

УДК 621.382

Смынтына В. А., Вашпанов Ю. А., Бабинчук В. С.

ИЗМЕНЕНИЕ ПРИРОДЫ ОСНОВНЫХ ДОНОРОВ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ СЛОЕВ CdSe С УВЕЛИЧЕНИЕМ ИХ ТОЛЩИНЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ КОНДЕНСАЦИИ

При выращивании слоев полупроводников методом конденсации в вакууме в квазизамкнутом объеме [1] происходит перестройка их структуры, изменяются природа и концентрация собственных донорных и акцепторных дефектов. В зависимости от температуры подложки и испарителя, времени напыления и толщины слоя эти процессы могут протекать одновременно с различными скоростями и сменять друг друга на определенных стадиях роста. Это существенно затрудняет интерпретацию наблюдаемых закономерностей изменений удельной электропроводности и скорости роста пленки полупроводников при различных условиях опытов.

В настоящей работе исследованы механизм изменения природы основных доноров и его влияние на формирование и перекристаллизацию слоев селенида кадмия как с ростом толщины, так и при увеличении температуры подложки.

Слои селенида кадмия получали термическим испарением исходного материала на подогреваемую стеклянную подложку ($T_n=670-830$ К) в квазизамкнутом объеме в вакууме $\sim 0,13$ нПа ($T_k=1080$ К). Толщину d измеряли с помощью МИИ-4. Морфологию поверхности исследовали на электронном микроскопе ЭМ-5. Энергетическое положение уровней основных доноров определяли по температурным зависимостям электропроводности. Подвижность свободных электронов рассчитывали по результатам измерения эффекта Холла.

При постоянной температуре подложки $T_n=670$ К увеличение толщины слоя в 3,3 раза сопровождается увеличением в $\sim 1,4$ раза среднего размера кристаллитов, определяющих морфологию поверхности (рис. 1). Кристаллиты укрупняются вследствие преимущественного роста тех кристаллитов, которые благоприятно ориентированы относительно потока частиц, поступающих на подложку. При этом подавляется рост менее благоприятно ориентированных кристаллитов и увеличивается удельное заполнение поверхности крупными кристаллитами. Действительно, в области малых толщин $d=1,2$ мкм (рис. 1, а) на электронно-микроскопических снимках наблюдаются кристаллические образования со средним размером в плоскости подложки $h=2,6$ мкм, не имеющие четкой кристаллической огранки, по которой можно было бы определить тип их кристаллической структуры. При дальнейшем росте толщины ($d=4$ мкм, $h=3,6$ мкм) появляются кристаллиты как с кубической, так и с гексагональной структурой (рис. 1, б). В области максимальных из исследованных толщин ($d=9$ мкм, $h=7,5$ мкм) поверхность слоя селенида кадмия преимущественно состоит из кристаллитов гексагональной модификации (рис. 1, в), рост которых связан не только с их благоприятной ориентацией, но и с другими причинами. Кубическая фаза селенида кадмия является метастабильной и при достаточно высоких температурах интенсивно преобразуется в гексагональную структуру [2]. С другой стороны, поскольку в условиях вакуумного напыления, как правило, растут кристаллиты со значительной концентрацией дефектов, к которым кубическая структура менее терпима, чем гексагональная [3], то должен наблюдаться более быстрый рост кристаллитов со структурой вюртцита.

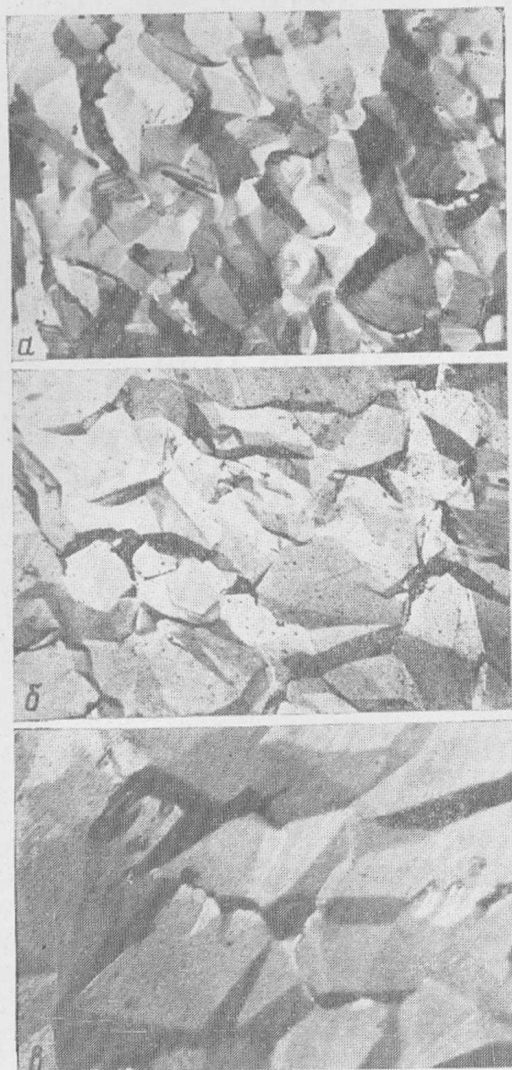


Рис. 1. Изменение морфологии поверхности слоев селенида кадмия, напыленных в квазизамкнутом объеме, в процессе увеличения их толщины: 1,2 (а), 4 (б), 9 мкм (в); $\times 30\,000$

