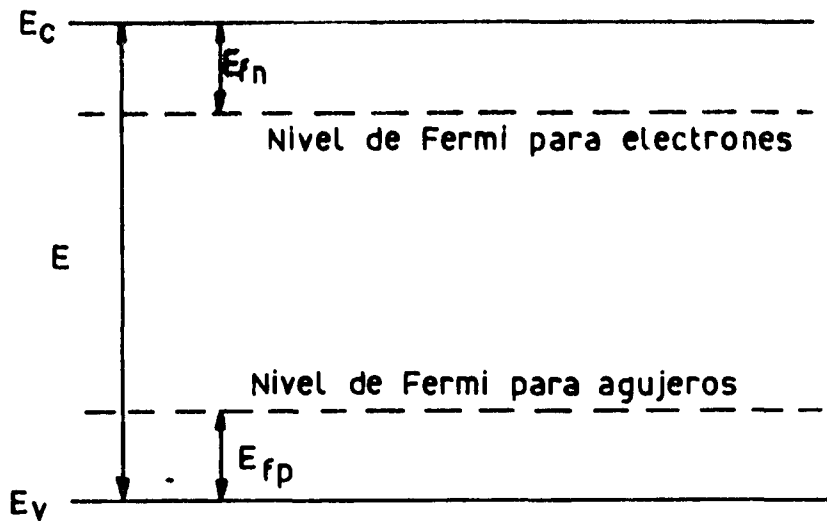


FIGURA 5 I

Trampas y Centros de Recombinación

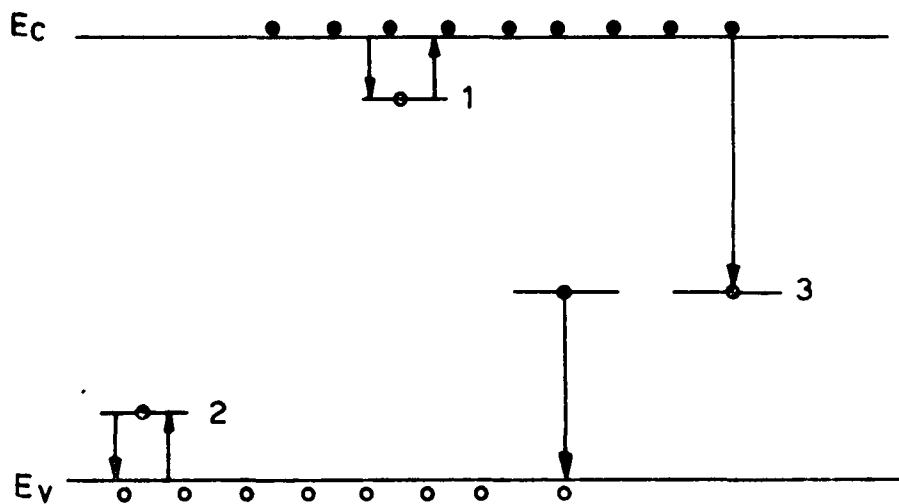


FIGURA 6 I

Relaciones entre los niveles de Fermi y demarcación en un fotoconductor iluminado

