

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.216.2:546.48 221

АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК CdS*Смыттына В. А., Турецкий А. Е., Чемересюк Г. Г.*

Исследовано влияние хемосорбированного кислорода на электрофизические свойства тонких пленок сульфида кадмия, полученных методом электрогидродинамического распыления жидкости. Установлена связь между технологическими условиями изготовления слоев CdS и величиной их адсорбционной чувствительности. Определена природа основных донорных центров, ответственных за хемосорбцию молекулярного и атомарного кислорода.

В отличие от известных приемов препарирования образцов слои CdS были получены новым в полупроводниковой технологии способом — методом электрогидродинамического распыления жидкости (ЭГДРЖ) [1]. Капли рабочей смеси, созданные специальным генератором монодисперсных униполярно заряженных частиц, осаждались в виде аэрозольного «тумана» на нагретую стеклянную подложку.

Существенное отличие данного способа изготовления пленок сульфида кадмия от ранее известных [2] заключается в том, что при его использовании получают слои, более однородные по толщине и электрофизическим свойствам [1]. Предварительные эксперименты показали, что адсорбционные и электрофизические свойства слоев CdS с ростом температуры подложки существенно изменяются. Для установления взаимосвязи между адсорбционной чувствительностью слоя, формой хемосорбции кислорода на его поверхности, с одной стороны, и природой основных доноров, центров адсорбции, — с другой, исследовалось влияние технологических условий на указанные параметры. С этой целью изучены две группы образцов, напыленные на подложку при 730 К (группа 1) и 570 К (группа 2), которые в наибольшей степени проявляли особенности свойств слоев, полученных при высоких и низких температурах подложки.

Экспериментальная часть

После напыления слои охлаждались до комнатной температуры, а затем обезгаживались с помощью прогрева в вакууме ($P \sim 10^{-5}$ Торр) при 450 К в течение 10 мин. Перед началом измерений слои разгерметизировались и выдерживались при комнатной температуре в открытой атмосфере в течение 24 ч. При этом была возможна хемосорбция на их поверхности молекулярного кислорода, обладающего наибольшей электроотрицательностью по сравнению с остальными компонентами воздуха [3]. Образование атомарной формы хемосорбции кислорода было затруднено, так как для диссоциации молекулы O_2 необходима значительная энергия активации.

Нагрев слоя CdS (группа 1) на воздухе со скоростью 3 град/мин до 360–370 К сопровождается экспоненциальным ростом тока с энергией активации 0,41 эВ (рис. 1, кривая 1), которая соответствует донорам, связанным с наличием междоузельных атомов кадмия в структуре сульфида

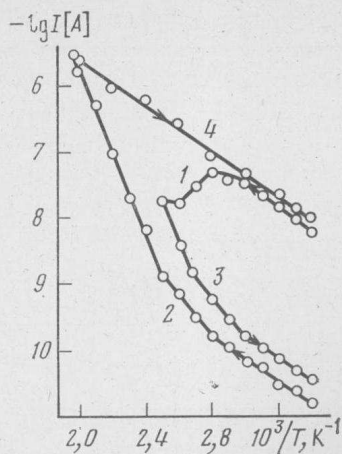


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость темного тока образцов группы 1, измеренная при нагревании (1, 2) и охлаждении (3, 4) в атмосфере воздуха (1, 3) и в вакууме (2, 4)

Рис. 2. Зависимости $I_{адс}$ (1) и $I_{дес}$ (2), а также чувствительности пленок к кислороду β (3) от температуры отжига для образцов группы 1 (а) и группы 2 (б)

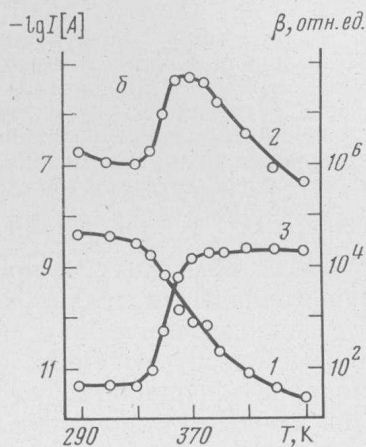
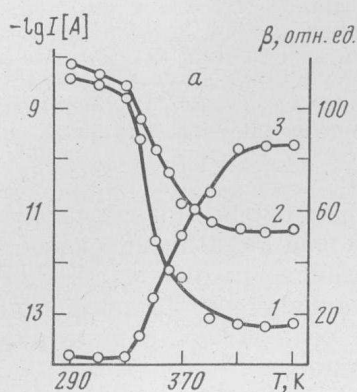


Рис. 2

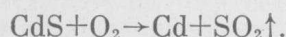
кадмия [4]. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению участка аномального уменьшения тока. При последующем охлаждении образца на его температурной зависимости тока наблюдаются три участка, характеризующиеся энергиями активации 1,1; 0,78 и 0,41 эВ (кривая 3). При комнатной температуре величина тока оказывается уменьшенной на 2–3 порядка по сравнению с исходным значением.

