

УДК 621.315.592:538.63

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СЛОЕВ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

© 2005 г. В. С. Гриневич, В. А. Смынтына, Л. Н. Филевская

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина

Поступила в редакцию 01.12.2003 г.

Исследована совокупность аномальных электрофизических и фотоэлектрических свойств поликристаллических слоев селенида кадмия. Анализ результатов дал основания утверждать, что природа этих зависимостей обусловлена структурными превращениями в двухфазном селениде кадмия. Установлено, что электрофизические явления описываются структурным параметром Δr_m , характеризующим изменение радиуса включения кубического β -CdSe в матрице гексагонального α -CdSe. Природа аномальных свойств объектов – это разрыв химических связей на границе двух фаз CdSe.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] было проведено комплексное исследование поликристаллических полиморфных слоев селенида кадмия. Были использованы стандартные методы рентгеновского структурного анализа и ряд электрофизических методов: определение температурных зависимостей равновесной проводимости и подвижности при измерении эффекта Холла, распределение электрического потенциала, фотоэлектрические измерения. В процессе измерения температурной зависимости темнового тока в интервале температур 140–240 К многократно регистрировался аномальный (неактивационный) ход кривой тока. Как при охлаждении, так и при нагреве образца ход кривой не подчинялся активационной зависимости проводимости $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_d/kT)$ и носил обратимый характер. Сопоставление экспериментальных результатов структурного и электрофизического исследований дало возможность сформулировать предположение о корреляции наблюдаемой аномальной температурной зависимости темнового тока (АТЗТ) и структурных превращений, которые реализуются в этом же интервале температур. Анализ этого предположения и является задачей настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для модельного исследования были использованы поликристаллические слои CdSe, полученные термическим осаждением CdSe в вакууме на стеклянные подложки. Непосредственно после изготовления исходный образец содержит, в основном, гексагональную фазу CdSe. Это подтверждается полным набором отражений от соответствую-

ющих плоскостей: (101); (102); (103); (202); (203). Кроме этого, регистрировались отражения, соответствующие кубическому селениду кадмия.

Исходя из задач исследования пленки подвергали многократным циклам охлаждения и нагрева в интервале 140–270 К. В результате этой процедуры усилились отражения от плоскостей (642) кубической модификации CdSe с $d = 0.811 \text{ \AA}$. Рост интенсивности отражений от этой плоскости в десять раз по сравнению с исходной, а также появление отражений от плоскостей (553), (731) свидетельствует об увеличении количества кластеров кубической фазы CdSe в слое. При термических циклах охлаждения–нагрева в слое возникают упругие напряжения из-за различия термических коэффициентов сжатия стекла и CdSe: $\alpha_{\text{стекл}} = 0.256 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{CdSe}} = 11.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Анализ показал, что эти напряжения могут достигать порядка 10^7 Па [3] и могут стать источником упругой энергии для структурных превращений в слое. Под влиянием упругих напряжений в образце возможен не только структурный переход β -CdSe $\rightarrow$ α -CdSe, но и переход β -CdSe $\rightarrow$ CdSe-II в фазу со структурой типа NaCl.

При циклических температурных исследованиях проводилось измерение равновесной проводимости для одного и того же интервала температур (140–270 К). Полученная после первого термоцикла характерная температурная зависимость равновесного тока $I = I(T)$ изображена на рис. 1. Как видно из рисунка, в интервале температур $(200 \pm 20) \text{ К}$ наблюдается неаррениусово поведение проводимости. Это явление получило в литературе название “аномальной температурной зависимости темнового тока” (АТЗТ) и имело несколько интерпретаций [4].

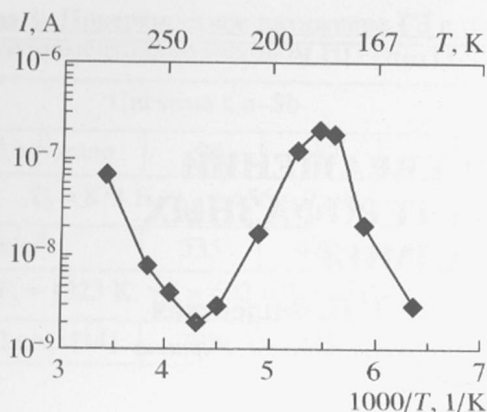


Рис. 1. Температурная зависимость равновесного тока, измеренная в режиме термоциклирования в интервале 160–270 К.

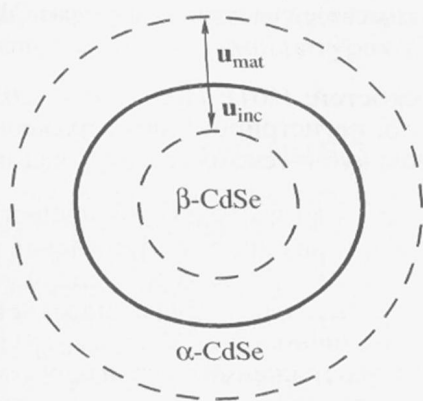


Рис. 2. Схематическое изображение объекта исследования: граница матрицы α -CdSe и включения β -CdSe.