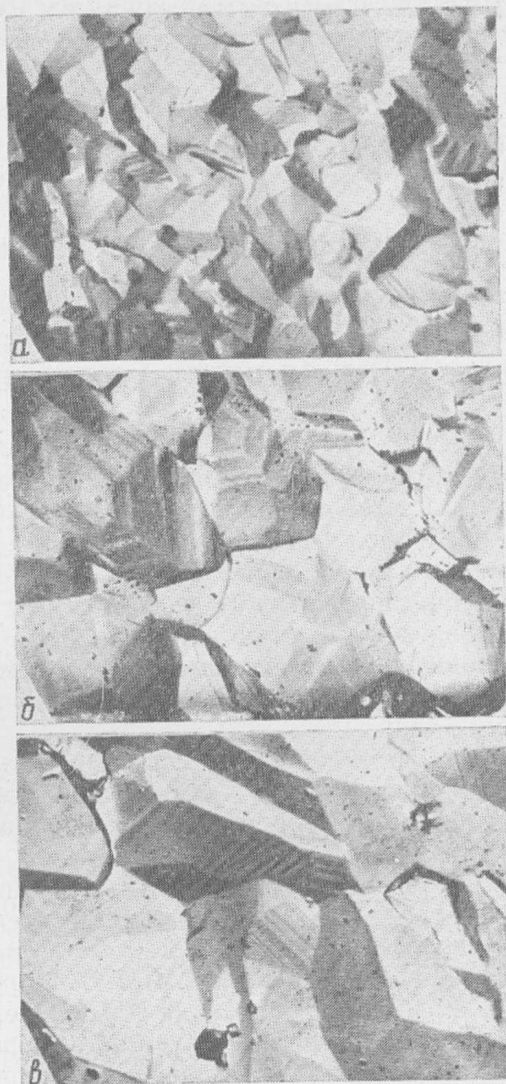


Рис. 2. Изменение морфологии поверхности слоев селенида кадмия, напыленных в квазизамкнутом объеме, при температурах подложки 670 (а), 770 (б), 800 К (в); $\times 30\,000$

Межкристаллитные границы являются макроскопическими дефектами структуры слоев, в значительной мере определяющими их удельную электропроводность σ . Поскольку число границ с ростом толщины d уменьшается примерно в 1,4 раза (рис. 1, а, в), то следовало ожидать увеличения σ . Однако экспериментально наблюдалось уменьшение σ в 10^3 раз, в то время как подвижность μ увеличивалась не менее чем в 5 раз с ростом d .

Уменьшение σ может быть обусловлено уменьшением концентрации основных доноров, изменением их природы, а также увеличением концентрации акцепторов.

Исследования температурной зависимости электропроводности и подвижности показали, что в области $d < 4$ мкм основными донорами в слоях селенида кадмия являются вакансии селена. Энергетический уровень этих доноров расположен на расстоянии 0,14 эВ от дна зоны проводимости [4]. В случае слоев с $d \approx 14$ мкм их электропроводность определяется донорами с энергией активации 0,3 эВ. Этими центрами являются межузельные атомы кадмия [5]. Изменение энергетического положения уровня основного донора на 0,16 эВ должно привести к уменьшению σ примерно в $5 \cdot 10^2$ раз. Поэтому среди всех возможных факторов, ответственных за уменьшение σ с ростом d , главным следует считать изменение природы основных доноров.

Поскольку селен является более летучим компонентом, чем кадмий [6], то в процессе роста слоя при $T_n \approx 670$ К должно происходить обогащение его донорами в виде вакансий селена. С ростом d в результате увеличения времени напыления возможно «вытекание» вакансий селена через поверхность кристаллитов благодаря развитию стимулированных температурой диффузионных процессов. Кроме того, возможно развитие процессов самокомпенсации вакансий селена вакансиями кадмия, образующимися в результате смещения атомов кадмия из узлов решетки в междоузлия. На некоторой стадии роста слоя концентрация дефектов в структуре кристаллитов может достичь величины, при которой ее состояние становится неравновесным и энергетически более выгодным является перекристаллизация слоев [7]. При этом возможно захлопывание вакансий в процессе перекристаллизации.

С ростом температуры подложки повышается скорость миграции атомов кадмия и селена и возрастает интенсивность реиспарения наиболее дефектных участков поверхности, что приводит к ускорению процесса огранки кристаллитов. Благодаря этому на подложках, нагретых до 770 К, растут кристаллиты с более ярко выраженной гексагональной структурой по сравнению со слоями, напыленными при $T_n = 670$ К (рис. 2). Одновременно увеличиваются размеры кристаллитов от 5–7 мкм ($T_n = 670$ К) до 6–9 мкм ($T_n = 770$ К).