Если образец поместить в вакуум и произвести его нагрев, то на зависимости $I(1/T)$ (рис. 1, кривая 2) проявляются те же участки, что и в случае кривой 3. Нагрев и последующее охлаждение слоя CdS в вакууме ($p \sim 10^{-5}$ Торр) восстанавливают исходное состояние образца (рис. 1, кривая 4), причем электропроводность снова изменяется с энергией активации 0,41 эВ, обусловленной присутствием междуузельных атомов кадмия в структуре сульфида кадмия [4]. Характерный спад тока в области $T > 360$ К и уменьшение на 2–3 порядка величины I появляются лишь при нагревании образца на воздухе, а после последующего прогрева в вакууме его исходное состояние восстанавливается. Указанные особенности зависимости $I(1/T)$ свидетельствуют об адсорбционно-десорбционной природе наблюдаемых явлений.

Слой, напыленные при температуре подложки 730 К, имеют более высокое удельное сопротивление ($\rho = 10^9$ Ом·см), чем слой группы 2 ($\rho = 10^7$ Ом·см). Это связано с тем, что в данном случае, благодаря более высокой температуре конденсации, облегчена миграция компонент на подложке, в результате образуются кристаллиты CdS, содержащие меньшее количество непрореагировавших компонент, играющих роль доноров. Следует также отметить, что при высоких температурах подложки существенный вклад в уменьшение электропроводности образцов вносит кислород,

замещающий в атомарной форме вакансии серы. На температурных зависимостях темнового тока для образцов группы 2 не было обнаружено участка аномального уменьшения тока при повышении температуры, наблюдаемого в случае группы 1 (рис. 1, кривая 1). Однако после нагрева на воздухе, при уменьшении T в большей части исследованного интервала температур ток образцов группы 2 уменьшался с энергией активации 1,1 эВ и при комнатной температуре его величина была на несколько порядков меньше исходного значения. Как и в случае группы 1, последующий прогрев слоев группы 2 в вакууме приводил к восстановлению исходной величины тока.

В исходном состоянии электропроводность слоев CdS группы 2 определяется концентрацией доноров, энергетические уровни которых отстоят от дна зоны проводимости на 0,21 эВ, что характерно для двукратно заряженных вакансий серы V_S^{2-} [5]. Вакансии серы в пленках CdS, полученных методом ЭГДРЖ, образуются вследствие разложения сульфида кадмия в присутствии кислорода с последующим удалением серы из реакционной зоны



Чувствительность β образцов к воздействию кислорода определялась как отношение $I_{\text{дес}}/I_{\text{адс}}$. Для определения β образцы обеих групп подвергались отжигу на воздухе в течение 10 мин при температурах от комнатной до 450 К с интервалом 10 градусов. После каждого отжига на воздухе и охлаждения до комнатной температуры измерялась величина тока $I_{\text{адс}}$. Затем образец помещался в вакуум, где при 450 К производилось его обезгаживание и последующее охлаждение до комнатной температуры, при которой измерялась величина тока $I_{\text{дес}}$.

Поскольку кратковременные отжики даже при максимальной из исследованных температур не вызывают заметных нарушений в структуре CdS [6], то наблюдаемые изменения $I_{\text{адс}}$ и $I_{\text{дес}}$ для образцов (рис. 2) обусловлены взаимодействием образцов с кислородом. С ростом температуры отжига значение β для образцов обеих групп возрастает, а в области высоких температур ее величина стабилизируется (рис. 2, а, б, кривые 3).

Обсуждение результатов

Масс-спектрометрические исследования продуктов термодесорбции с поверхности пленок и монокристаллов CdS [7] и CdSe [8] показывают, что в области до 400 К с их поверхности десорбируется молекулярный кислород, а при $400 \text{ К} < T < 700 \text{ К}$ преобладает десорбция атомов О. В указанных температурных интервалах электропроводность образцов при десорбировании кислорода с их поверхности также растет с энергиями активации 0,7–0,9 эВ ($T < 400 \text{ К}$) и 1,1–1,3 эВ ($400 \text{ К} < T < 700 \text{ К}$). Это указывает на прямую взаимосвязь между наблюдающимися величинами энергии активации температурных зависимостей электропроводности и формами десорбируемого кислорода.