В настоящей работе сделана попытка провести совместный анализ явления с использованием представлений теории протекания тока и теории упругости. На основе рентгеновского и термодифференциального анализов исходных слоев и слоев после термоциклирования в работе [5] нами установлено, что в области температур около 200 К наблюдается фазовый переход с эндотермическим эффектом, а на рентгенограмме появляются рефлексы новых фаз – α -CdSe и CdSe-II. Эффект АТЗТ проверялся также при измерении эффекта Холла в идентичных температурных режимах. Установлено, что аномальное изменение эффекта Холла в слоях с температурой обусловлено температурной зависимостью концентрации электронов, а не подвижности. Анализ распределения потенциала в межэлектродном промежутке образцов CdSe (диаметр острия зонда не более 10 мкм) вдоль слоя показывает наличие границ между зернами, и, следовательно, АТЗТ обусловлена процессами вблизи межкристаллитных прослоек.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для интерпретации результатов измерений можно моделировать наш объект как матрицу селенида кадмия гексагональной модификации, содержащую включения кристаллитов другой фазы, например, кубического β -CdSe (рис. 2). Включение другой фазы обеспечивает существование упругих напряжений на границе матрица–включение. Таким образом, мы предполагаем ограничиться рассмотрением нормальных к границе упругих сил.

Если мысленно включение извлечь из матрицы, то, стремясь к состоянию с минимальной свободной энергией, граничная поверхность матрицы сместится внутрь на величину u_{mat} , а наружная граничная поверхность включения сместится наружу на величину u_{inc} . Таким образом, чтобы восстановить исходное состояние, необходимо сжать включение на u_{inc} , а полость матрицы расширить на u_{mat} . При этом

$$u_{mat} \neq u_{inc}; \quad u_{mat} - u_{inc} = u_0 \neq 0. \quad (1)$$

Иными словами, это модель контакта двух различных по структуре модификаций α -CdSe и β -CdSe со своими индивидуальными упругими параметрами. Условие выполнимости этой модели с учетом экспериментальных результатов есть непостоянство сил, действующих на элементы граничной поверхности: со стороны матрицы f_{mat} и со стороны включения f_{inc} : $f_{mat} = f_{inc} \neq \text{const}$. Если аппроксимировать включение сферой, то на основании теории упругости [6] можно записать выражение для напряжений на межфазной границе:

$$P_0 = \frac{4k_{inc}\mu_{mat}}{3k_{inc} + 4\mu_{mat}} \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (2)$$

где V – объем включения, ΔV – изменение объема включения, μ_{mat} – модуль сдвига матрицы, k_{inc} – модуль всестороннего сжатия включения. Если предположить, что под влиянием упругих напряжений объем кристаллита изменится в отношении $\Delta V/V = 0.1$, то оценка граничного напряжения P по формуле (2) с подстановкой k_{inc} и $\mu_{mat} \sim 10^6$ кг/см² даст значение $P_0 \sim 10^4$ кг/см² $\sim 10^9$ Па. Эта величина на два порядка превосходит величину граничного напряжения 10^7 Па, определенную в работе [3] как необходимую для структурного превращения, и, следовательно, достаточна для инициирования роста зародыша новой фазы в матрице, т.е. перехода β -CdSe $\rightarrow$ α -CdSe.

Таким образом, размер включения увеличивается, приводя к увеличению площади межфазной границы. В работе [7] в подобных (неоднородных) структурах A^2B^6 иными экспериментальными методами было установлено наличие локальных неоднородных полей упругих деформаций, приводящих к флуктуациям потенциала. На границе раздела различных структурных образований возникает разность концентраций поверхно-

стных зарядов, которая проявляется из-за обрыва химических связей в результате структурных, термически стимулированных преобразований. Электроны, ранее участвовавшие в образовании химических связей, переносятся в зону проводимости и дают вклад в измеряемый ток. При нагреве образца обратное структурное превращение приводит к восстановлению химических связей, разрушенных при охлаждении. Часть электронов уходит из токопереноса на образование связей, и это регистрируется как аномальный спад тока на кривой ТЗТТ. Следовательно, изменение площади межфазной границы коррелирует с изменением концентрации носителей заряда на поверхности кристаллита, которые обеспечивают образование межкристаллитных связей.

Полученные выводы подтверждаются результатами структурных исследований пленок CdSe. Установлено, что исходная поликристаллическая структура представляет собой смесь фаз ($\alpha + \beta$) CdSe, содержащую зародыши метастабильной фазы β -CdSe. В температурном интервале ($200 \pm \pm 20$) К, в котором регистрируется аномальная ТЗТТ, одновременно зафиксирован структурный переход в слоях [5].