При $T_n \geq 770$ К скорость конденсации v_k слоя экспоненциально убывает с энергией активации 0,46 эВ, а при $T_n = 830$ К v_k — уменьшается с энергией активации 0,26 эВ (рис. 3, кривая 2).

Скорость конденсации может быть приближенно представлена как величина, прямо пропорциональная вероятности адсорбции частиц из газовой фазы на подложке и обратно пропорциональная вероятности десорбции, т. е.

$$v_k \sim \text{const} \exp \{(-E_a + E_d)/kT\}$$

В зависимости от соотношения между энергиями активации адсорбции E_a и десорбции E_d скорость конденсации будет либо возрастать, либо уменьшаться. Известно [8], что $E_d = E_a + Q$, где Q — теплота адсорбции, характеризующая глубину потенциальной ямы, в которую попадает частица, переходя в хемосорбированное состояние, и, таким образом, может служить одним из параметров, определяющих величину энергии связи частицы адсорбируемого вещества с поверхностью адсорбента.

Следовательно, изменение энергии активации температурной зависимости v_k свидетельствует об уменьшении энергии связи адсорбированной частицы с поверхностью кристалла селенида кадмия от 0,46 до 0,26 эВ. Ослабление энергии связи адсорбируемого вещества с поверхностью адсорбента может быть вызвано сменой механизма конденсации, обусловленной изменением состава ближайшего окружения центра адсорбции, природы центров адсорбции, увеличением числа центров адсорбции, т. е. преобразованием структуры и состава поверхности кристаллитов селенида кадмия. Действительно, рассмотренные выше результаты электронно-микроскопических исследований поверхности слоев селенида кадмия показывают, что с ростом T_n происходит перекристаллизация кубической фазы селенида кадмия в гексагональную, уменьшение концентрации поверхностных дефектов вследствие их испарения с наиболее дефектных участков поверхности. В области высоких T_n возможна глубокая перекристаллизация всего объема слоя с изменением концентрации и природы дефектов, определяющих его электропроводность. В связи с ростом совершенства структуры пленки при повышении температуры подложки следует ожидать моно-

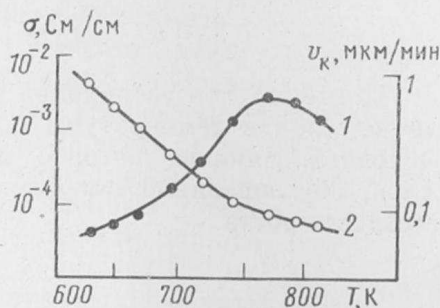


Рис. 3. Зависимости изменения удельной электропроводности σ (1) и скорости конденсации v_k (2) от температуры подложки при напылении слоев селенида кадмия в квазизамкнутом объеме

тонного возрастания электропроводности слоя σ благодаря увеличению подвижности электронов.

Экспериментально σ растет с увеличением температуры подложки до 770 К, при более высоких температурах наблюдается уменьшение σ (рис. 3, кривая 1). Обращает на себя внимание тот факт, что спад σ начинается в той же области T_n (770 К), где происходит интенсивная перекристаллизация слоя селенида кадмия и изменяется механизм конденсации (рис. 3, кривая 2).

Электропроводность слоев селенида кадмия, полученных при низких температурах подложки, контролируется собственными донорами, которыми являются вакансии селена с $E_d=0,14$ эВ и избыточные атомы кадмия с $E_d=0,3$ эВ. Повышение σ с ростом T_n и d также связано с увеличением концентрации этих центров (рис. 3, кривая 1). В слоях, напыленных при $T_n=803$ К, зависимость σ от температуры дает энергию активации $E_a=0,32$ эВ.

ВЫВОДЫ

Показано, что увеличение удельной электропроводности при росте толщины слоя и температуры подложки определяется изменением природы основных доноров, которое происходит вследствие перекристаллизации слоя, обусловленной накоплением дефектов в структуре кристаллитов в процессе роста.

Литература

1. Бубнов Ю. З., Лурье М. С., Старос Ф. Г., Филаретов Г. А. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. М.: Сов. радио, 1975, с. 161.
2. Шалимова К. В. Изменение типа стабильной структуры в ряду соединений A_2B_6 .— Кристаллография, 1972, т. 17, № 3, с. 541.
3. Шалимова К. В. Влияние отклонения от стехиометрии на кристаллическую структуру тонких слоев CdSe.— Кристаллография, 1970, т. 15, № 2, с. 342.
4. Сакалас А. П. Собственные дефекты в селенистом кадмии.— Литов. физ. сб., 1979, т. 19, № 2, с. 233.
5. Shimizu K. Electrical properties of cadmium selenide evaporated films.— Jap. J. Appl. Phys., 1965, № 4, p. 627.
6. Палатник Л. С. О влиянии условий получения на кристаллическое совершенство пленок CdSe.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1970, т. 6, № 8, с. 1526.
7. Шалимова К. В., Дмитриев В. А. Накопление текстуры в пленках CdSe.— Кристаллография, 1972, т. 17, № 1, с. 227.
8. Моррисон С. Р. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
26.XII.19 3