

УДК 537.311.33:546.21

Смынтына В. А.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ТОНКИХ СЛОЯХ
СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

На свойства поверхности и объема полупроводников влияют дефекты донорного и акцепторного типа и соотношение их концентраций [1]. В пленках селенида кадмия основными донорами в большинстве случаев являются вакансии селена или междоузельные атомы кадмия, энергетические уровни которых отстоят от дна зоны проводимости соответственно на 0,14 и 0,3 эВ [2, 3]. Вакансии селена служат центрами хемосорбции атомарного кислорода, а молекулы O_2 хемосорбируются главным образом на избыточных атомах кадмия. При этом энергия активации десорбции атома кислорода составляет 1,2 эВ, а для десорбции O_2 необходима энергия активации 0,75 эВ [4]. Таким образом, по характеристикам хемосорбции кислорода (O_2^- или O^-) можно определить, чем обогащена поверхность кристаллита — вакансиями селена или междоузельными атомами кадмия. Поскольку природа дефектов поверхности будет влиять на адсорбционную чувствительность $\beta = (I_0 - I_a)/I_a$ (I_0 — ток, протекающий через полупроводник до хемосорбции газа на его поверхности, I_a — установившееся значение тока после завершения хемосорбции), удельное сопротивление слоя в равновесных условиях ρ_T и при фотовозбуждении ρ_F , фоточувствительность $\alpha = \rho_T/\rho_F$, то совместные исследования этих параметров могут дать качественную информацию о природе донорных и акцепторных дефектов и взаимосвязи между изменениями их концентраций.

Исследовали пленки селенида кадмия толщиной $(0,6 \pm 0,1)$ мкм с индиевыми контактами щелевого типа. Величину I_0 свеженанпыленного в вакууме образца измеряли после изготовления и нагреваний его до 200°C . В случае отожженных образцов I_0 измеряли после обезгаживания их в вакууме при 250°C и охлаждения до 200°C . При этой же температуре измеряли величину I_a . В [4] показано, что при рассматриваемой температуре междоузельные барьеры заметно не влияют на движение электронов.

Свеженанпыленные слои селенида кадмия, полученные в одном технологическом цикле, имеющие величину $\rho_{св} = (3-4) \cdot 10^3$ Ом·м, разделяли на две группы — с $\beta_{св} < 50$ (группа I) и с $\beta_{св} > 100$ (группа II): образцы отличались по природе основных доноров (вакансия селена — группа I, междоузельный кадмий — группа II) и по основной форме хемосорбции кислорода (O^- — группа I, O_2^- — группа II). Эти данные согласуются с тем, что основные доноры являются одновременно центрами адсорбции кислорода и определяют основную форму его хемосорбции [4].

Для уменьшения влияния предыстории образца на результаты эксперимента исследовали изменения относительных величин $\rho' = \rho_{от}/\rho_{св}$ и $\beta' = \beta_{от}/\beta_{св}$ отдельно у образцов групп I и II ($\rho_{от}$, $\beta_{от}$ — параметры отожженного образца, $\rho_{св}$, $\beta_{св}$ — свеженанпыленного).

Исследования, проведенные с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2, показали, что как свеженанпыленные, так и отожженные слои группы II состоят из гексагонального поликристаллического селенида кадмия. Однако после отжига при 300°C появляется оксидная фаза CdO , количество которой растет при повышении температуры отжига $t_{от}$.

Если увеличение ρ' образцов группы II с ростом $t_{от}$ (рис. 1) обусловлено уменьшением общего количества избыточных атомов кадмия в кристаллитах селенида кадмия, то изменение β' связано с уменьшением концентрации этих атомов на поверхности. Поскольку при условиях экспе-

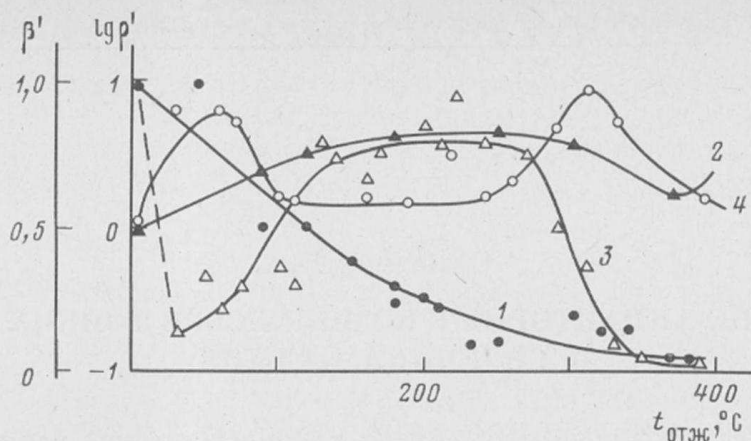


Рис. 1. Зависимости β' (1, 3) и ρ' (2, 4) образцов группы I (3, 4) и II (1, 2) от температуры отжига на воздухе

