

ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ КАМЕРЕ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И АДсорбЦИОННУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К КИСЛОРОДУ ТОНКИХ СЛОЕВ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Ю. А. Вахпанов, В. А. Смытына

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Рост давления кислорода в технологической камере при конденсации полупроводниковых пленок селенида кадмия приводит к увеличению проводимости образцов на 8 порядков величины, изменению кристаллической структуры материала и появлению кластеров кадмия на их поверхности. Чувствительность к кислороду имеет максимальное значение при давлениях порядка 0,1 Па. Обсуждается физический механизм изменения электронных свойств и адсорбционной чувствительности к кислороду полученных слоев.

Присутствие кислорода в технологической камере, как наиболее активного компонента атмосферы, является фактором, позволяющим изменять электрофизические свойства полупроводниковых пленок группы A_2B_6 непосредственно при их изготовлении [1]. Известно, что пленки селенида кадмия обладают высокой чувствительностью к адсорбции кислорода [2], исследование физического механизма которой важно для понимания процессов адсорбции и десорбции на поверхности твердых тел. Внедрение кислорода в решетку материала на стадии изготовления слоев интересно изучить с точки зрения возможной стабилизации параметров чувствительных элементов на основе селенида кадмия при взаимодействии их с кислородом. Получение экспериментальных данных о влиянии парциального давления кислорода в процессе конденсации слоев важно для понимания механизмов роста полупроводниковых пленок и адсорбционной чувствительности полупроводниковых пленок.

Образцы селенида кадмия напылялись на изолирующие ситалловые подложки методом термического распыления из специально сконструированного испарителя в открытом вакууме при температуре испарителя 1003 К. Давление кислорода в технологической камере изменялось от 10^{-2} до 1 Па с помощью натекателей.

На рис. 1 представлены штрих-диаграммы, полученные на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 для пленок селенида кадмия при увеличении давления кислорода. При $p = 1,15 \times 10^{-2}$ Па слои имеют двухфазный состав с преобладанием кубической модификации (рис. 1, а). Повышение давления кислорода до $4,0 \times 10^{-2}$ Па приводит к увеличению интенсивности рефлексов гексагональ-

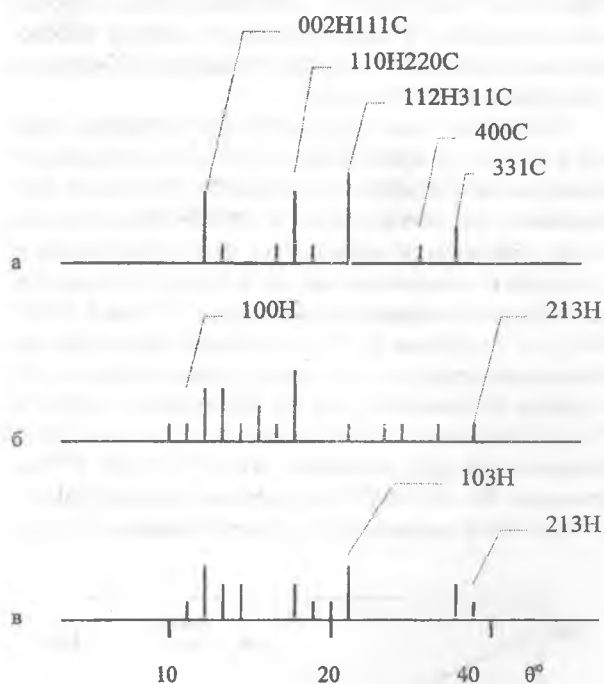


Рис. 1. Штрих-диаграммы дифрактограмм пленок селенида кадмия, напыленных при давлении кислорода в технологической камере $1,1 \times 10^{-2}$ Па (а), 4×10^{-2} Па (б), $1,2 \times 10^{-1}$ Па (в)

ной модификации (рис. 1, б). И, наконец, у пленок, напыленных при $1,2 \times 10^{-1}$ Па, структура гексагональна (рис. 1, в).