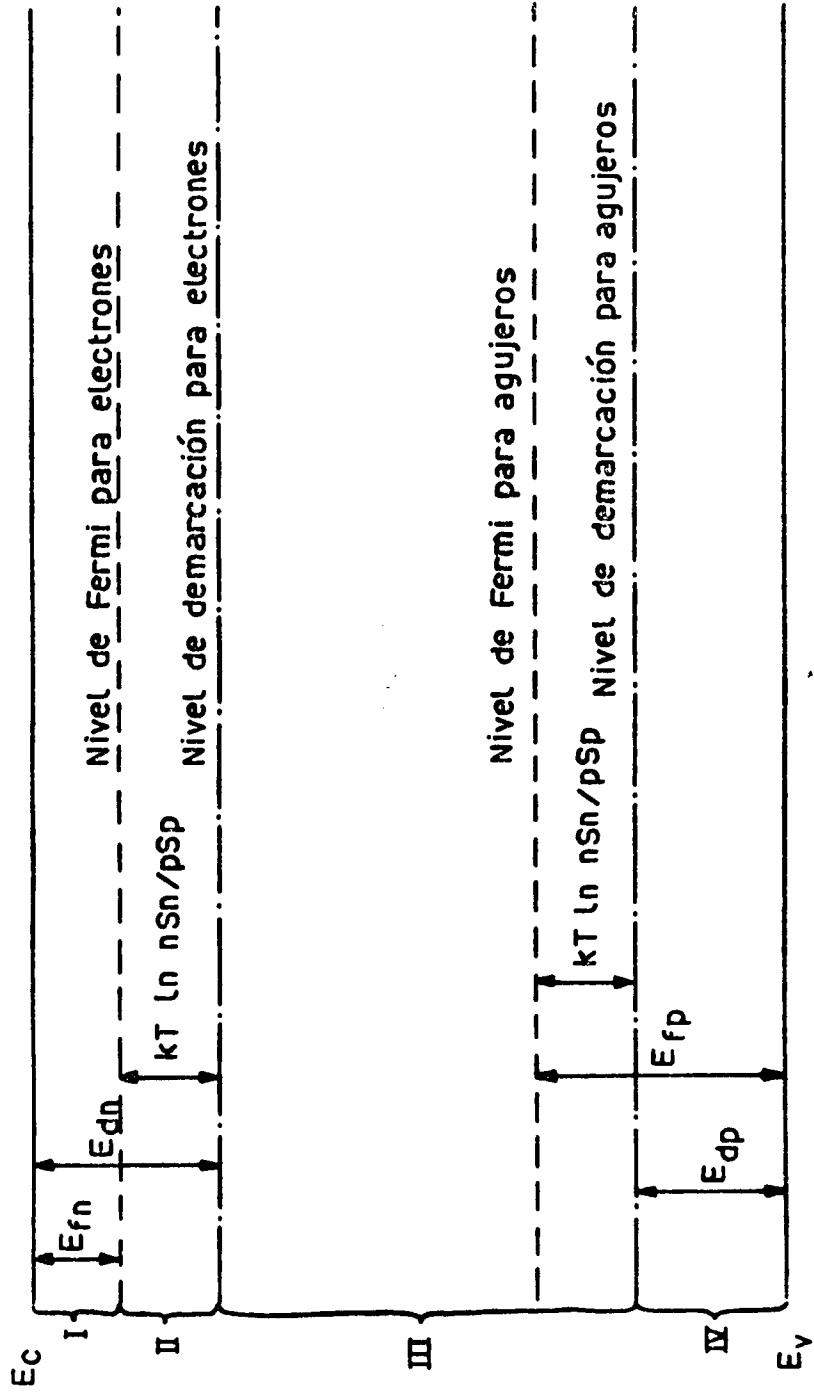


FIGURA 71

Modelo de sensibilización de un fotoconductor mediante
la incorporación de centros de recombinación II