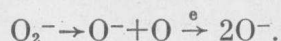
Известно, что для освобождения электрона, захваченного атомом или молекулой кислорода в газообразном состоянии, необходимо затратить энергии соответственно 1,4 и 0,8 эВ [9]. Сопоставляя данные величины с энергиями активации 1,1 и 0,78 эВ (рис. 1, кривая 2) возрастания тока при нагреве слоев CdS в вакууме, следует заключить, что при этом происходит десорбция с их поверхности атомов (1,1 эВ) и молекул (0,78 эВ) кислорода. Приведенные значения являются энергиями, которые необходимо сообщить системе кислород — центр адсорбции, чтобы электрон, участвующий в образовании их связи, был возвращен в зону проводимости полупроводника. Для ухода О или O_2 в нейтральном состоянии с поверхности образца в газовую фазу частице требуется дополнительная энергия. Таким образом, величины 1,1 и 0,78 эВ характеризуют энергии связи в системе кислород — центр адсорбции и их нельзя принимать за энергии активации десорбции О или O_2 .

Как в нашем случае, так и в [10], энергия связи молекулы и атома кислорода с электроном на поверхности полупроводника меньше, чем в случае газообразных O_2^- (0,8 эВ) и O^- (1,4 эВ). Это может быть обусловлено действием на участвующий в связи электрон центра адсорбции и его ближайшего окружения, которое препятствует притяжению электрона хемосорбированным атомом О.

Расхождения в определенных различными авторами [10] значениях энергии связи хемосорбированных O_2 и О являются, очевидно, следствием неупорядоченности поверхности полупроводников. Хемосорбция частиц на неупорядоченной поверхности приводит к появлению в поверхностной запрещенной зоне не дискретного энергетического уровня, а системы распределенных по энергиям уровней [11]. Экспериментальные исследования методом фотоспектроскопии показали, что обусловленная хемосорбированными частицами система поверхностных уровней, как правило, обладает максимумом в распределении по энергиям [12].

Характерно, что для образцов CdS, CdSe, ZnO, отличающихся по химическому составу объема и поверхности, типу кристаллической структуры и природе основных дефектов, максимальные отклонения между обнаруженными энергиями связи хемосорбированной молекулы O_2^- (0,7–0,9 эВ) и атома (1,1–1,4 эВ) лишь незначительно превышают величину возможной ошибки их определения методом термодесорбции [10]. Следовательно, величина электроотрицательности кислорода — основной фактор, определяющий энергию связи хемосорбированных O_2^- и O^- с поверхностью полупроводника.

Нагрев образцов группы 1 на воздухе сопровождается ростом тока в результате освобождения электронов с доноров, максимальная плотность уровней которых расположена в области ниже дна зоны проводимости на 0,41 эВ (рис. 1, кривая 1). В области высоких температур ($T > 390$ К) происходит диссоциация O_2 на атомы по схеме [13]



При этом на поверхности резко увеличивается концентрация центров захвата электронов, и растет их энергетическое расстояние от дна зоны проводимости. Локализация электронов проводимости на образовавшихся центрах захвата вызывает значительное уменьшение тока с ростом температуры (рис. 1, кривая 1). Действительно, полученные при последующем охлаждении на воздухе энергии активации 1,1 и 0,78 эВ температурной зависимости I свидетельствуют о присутствии на поверхности образцов соответственно хемосорбированных атомов и молекул кислорода (рис. 1, кривая 3). Прогревом в вакууме хемосорбированные частицы O_2^- и O^- удаляются с поверхности образцов и восстанавливаются их исходные свойства. Рост концентрации центров захвата электронов и увеличение расстояния от дна зоны проводимости максимума плотности распределения по энергиям этих центров, являющихся хемосорбированными атомами О, образованными в результате диссоциации ранее хемосорбированных молекул O_2 , приводят к росту β с увеличением температуры отжига как в случае образцов группы 1 (рис. 2а, кривая 3), так и в случае группы 2 (рис. 2б, кривая 3).

Основными донорами образцов группы 1 служат междуузельные атомы кадмия (рис. 1, кривая 1), на их поверхности имеются две формы хемосорбции кислорода — атомарная и молекулярная (кривые 2 и 3). Для группы 2 основными донорами служат вакансии серы, а O^- — основная форма хемосорбции кислорода.

