

УДК 621.315.592

ЦЕНТРЫ МЕДЛЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

В. А. Смынтына

В результате отжига, при котором уменьшается концентрация вакансий селена благодаря их диффузии к поверхности, проявляют свое влияние на фотоэлектрические свойства монокристаллических слоев селенида кадмия k -центры медленной рекомбинации. Энергетические уровни k -центров расположены на 0.23—0.25 эВ выше потолка валентной зоны. Природа k -центров определяется присутствием в структуре слоя селенида кадмия собственных дефектов — вакансий кадмия в отличие от r -центров медленной рекомбинации, которые связаны с примесями в полупроводниковом материале.

Известно, что в селениде кадмия могут существовать два типа центров медленной рекомбинации — достаточно полно исследованные r -центры и сравнительно редко встречающиеся k -центры [1, 2]. Природа r -центров определяется главным образом присутствием в структуре селенида кадмия примеси, атомам которой соответствуют энергетические уровни в запрещенной зоне на 0.55—0.7 эВ выше потолка валентной зоны [3].

Наличие k -центров в кристаллах селенида кадмия связывается с собственными дефектами решетки типа вакансий [4] или с образованием комплексного дефекта $V_{Cd}—Cd_i$, который определяет наличие «диффузного уровня» на 0.35 эВ от дна зоны проводимости и уровня, удаленного на 0.26 эВ (k -центр) от потолка валентной зоны [5].

В связи с тем что не были исследованы условия и механизм образования k -центров, а также не изучены происходящие при этом изменения фотоэлектрических свойств, остается недоказанным предположение о том, что k -центры являются собственными дефектами кристаллической решетки селенида кадмия.

В настоящей работе исследованы фотоэлектрические явления, проявляющиеся в процессе образования собственных и примесных дефектов, выполняющих роль центров медленной рекомбинации в кристаллической структуре кристаллов пленок селенида кадмия, полученных конденсацией в вакууме $\sim 1.3 \cdot 10^{-3}$ Па на стеклянные подложки методом газодинамического потока в квазизамкнутом объеме.

Центры быстрой рекомбинации N_s , присутствующие в слоях селенида кадмия непосредственно после напыления, определяют малое время жизни фотовозбужденных электронов и низкую фоточувствительность $K = I_\phi / I_t$ (рис. 1, кривые 1 и 1'). Относительно высокие концентрации заполненных электронами ловушек и заполнивших N_s дырок p_s в области низких интенсивностей света обеспечивают мономолекулярный механизм рекомбинации и линейность люкс-амперной характеристики (рис. 2, кривые 1 и 1'). Неравномерное распределение по энергии концентрации электронных ловушек в области высоких интенсивностей света обусловливает уменьшение времени жизни электронов, более быстрое, чем $L^{-1/2}$ (рис. 2, кривые 1 и 1'). При этом концентрация ловушек, перешедших в класс центров рекомбинации, сопоставима с p_s .

Изменения спектра локальных состояний и их природы в слоях селенида кадмия проводились посредством отжига образцов при 733 К в течение различных промежутков времени на воздухе и под шихтой, состоящей из порошка селенида кадмия и добавок, содержащих медь, хлор, кадмий. Увеличение удель-

ного сопротивления в темноте ρ_t в результате отжига на воздухе и в парах шихты определяется различными механизмами (рис. 1, кривые 1 и 1'). Быстрый рост ρ_t на начальных стадиях отжига на воздухе обусловлен уменьшением концентрации свободных электронов в кристаллитах и увеличением межкристаллических барьеров, которые происходят в результате диффузии кислорода. Атомы кислорода внедряются в объем слоя по границам кристаллитов [6]. Увеличение удельного сопротивления при освещении ρ_{cb} , связанного с ρ_t соотношением $\rho_{cb}^{-1} = \rho_\phi^{-1} + \rho_t^{-1}$ (ρ_ϕ — удельное сопротивление, определяющее величину фототока), обусловлено тем, что ρ_ϕ и ρ_t сопоставимы по величине и ρ_t возрастает быстрее, чем ρ_ϕ уменьшается.