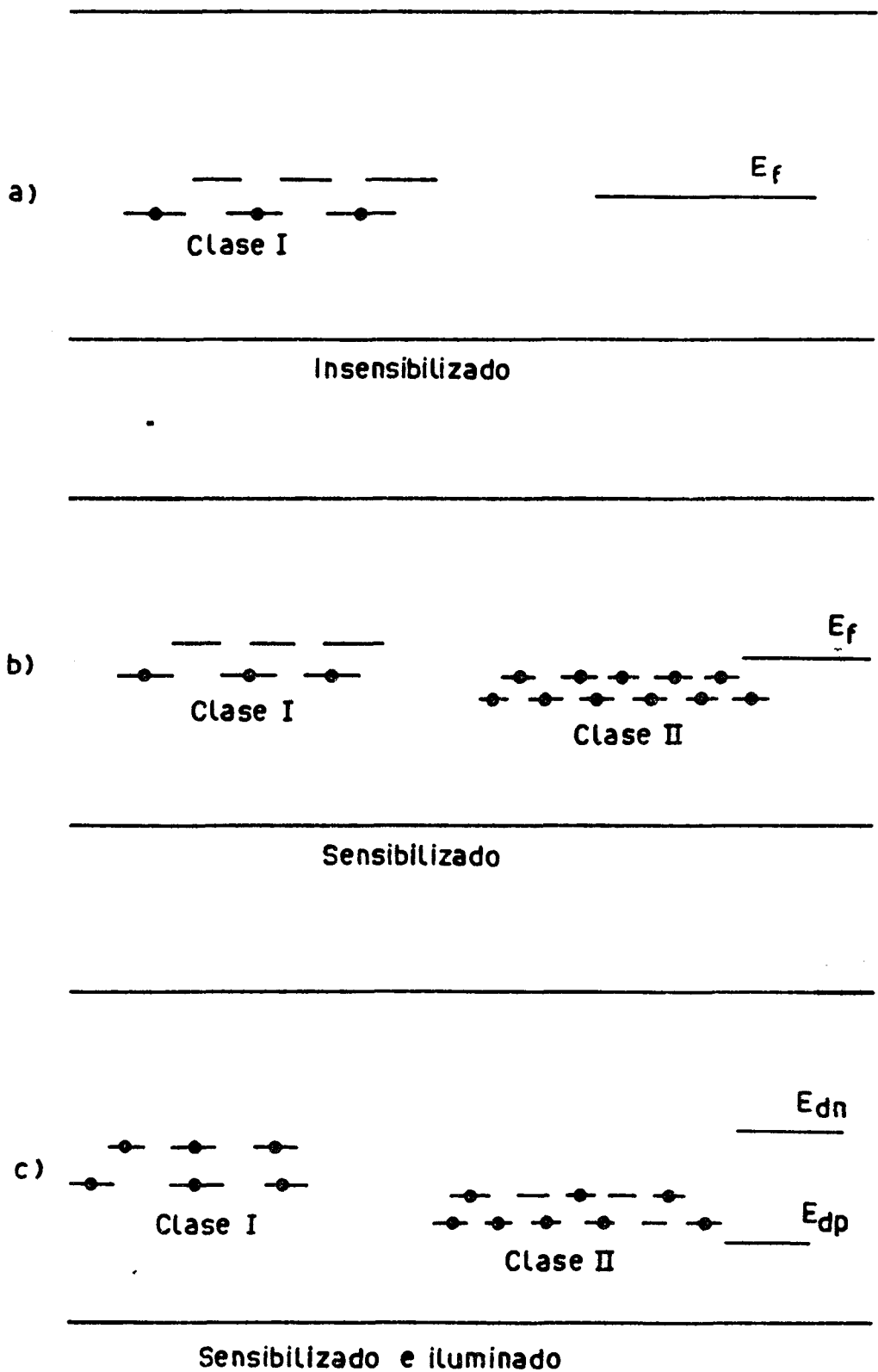
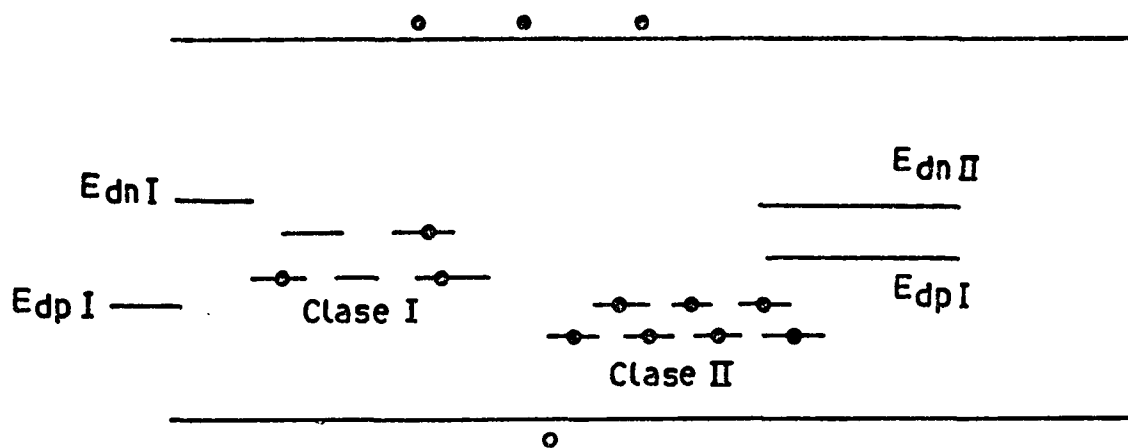
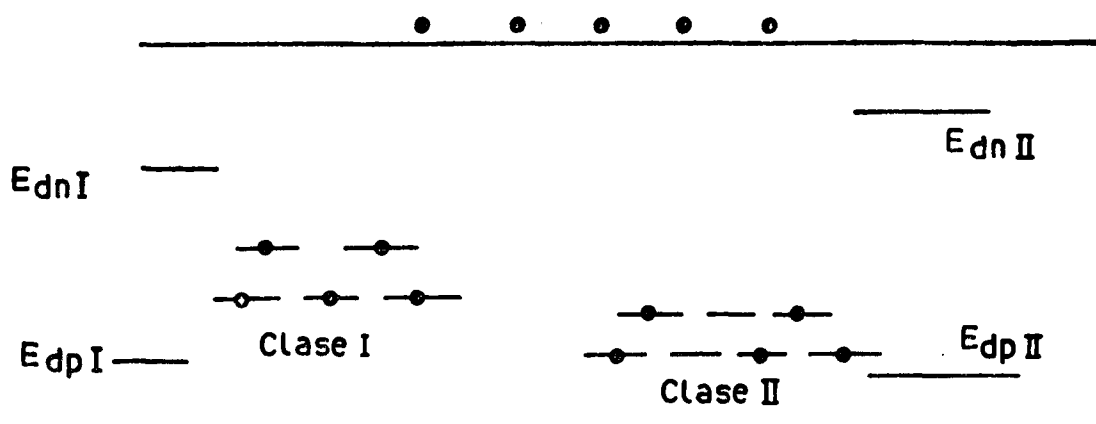


FIGURA 8 I

Modelo esquemático para superlinealidad



a) Bajo nivel de iluminación



b) Mayor iluminación que en a)

FIGURA 9 I