Зная граничное напряжение P_0 (2), можно найти распределение напряжений в матрице при структурном переходе. Для этого воспользуемся условием равновесия условно изотропного тела [6] в случае, когда деформация вызывается силами, приложенными к поверхности тела:

$$2(1-\nu)\text{grad div } \mathbf{u} - (1-2\nu)\text{rot rot } \mathbf{u} = 0, \quad (3)$$

где ν – коэффициент Пуассона, $\mathbf{u}$ – деформация. Решение (3) в напряжениях можно записать так:

$$\sigma_{rr} = P \left(\frac{R_0}{r} \right)^3; \quad \sigma_{\varphi\varphi} = \sigma_{\theta\theta} = \frac{P}{2} \left(\frac{R_0}{r} \right)^3, \quad (4)$$

при $r \geq R_0$.

Здесь R_0 – радиус включения. Оценим размер области перехода β -CdSe в α -CdSe из выражения (4). Пусть минимальное напряжение P_n , которое инициирует переход $\beta \rightarrow \alpha$, в n раз меньше граничного напряжения P_0 (2), т.е. $P_0/P_n = n$. Тогда после одного термоцикла радиус включения найдем из (4):

$$P_n = P_0 \left(\frac{R_0}{r_1} \right)^3, \quad (5)$$

$$r_1 = R_0 \sqrt[3]{n};$$

для m -го термоцикла

$$r_m = R_0 n^{\frac{m}{3}}. \quad (6)$$

Таким образом, видно, что с увеличением числа термоциклов радиус включения r_m будет расти.

Поскольку площадь межфазной границы $S \sim r_m^2$, а изменение темнового тока $\Delta I_d = I_{\max} - I_{\min}$ (рис. 1) вызывается (как сказано ранее) изменением количества заряженных частиц на межфазной поверхности, то

$$\Delta I_d \sim \Delta S \sim (\Delta r_m)^2 \sim R_0 n^{\frac{2}{3}(m-1)} \left[n^{\frac{2}{3}} - 1 \right], \quad (7)$$

где $I_{\max}$ – значение темнового тока в точке максимума, $I_{\min}$ – значение темнового тока в точке минимума, $(\Delta r_m)^2$ – квадрат разности радиусов включения для двух последовательных термоциклов. Можно считать, что Δr_m является параметром неоднородности наших объектов, и изменение роста тока зависит от этого структурного параметра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе получены следующие результаты:

1. Проведен совместный анализ структурных и электрофизических свойств двухфазных поликристаллических слоев селенида кадмия.
2. Установлено, что аномальные изменения тока (рост при охлаждении и спад при нагреве) обусловлены обратимыми разрывами химических связей на границе раздела двух структурных модификаций α - и β -CdSe и переходом электронов в зону проводимости.
3. В работе введен параметр неоднородности структуры r_m – радиус включения метастабильной фазы β -CdSe, который описывает ее изменение.
4. Определено, что наблюдаемые структурные преобразования обусловлены термостимулируемыми упругими напряжениями, возникающими из-за различия коэффициентов термического расширения фаз.

Приведенные результаты, по мнению авторов, демонстрируют удобный модельный метод анализа экспериментальных данных и при дальнейших исследованиях могут быть использованы для разработки датчиков структурных преобразований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриневич В.С. Влияние структурных преобразований поликристаллических слоев селенида кадмия на их электрофизические и фотоэлектрические свойства. Дисс.... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. Одесса: ОГУ, 1990. 204 с.
2. Smyntyna V.A., Grinevich V.S. Physical Problems of Gas Sensors Reliability // Proc. Intern. Semiconductor Conf. CAS. 2001. Romania, V. 2. P. 407.

3. Малюшицкая З.В., Кабалкина С.С., Верецагин Л.Ф. // ФТТ. 1972. V. 14. № 4. С. 1219.
4. Кропман Д.И. // ФТП. 1977. Т. 11. № 9. С. 1795.
5. Гриневич В.С., Полищук В.Е., Сердюк В.В., Смынтина В.А. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1982. Т. 18. № 8. С. 1262.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука. 1987. 246 с.
7. Валах М.Я., Вуйчик Н.В., Лисица М.П. и др. // Нанопизика и наноэлектроника. Сб. тезисов IV Междунар. семинара, Киев: КГУ, 2003. С. 12.

Influence of Structural Transformations on Electroconductivity of Cadmium Selenide Heterophase Layers

V. S. Grinevich, V. A. Smyntyna, L. N. Filevskaya

The anomalous electrophysical and photoelectrical properties of polycrystalline CdSe were investigated. This data analysis gave the possibility to state that the anomalous dependencies were conditioned by structural transformations in double phase cadmium selenide. It was established that these electrophysical phenomena are determined by the structural parameter Δr_m – radius change of β -CdSe phase inclusion in the α -CdSe phase matrix. The origin of anomalous properties is chemical bonds destruction at the nanoscale boundary between two phases of CdSe.