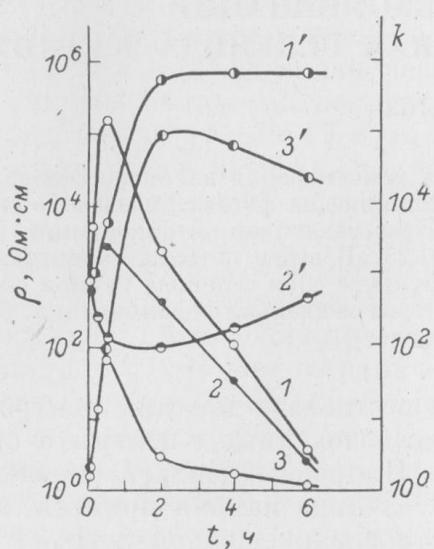


Рис. 1. Зависимость величины удельного сопротивления слоев селенида кадмия в темноте (1, 1') и при освещении (2, 2'), фоточувствительности k (3, 3') от времени отжига на воздухе (1—3) и в шихте (1'—3').

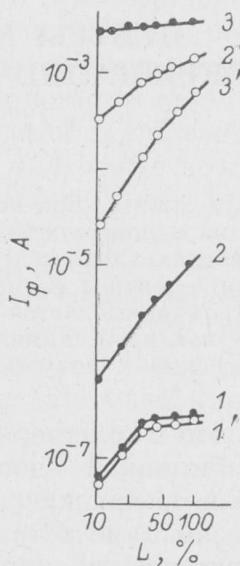


Рис. 2. Люксамперные характеристики слоев селенида кадмия в исходном состоянии (1, 1') и после отжига в течение 1 ч на воздухе (2), под шихтой (2') и 4 ч на воздухе (3) и под шихтой (3').

В области использованных интенсивностей света не проявляется влияние барьеров на протекание фототока, и отжиг не изменяет подвижность фотовозбужденных электронов, но приводит к ликвидации неравномерного распределения в запрещенной зоне концентрации уровней ловушек (рис. 2, кривая 2) и к образованию центров медленной рекомбинации (рис. 3, кривая 1). Это увеличивает время жизни электронов и ведет к уменьшению ρ_ϕ . При этом не изменяется мономолекулярный механизм рекомбинации, а демаркационный уровень для центров медленной рекомбинации уже при наименьших L располагается на расстоянии нескольких kT от их энергетического уровня. С увеличением L происходит очувствление образцов, так как все центры, игравшие ранее роль уровней прилипания для дырок, переходят в класс медленных центров рекомбинации (рис. 2, кривая 2).

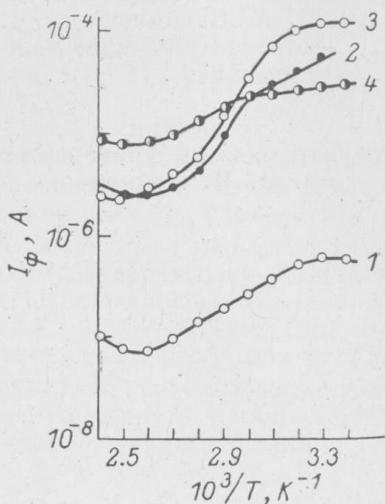
Энергетическое расстояние центров медленной рекомбинации, ответственных за температурное гашение фототока (рис. 3, кривая 1), найденное по методу [7], равно 0.23 ± 0.02 эВ. Образование центров медленной рекомбинации, которые в отсутствие освещения являются акцепторами, так же как и диффузия кислорода, определяет рост ρ_t (рис. 1, кривая 1). Эти два процесса вызывают рост фоточувствительности K слоя на ранних стадиях отжига (рис. 1, кривая 3). Увеличение длительности отжига на воздухе сопровождается активным окислением поверхности кристаллитов селенида кадмия [8]. Шунтирование их объема окисной фазой резко понижает ρ_t , ρ_{cb} и K (рис. 1).

Высокое давление паров шихты препятствует проникновению кислорода к поверхности слоя, и увеличение его ρ_t во время отжига (рис. 1, кривая 1') обусловлено процессами рекристаллизации и легирования кристаллитов. При этом образуются акцепторные центры, проявляющиеся в роли центров медлен-

ной рекомбинации (рис. 2, кривая 2). Энергетическое положение этих уровней, найденных, как и в предыдущем случае, по методу [7], равно 0.25 ± 0.03 эВ от валентной зоны. Увеличение длительности отжига сопровождается сменой механизма рекомбинации от мономолекулярного к биомолекулярному (рис. 2, кривая 2) и появлением второго центра медленной рекомбинации (рис. 3, кривая 3). С помощью метода [9], справедливого в случае бимолекулярной рекомбинации, энергия активации этого центра найдена равной 0.6 ± 0.02 эВ, что соответствует r -центру медленной рекомбинации [1].

