

УДК 621.315.592

Смынтына В. А., Герасютенко В. А., Корнеева С. А.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК CdSe
В ПРОЦЕССЕ ИХ РОСТА

Исследование взаимосвязи между объемными (σ — удельной электропроводностью) и поверхностными свойствами полупроводниковых пленок типа селенида кадмия позволяет изучать влияние природы основных доноров на электронно-молекулярные процессы на поверхности [1, 2].

При этом полезно применение хемосорбционно-десорбционных циклов с участием кислорода, с помощью которых была установлена корреляция между формой хемосорбции кислорода и основным типом поверхностных электрических активных дефектов. Если основной формой хемосорбции кислорода является O^- , то поверхность кристаллитов обогащена вакансиями селена, в случае преобладания формы O_2^- основными дефектами поверхности являются избыточные атомы кадмия [3, 4]. Вместе с тем не установлены причины изменений свойств поверхности (концентрации и природы основных электрических дефектов), наблюдающихся после образования сплошной пленки полупроводника в процессе дальнейшего роста ее толщины. Известно лишь, что с ростом толщины d может происходить как уменьшение, так и увеличение σ пленки, обусловленное структурными преобразованиями [5], процессами самолегирования [6], размерными эффектами [7, 8], или же в результате обогащения паров одним из компонентов [9]. Увеличение подвижности носителей заряда μ наблюдается при $d \leq \lambda$ (λ — эффективная длина рассеяния носителей поверхностью) и последующая стабилизация ее величины при $d > \lambda$ [10].

По происходящим в процессе роста пленок селенида кадмия изменениям морфологии (просвечивающая и растровая электронная микроскопия ЭМБ-100АК, РЭМ-200), микросостава (микроанализатор «Microscan-MK11A») поверхности, удельной электропроводности в зависимости от толщины и температуры подложки в настоящей работе изучали процесс формирования электронных свойств поверхности пленок селенида кадмия, которые регистрировали измерением адсорбционной чувствительности β . Этот параметр у пленок селенида кадмия, полученных методом напыления в открытом вакуумном объеме на горячую стеклянную подложку ($T_{\text{п}} = 420\text{--}570\text{ K}$, $T_{\text{и}} = 920\text{ K}$), определяли как отношение

$$\beta = (\sigma_{\text{в}} - \sigma_{\text{O}_2}) / \sigma_{\text{O}_2},$$

$\sigma_{\text{в}}$ — удельная электропроводность образца при комнатной температуре непосредственно после напыления в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па, σ_{O_2} — удельная электропроводность, измеренная при той же температуре в атмосфере газовой смеси очищенных O_2 ($(20 \pm 0,1)$ об.%) и N_2 ($(80 \pm 0,1)$ об.%) при давлении 10^5 Па.

Во всем диапазоне толщин (до $d \approx 3,3$ мкм) основными донорами в пленках селенида кадмия были уровни, энергетическое расстояние которых от дна зоны проводимости, определенное по зависимостям $\ln \sigma(1/T)$, было 0,3 эВ. Эта энергия активации соответствует центрам, связанным с межузельными атомами кадмия [11]. У всех исследованных образцов O_2^- являлся основной формой хемосорбции кислорода, что обнаруживали по энергиям активации 0,75–0,8 эВ, температурной зависимости удельного сопротивления, измеренной в вакууме, во время термодесорбционного цикла. Известно, что поверхностное состояние, созданное хемосорбированной

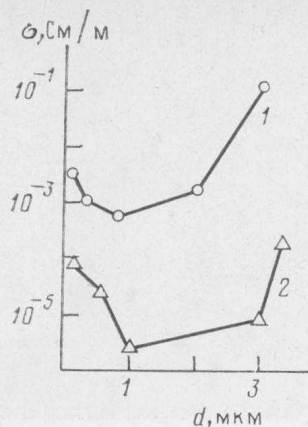


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности σ пленок CdSe от их толщины (1 — $T_n = 570$ K; 2 — $T_n = 420$ K)

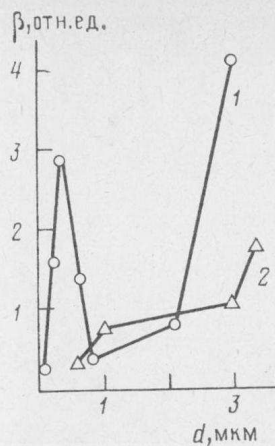


Рис. 2. Зависимости адсорбционной чувствительности β пленок CdSe от их толщины (1 — $T_n = 570$ K; 2 — $T_n = 420$ K)

молекулой кислорода на поверхности полупроводников A^{II} и B^{VI} , располагается на 0,69–0,85 эВ от дна зоны проводимости [1–3].