римента атомы кадмия не могут удаляться из слоя, то, принимая во внимание результаты дифрактометрических исследований, следует заключить, что эти атомы при повышении $t_{от}$ до 300°C диффундируют из объема кристаллитов на их поверхность, где, взаимодействуя с кислородом, теряют свою активность как доноры и как центры адсорбции. При $t_{от} > 300^\circ\text{C}$ слои селенида кадмия окисляются с образованием CdO , который, покрывая поверхность кристаллитов, уменьшает число центров адсорбции, а следовательно, и β' и понижает ρ' (рис. 1, кривые 1, 2).

Энергия активации диффузии атомов Cd, определенная по изменению сопротивления [5, 6], равна 0,11 эВ (рис. 2, кривая 1).

После отжига образцов группы I при 50°C одновременно произошли увеличение ρ' (рис. 1, кривая 4) и α (рис. 3, кривая 1) и уменьшение β' (рис. 1, кривая 3) в 10 раз, что обусловлено уменьшением концентрации основных доноров (вакансий селена) как в объеме кристаллитов, так и на их поверхности. Повышение $t_{от}$ от 50 до 160°C уменьшает ρ' не более чем на порядок его величины и увеличивает подвижность носителей заряда в 1,5–2 раза. Поэтому спад α более чем в 100 раз (рис. 3, кривая 1) нельзя объяснить лишь изменением ρ ; он связан с уменьшением концентрации центров медленной рекомбинации (следовательно, и с уменьшением времени жизни фотовозбужденных электронов τ_n), энергетическое расстояние которых от потолка валентной зоны, определенное по методу [7], равно 0,26 эВ. Эта энергия соответствует k -центрам медленной рекомбинации, которыми в кристаллитах селенида кадмия могут быть вакансии кадмия [8]. В отожженных при $t_{от} > 160^\circ\text{C}$ слоях селенида кадмия k -центры не обнаружены.

Таким образом, свойства свеженанесенных слоев селенида кадмия группы I определяют вакансии селена и кадмия. Вакансии кадмия образуются во время роста слоев, очевидно, в процессе самокомпенсации за счет смещения атомов кадмия из узлов решетки в междоузлия. Междоузельные атомы кадмия в слоях группы I неосновные доноры.

Во время прогрева при 50°C вакансии селена из приповерхностной области движутся на поверхность кристаллитов, где их накопление приводит к исчезновению последней плоскости из атомов селена. При этом резко уменьшается число адсорбционных центров, о чем свидетельствует уменьшение β' (рис. 1, кривая 3), и количество доноров, не компенсированных акцепторами. При $t_{от} > 50^\circ\text{C}$ повышается скорость движения вакансий селена из объема на поверхность, растет число восстановленных центров адсорбции и увеличивается β' . Поскольку зависимость β от $t_{от}$ определяется изменением ρ , следует ожидать, что эта зависимость будет иметь экспоненциальный вид, если она обусловлена диффузией вакансий селена. Действительно, наклон низкотемпературного участка кривой 3 на рис. 1 соответствует энергии активации 0,2 эВ (рис. 2, кривая 2), которая может характеризовать диффузию вакансий селена в кристаллитах селенида кадмия.

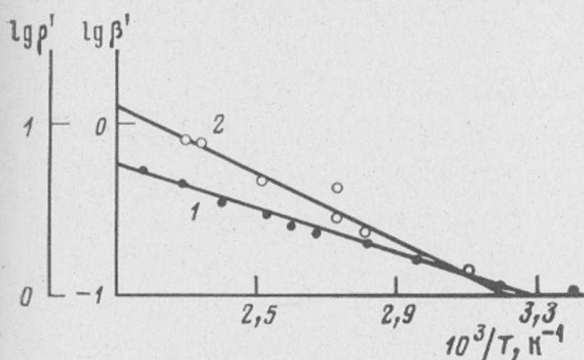


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости ρ' образцов группы II (1) и β' образцов группы I (2)