Встраивание кислорода в решетку полупроводника при росте пленки будет приводить к деформации его решетки из-за различия атомных радиусов О и Se. Это должно стимулировать переход к гексагональной структуре, терпимой к деформациям решетки [100].

Электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности показали, что при увеличении давления кислорода происходит рост размера кристаллитов и шероховатости поверхности пленки. Это свидетельствует об активном участии кислорода в процессах зарождения и роста пленок селенида кадмия. У пленок, полученных при давлении более $0,1$ Па на поверхности обнаружены кластеры металлического кадмия, о чем свидетельствовали данные энергодисперсионного анализа.

Кислород в технологической камере может взаимодействовать как с растущей пленкой на подложке, так и с компонентами паровой фазы. В первом случае кислород участвует в процессах зарождения и роста кристаллитов и внедряется в решетку полупроводника, изменяя спектр локальных состояний в запрещенной зоне. Во втором, он может рассеивать компоненты пара, движущегося от испарителя к подложке.

Взаимодействие кислорода с растущей пленкой непосредственно в процессе ее изготовления позволяет внедряться атомам кислорода в объем слоя. При этом получают слои, насыщенные атомами кислорода. В таких слоях не должна наблюдаться интенсивная диффузия адсорбированного кислорода в объем пленки.

Поскольку кислород заполняет вакансии селена в структуре кристаллитов селенида кадмия, то с ростом давления кислорода следует ожидать увеличение удельного сопротивления образцов. Однако, экспериментально обнаружено уменьшение удельного сопротивления на 8 порядков величины при росте давления кислорода от 10^{-2} до $9,7 \times 10^{-1}$ Па (рис. 2, кривая 1). Одновременно наблюдается изменение природы и концентрации основных донорных состояний (рис. 3). Измерение эффекта Холла показало, что подвижность пленок CdSe, полученных при давлениях от 10^{-2} до 10^{-1} Па составляет $30\text{--}60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ и с ростом температуры от 173 до 473 K незначительно уменьшаются. Поэто-

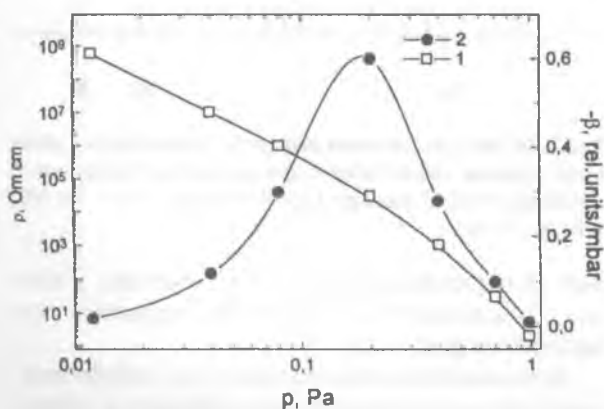


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления слоев селенида кадмия (1) и их адсорбционной чувствительности к кислороду (2) от величины давления кислорода в технологической камере

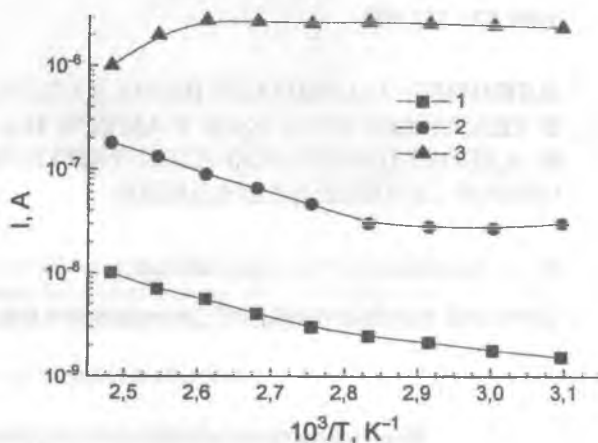


Рис. 3. Температурные зависимости темнового тока пленок селенида кадмия, напыленных при давлении кислорода в технологической камере $1,1 \times 10^{-2}$ Па (1), $1,2 \times 10^{-1}$ Па (2) и $8,6 \times 10^0$ Па (3)

му эти пленки характеризуются энергией активации хорошо известных собственных донорных состояний $0,14 \text{ эВ}$ и $0,3 \text{ эВ}$ (рис. 3, кривая 1). Повышение давления до $4,0 \times 10^{-2}$ Па приводит к только уровням $0,3 \text{ эВ}$ (рис. 3, кривая 2).