При температуре подложки $T_n = 570$ K с увеличением d до 0,8 мкм σ уменьшается на порядок величины (рис. 1). Здесь и в [8–10] в указанной области толщин μ значительно увеличивается в результате уменьшения рассеяния электронов поверхностью. Отсюда следует, что наблюдаемое уменьшение σ обусловлено уменьшением концентрации электронов в результате уменьшения концентрации основных доноров. Уменьшение концентрации Cd_i может происходить за счет диффузии этих атомов из объема на поверхность кристаллитов. Если они концентрируются на межкристаллитных границах, то должно происходить уменьшение высоты межкристаллитных потенциальных барьеров и, как следствие, увеличение σ . При вытеснении атомов Cd_i на поверхность кристаллитов селенида кадмия, контактирующую с атмосферой, следует ожидать увеличения адсорбционной чувствительности пленок, так как основные доноры в этом случае выступают и как центры адсорбции O_2 . Действительно, β растет (рис. 2, 1) при увеличении d до 0,33 мкм. По мере диффузионного обеднения объема основными донорами концентрация Cd_i на поверхности кристаллитов увеличивается, что может стимулировать объединение отдельных атомов в микрокластеры, а затем формирование микрокластеров (как это имеет место в случае легирования пленок селенида кадмия индием [12]). При $d > 0,33$ мкм на поверхности пленок на электронно-микроскопических снимках видны каплевидные (0,1 мкм) образования (рис. 3, а), размеры которых возрастают (1 мкм) по мере увеличения d (рис. 3, б). В области $d > 0,8$ мкм микроанализ состава поверхности указал на наличие частиц чистого кадмия размерами до 1 мкм (рис. 4).

Образование из атомов Cd_i кластеров на поверхности пленок должно приводить к уменьшению концентрации центров адсорбции и, следовательно, уменьшению β , что экспериментально обнаружено (рис. 2, 1).

Поскольку при $d > 0,8$ –1 мкм μ в большинстве случаев [8–10] не зависит от толщины, то наблюдаемое увеличение σ в этой области толщин (рис. 1, 1) может быть обусловлено лишь обогащением структуры кристаллитов основными донорами, которыми по-прежнему является Cd_i .

Накопление избыточного кадмия на поверхности растущих пленок ($d < 0,33$ мкм) приводит к изменению условий конденсации поступающих на подложку компонентов пара (Cd , Se_2 , Se_4) в сторону преимущественной конденсации атомов кадмия. Увеличение σ с ростом $d > 0,8$ мкм (рис. 1, 1) свидетельствует о том, что каждый последующий конденсирующийся слой имеет концентрацию доноров большую, чем предыдущий. В связи с этим должно происходить увеличение β (рис. 2, 1) по двум причинам. С ростом толщины $d > 0,8$ мкм изменяется поперечное сечение основного канала то-

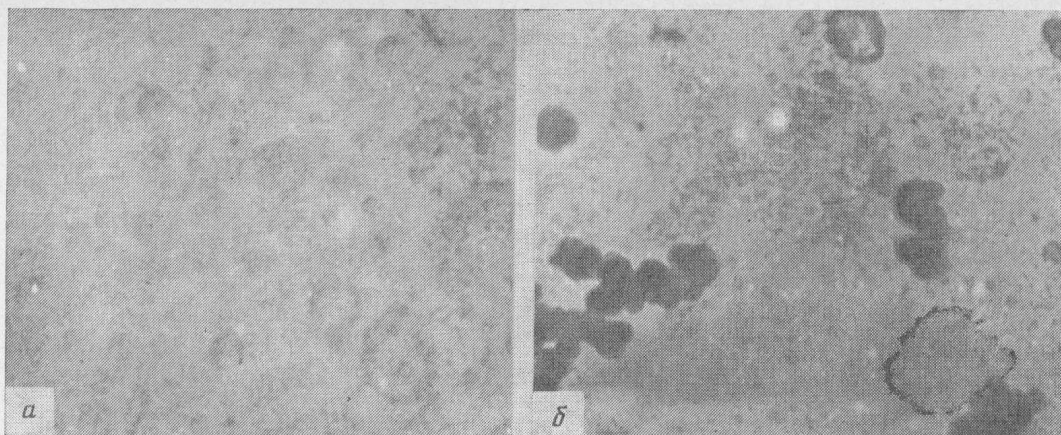


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности пленок CdSe; $\times 50\,000$ (а — $d=0,33$ мкм, б — $d=0,8$ мкм)