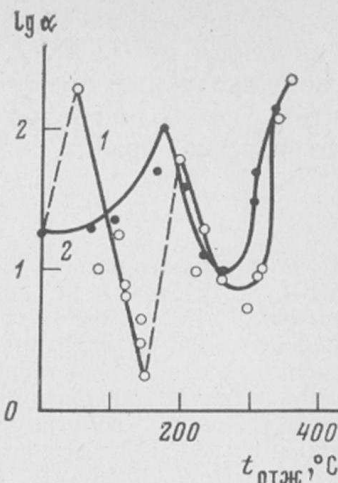


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры отжига на фоточувствительность α образцов групп I (1) и II (2) при комнатной температуре

В области $t_{от} > 100^\circ\text{C}$ для сохранения стабильности уровня компенсации одновременно с вакансией селена исчезает и вакансия кадмия. Уровень концентрации вакансий кадмия уменьшается в результате заполнения их атомами кадмия, находившимися ранее в междоузлиях. Особенно четко эффект одновременного исчезновения вакансий кадмия и вакансий селена проявляется в области $100-300^\circ\text{C}$, где скорости вытекания вакансий селена через поверхность кристаллитов и их поступления на поверхность равны. При этом концентрации центров адсорбции, а следовательно, и β' остаются постоянными: $\beta' = 0,75-0,8$ (рис. 1, кривая 3). Однако несмотря на то что общая концентрация доноров уменьшается, ρ' не изменяется (рис. 1, кривая 4). Этот факт заставляет считать, что при отжиге уменьшается концентрация скомпенсированных донорно-акцепторных пар (вакансия селена — вакансия кадмия), что согласуется с описанными выше изменениями α и τ_n .

При $t_{от} > 300^\circ\text{C}$ процесс обеднения объема кристаллита вакансиями селена и кадмия тормозится окислительными реакциями на поверхности, которые влияют на β' и ρ' слоев группы I так же, как и в случае слоев группы II (рис. 1, кривые 1-4).

Анализ дифрактограмм свеженапыленных образцов группы I показал, что структура их кристаллитов соответствует гексагональной модификации с примесью кубической фазы. При $t_{от} > 160^\circ\text{C}$ переход кубической фазы в гексагональную стимулирует скачкообразное увеличение α (рис. 3, кривая 1). У слоев группы I, представляющих собой однофазный гексагональный селенид кадмия, в области $t_{от} = 160-300^\circ\text{C}$ α изменяется по тому же закону, что и у слоев группы II (рис. 3, кривые 1, 2), т. е. у обеих групп спад α связан с уменьшением концентрации k -центров медленной рекомбинации — вакансий кадмия. На основании этих данных следует дополнить описанный выше механизм изменения β' у образцов группы II. Уменьшение β' с ростом $t_{от}$ обусловлено не только образованием химической связи с междоузельными атомами кадмия адсорбированных на поверхности молекул кислорода, но и уменьшением концентрации последних в объеме кристаллитов за счет перехода их в узлы решетки.

ВЫВОДЫ

В слоях селенида кадмия гексагональной модификации наряду с донорно-акцепторными парами вакансия селена — вакансия кадмия содержатся избыточные междоузельные атомы кадмия. В образцах с примесью кубической фазы кроме донорно-акцепторных пар имеется избыток ва-

кансий селена. Таким образом, свойства образцов обоих типов определяются сложным комплексом дефектов вакансии кадмия — вакансии селена — междоузельный кадмий и соотношением между концентрациями этих дефектов. В свою очередь это соотношение зависит от типа кристаллической структуры образца.

Литература

1. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Bube R. H., Barton L. A. Some aspects of photoconductivity in cadmium selenide crystals.— J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 128.
3. Янушкевичюс З.-Р. Электрические и фотоэлектрические свойства дефектов в высокоомных кристаллах селенида кадмия: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Вильнюс: Вильнюсск. гос. ун-т, 1974.
4. Смытына В. А. Свойства реальной поверхности тонких пленок селенида кадмия.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1982, т. 18, № 9, с. 1479.
5. Смытына В. А., Сердюк В. В. Диффузия кислорода в тонкие слои селенида кадмия.— Электрон. техника. Науч.-техн. сб. Материалы, 1976, № 6, с. 113.
6. Залюбинская Л. Н., Вакарова И. С., Тартаковская И. А. Диффузия меди в тонкие слои CdS.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974, т. 10, № 6, с. 965.
7. Любченко А. В., Шейнман М. К. Температурное гашение фототока и фотолюминесценции в широкозонных полупроводниках.— Укр. физ. ж., 1973, т. 18, № 2, с. 291.
8. Ващенко Ю. А., Сердюк В. В., Смытына В. А. О природе k -центров медленной рекомбинации в неоднородных тонких слоях селенида кадмия.— Тез. Республ. конф. «Фотоэлектрические явления в полупроводниках». Ужгород, 1979.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
17.VI.1982