В случае TiO_2 , ZnO и CdSe центрами хемосорбции молекулярного кислорода служат избыточные атомы металлического компонента [14], а вакансии халькогена является центром адсорбции для О [15]. Сопоставляя эти данные с результатами исследований пленок CdS, полученных нами методом ЭГДРЖ, можно заключить, что состав поверхности полупроводника определяет основную форму хемосорбции кислорода. Присутствие двух форм хемосорбции кислорода на образцах группы 1 (рис. 1, кривые

2, 3) свидетельствует о том, что на их поверхности, кроме основных доноров — междузельных атомов кадмия, имеются и неосновные доноры — вакансии серы.

Адсорбционная способность образцов группы 2 в ~ 30 раз больше, чем β слоев группы 1 (рис. 2а, кривые 3). Это обусловлено уменьшением не менее, чем в 30 раз концентрации электрически активных поверхностных дефектов с ростом температуры подложки от 570 до 730 К. Уменьшение $I_{\text{адс}}$ с ростом температуры отжига (рис. 2а, б, кривые 1) связано не только с хемосорбцией молекул и атомов кислорода, но и с диффузией последних в объем слоя. Данный вывод следует из того, что при обезгаживании в вакууме не полностью восстанавливается исходное значение $I_{\text{дес}}$, но его величина монотонно убывает с ростом температуры отжига на воздухе (рис. 2а, б, кривые 2).

Кислород, как известно [16], диффундирует в объем полупроводников в виде атомов. Принадлежащий к той же VI группе, что и сера, но имеющий меньший атомный радиус, он будет легко внедряться в объем для CdS, в первую очередь, по вакансиям серы на границах кристаллитов.

Прямые методы исследований состава поверхности твердых тел (ожеспектроскопия, дифракция медленных электронов и т. п.) не всегда дают возможность делать однозначные выводы о механизмах наблюдаемых явлений. Совместный анализ результатов изучения природы основных доноров и основной формы хемосорбции кислорода позволяет устанавливать качественный состав поверхности полупроводников типа CdS и определять относительное изменение природы и концентрации основных электрически активных дефектов на их поверхности под воздействием технологических условий и последующих обработок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Турецкий А. Е., Смынгына В. А., Чемересюк Г. Г. В кн.: II Респ. конф. по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках: Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1982, с. 224.
2. Мартинуцци С., Кабан-Бруги Ф., Жервэ Ж., Мостеван А. В кн.: Солнечная энергетика. М.: Мир, 1979, с. 325; Maa J. S., Huang T. L., Sung M. F. et al. Rev. Sci. Instruments., 1978, v. 49, No. 9, 1359.
3. Гачковский В. Ф., Теренин А. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1936, № 5, с. 805.
4. Niekisch E. A. Z. Phys. Chem., 1961, Bd. 247, H. 192, S. 110.
5. Woods J. J. Electron. and Control., 1958, v. 5, No. 5, p. 417.
6. Шалимова К. В., Андрушко А. Ф. Кристаллография, 1962, т. 7, с. 371.
7. Shubert R., Boer K. W. J. Phys. Chem. Solids, 1971, v. 32, No. 1, p. 77.
8. Быкова Т. Т., Лазнева Э. Ф. Журн. техн. физ., 1979, т. 49, № 4, с. 828.
9. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва химических связей: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 246 с.
10. Legre J. P., Martinuzzi S. Phys. Stat. Sol. (a), 1970, v. 5, No. 4, p. 689; Lagowski J., Balestra C. L., Gatos H. C. Surf. Sci., 1971, v. 27, No. 3, p. 547; Smyntyna V. A. Nuovo Cimento, 1981, v. 63 B, No. 2, p. 642.
11. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1978. 256 с.
12. Balestra C. L., Lagowski J., Gatos H. C. Surf. Sci., 1971, v. 26, № 1, p. 317.
13. Солоницын Ю. П. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, в. 3, с. 433.
14. Фигуровская Е. Н., Волькенштейн Ф. Ф. Докл. АН СССР, 1968, т. 180, с. 408.
15. Смынгына В. А., Сердюк В. В. Электронная техн. Материалы, 1977, в. 5, с. 75.
16. Смынгына В. А., Сердюк В. В. Там же, 1976, в. 6, с. 113.

Одесский государственный университет

Поступила в редакцию
15.III.1983