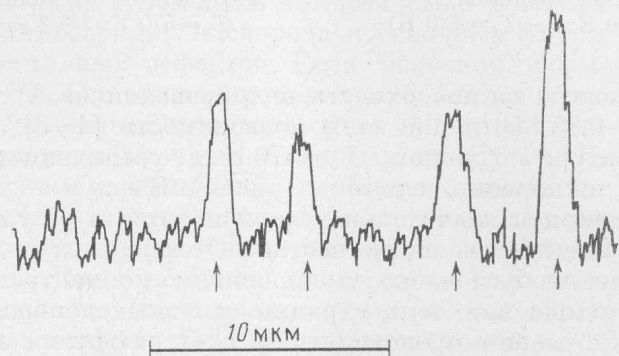


Рис. 4. Диаграмма распределения плотности кадмия между электродами образца

копереноса, локализующегося во все более узкой поверхностной области. Кроме того, в результате самолегирования пленки атомами Cd, увеличивается их концентрация и на поверхности, т. е. растет концентрация центров адсорбции.

Если рассмотренный механизм обогащения поверхности кадмием имеет место, то при уменьшении T_n должно происходить замедление описанных процессов. Действительно, при $T_n=420$ К σ уменьшается до $d \approx 1$ мкм (рис. 1, 2), и лишь при $d > 3$ мкм на электронно-микроскопических снимках наблюдаются кластеры кадмия.

Авторы благодарят Римашевского А. А. за приготовление образцов.

ВЫВОДЫ

Происходящие во время роста пленок CdSe процессы самолегирования атомами кадмия, а затем выделения избыточных атомов кадмия на поверхности пленки и последующего образования их микро- и макрокластеров обуславливают немонотонную зависимость электропроводности и адсорбционной чувствительности от толщины исследуемых образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смынгына В. А. Свойства реальной поверхности пленок селенида кадмия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 9. С. 1479.
2. Смынгына В. А. Донорно-акцепторные комплексы в тонких слоях селенида кадмия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 12. С. 1977.
3. Smyntyna V. A. The chemisorption forms and the centre nature of oxygen chemisorption on the CdSe thin films surface // IL Nuovo Cimento. 1981. V. 63B. № 2. P. 662.
4. Смынгына В. А. Кинетика электронно-молекулярных процессов на поверхности полупроводниковых пленок // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 9. С. 54.

5. Вергунас Ф. М., Седунов Б. И., Абдиев С. А. Кристаллографическая анизотропия электрических свойств пленок CdS // Физика и техника полупроводников. 1967. Т. 1. № 2. С. 272.
6. Смынгына В. А., Сердюк В. В. Изменение электропроводности пленок селенида кадмия в процессе осаждения их на подложку // Полупроводниковые пленки и слоистые структуры. Киев: Наук. думка, 1977.
7. Aleksandrov L. N. Transition regions in epitaxially grown semiconductor films and devices // Thin solid Films. 1978. V. 50. № 1. P. 13.
8. Александров Л. Н. Переходные области эпитаксиальных полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1978.
9. Wilson J. I., Woods J. J. Electrical properties of evaporated CdSe films // J. Phys. and Chem. Solids. 1973. V. 34. № 1. P. 171.
10. Богомолов Н. С., Ежовский Ю. К., Калинин И. П. Поверхностное рассеяние носителей тока в эпитаксиальных слоях // Изв. вузов. Физика. 1976. № 5. С. 123.
11. Янушкевичюс З. Р. Электрические и фотоэлектрические свойства дефектов в высокоомных кристаллах селенида кадмия. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Вильнюс: Изд-во Вильнюс. ун-та, 1974.
12. Вашипанов Ю. А., Смынгына В. А., Сердюк В. В. Свойства реальной поверхности тонких пленок селенида кадмия, легированных атомами индия и селена // Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 1. С. 93.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
28.I.1986