Образцы, полученные при давлениях кислорода $0,3$ Па, имеют активационный рост электропроводности с энергией активации $0,09 \text{ эВ}$. Установлено, что эта энергия активации связана с увеличением подвижности электронов. Дальнейшее повышение давления приводит к тому, что пленка становится низкоомной и ее сопротивление не изменяется с ростом температуры (рис. 3, кривая 3), что связано с металлическим характером проводимости.

Эти результаты указывают на то, что давление кислорода в технологической камере вызывает возрастание степени рассеяния селена, который в паровой фазе присутствует в виде молекул Se_2 , Se_4 , ... [3]. Образующийся недостаток селена не компенсируется внедряющимся кислородом. Однако присутствие кислорода во время конденсации и образования кристаллитов способствует интенсивному их росту и перекристаллизации.

Поэтому с ростом давления кислорода в технологической камере одновременно развиваются два процесса. С одной стороны увеличивается содержание металлической компоненты, благодаря преимущественному рассеиванию молекул селена, с другой увеличивается скорость перекристаллизации пленок под действием внедряемого кислорода из-за возрастания скорости накопления дефектов в структуре полупроводника. При давлениях кислорода в технологической камере более $0,1$ Па образующейся избыток атомов кадмия приводит к образованию кластеров кадмия за счет перекристаллизации и выделения избытка металла на поверхность. Дальнейший рост давления приводит к слиянию кластеров металла и получаемые

пленки имеют металлический характер проводимости.

На рис. 2, кривая 2 представлена зависимость адсорбционной чувствительности к кислороду $\beta = G^{-1}dG/dp$ ([4]) при 107 mbar и $T = 343$ К пленок CdSe в зависимости от парциального давления кислорода в технологической камере. Видно, что с ростом давления величина β сначала растет, достигает максимума и затем падает.

Увеличение чувствительности можно объяснить ростом концентрации донорных состояний атомов сверхстехиометрического кадмия в приповерхностной области полупроводника, при котором вариации заряда на поверхности и поверхностной проводимости становятся больше объемной составляющей. Дальнейшее повышение давления приводит к появлению кластеров металлического кадмия и проводимость определяется модуляцией барьера между ними. В этом случае электропроводность растет с энергией активации, соответствующей барьера между гранулами $G = G_0 \exp(-eV_s/kT)$, где eV_s — потенциал между частицами. Слияние кластеров на поверхности при росте парциального давления кислорода приводит

к уменьшению величины адсорбционной чувствительности (рис. 2, кривая 2).

Таким образом, варьируя величину остаточного давления кислорода в технологической камере можно управлять как электронными параметрами полупроводника, так и величиной адсорбционной чувствительности. Образование кластеров металла при давлениях кислорода 0,1 Pa приводит к высокой величине чувствительности к адсорбции и десорбции кислорода на поверхности пленок селенида кадмия.

Литература

1. Handbook of deposition technologies for films. Edit. R. F. Bunshah. — Noyes publications. — New Jersey, USA. — 1997. — 835 p.
2. Smyntyna V. A., Vashpanov Yu. A. Microelectronic sensors to oxygen with nanowires of indium // Sensors Springtime in Odessa, Satellite of Eurosensors. — 1998, Odessa. — P. 39—40.
3. Соболев В. В., Широков А. М. Электронная структура халькогенидов. — М.: Наука, 1991. — 224 с.
4. Vashpanov Yu. Festkoerperchemie komplexer oxidischer Systeme, Greifswald, Germany, 1990. — S. 170—180.