Центры медленной рекомбинации, энергия активации которых ($0.23 \div 0.25$ эВ) соответствует k -центраторам, образуются в нелегированных слоях селенида кадмия независимо от условий отжига и, следовательно, являются собственными дефектами кристаллической решетки. Отжиг слоев CdSe, проведенный в инертной среде спектрально чистого азота, также сопровождается образованием k -центраторов. Скорость формирования k -центраторов превышает скорость диффузии меди в кристаллитах селенида кадмия и на начальных стадиях отжига в шихте, особенности фототока определяются концентрацией k -центраторов (рис. 3, кривая 2). Происходящее при последующих отжигах интенсивное образование r -центраторов совместно с формированием k -центраторов влечет за собой более быстрое уменьшение ρ_f по сравнению с ростом ρ_t , что обусловлено увеличением времени

Рис. 3. Температурные зависимости фототока слоев селенида кадмия, измеренные после отжига в шихте в течение 0.5 (1), 1 (2), 4 ч (3) и после 1 ч отжига на воздухе (4). Использованы такие интенсивности света, чтобы температурное гашение фототока наблюдалось в выбранном интервале температур.



жизни электронов (рис. 1, кривые 1' и 2'). При этом резко возрастает фоточувствительность слоя (рис. 1, кривая 3').

После достижения оптимального соотношения между s - и r -центраторами медленной рекомбинации, определяющего максимальное время жизни электронов, дальнейший отжиг уменьшает его за счет увеличения концентрации центров рекомбинации (рис. 1, кривая 2'). При этом уменьшается и фоточувствительность K (рис. 1, кривая 3'). Длительное пребывание слоя при температуре 733 К в парах шихты, как и в атмосфере азота, ликвидирует k -центраторы медленной рекомбинации (рис. 3, кривая 4), и свойства фототока зависят только от r -центраторов. При этом люксамперная характеристика приобретает вид, характерный для мономолекулярного механизма рекомбинации (рис. 2, кривая 3).

Как и ранее [10], ρ_t исходных слоев определяется концентрацией основных доноров — вакансий селена с энергией активации 0.14 эВ. Увеличение ρ_t в результате отжига сопровождалось изменением природы основного донорного состояния. Им становится междоузельный кадмий, уровень которого находится на 0.3 эВ ниже дна зоны проводимости.

Исходные слои селенида кадмия содержат в своей структуре образующийся в процессе конденсации донорно-акцепторный комплекс, включающий в себя вакансию селена, вакансию кадмия и междоузельный кадмий. Влияние на температурную зависимость фототока собственных центров медленной рекомбинации в неотожженных образцах не проявляется благодаря высокому уровню темнового тока. Свое присутствие k -центраторы проявляют лишь в результате отжига, при котором уменьшается концентрация вакансий селена вследствие диффузии их к поверхности кристаллов, которая служит для них стоком. Развивающиеся в дальнейшем процессы самокомпенсации вызывают смешение междоузельных атомов кадмия в узлы кристаллической решетки. При этом уменьшается концентрация как доноров, так и вакансий кадмия. Таким образом, наблюдается связь между влиянием на фототок k -центраторов рекомбинации и изменением донорно-акцепторного комплекса до пары вакансия кадмия — междоузельный

кадмий, а также между уменьшением концентрации центров рекомбинации с энергией активации 0.23—0.25 эВ и вакансий кадмия, которые, очевидно, являются собственными k -центраторами медленной рекомбинации.

Л и т е р а т у р а

- [1] V. E. Lashkarev, M. K. Sheinkman. Phys. St. Sol., 11, 420 (1965).
- [2] R. H. Bube. J. Chem. Phys., 30, 266 (1959).
- [3] R. H. Bube, L. A. Barton. J. Chem. Phys., 29, 128 (1958).
- [4] Г. Л. Беленький, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. ФТП, 2, 540 (1969).
- [5] C. Manfredotti, R. Merry, E. Pere, D. Semina. Phys. St. Sol., 20, 477 (1973).
- [6] В. А. Смынтына, В. В. Сердюк. Электрон. техн., Материалы, 5, 75 (1977).
- [7] И. Бирчак, В. В. Сердюк, А. П. Чебаненко, Г. Г. Чемересюк, В. А. Шлапак. Ст. деп., № ДЭ-5190/77. ЦНИИ «Электроника», М. (1977).
- [8] В. В. Сердюк, В. А. Смынтына. Полупроводн. техн. и микроэлектрон., 22, 5 (1976).
- [9] А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. УФЖ, 18, 291 (1973).
- [10] Ю. А. Вашпанов, В. В. Сердюк, В. А. Смынтына. Тез. докл. на Республ. конф. по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках. Ужгород, 1979. «Наукова думка», Киев (1979).

Одесский
государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступило в Редакцию
11 декабря 1981 г.
Принято к печати
15 декабря 1982 г.