

В. С. ГРИНЕВИЧ, В. В. СЕРДЮК, В. А. СМЫНТЫНА

## ТЕРМОАКТИВИРОВАННАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Соединения типа селенида кадмия обладают высокой фоточувствительностью в видимой области спектра [1] и в то же время проявляют значительную деградацию фотоэлектрических свойств, механизм которой связывается как с миграцией дефектов в структуре [2], так и с фотохимическими реакциями [3].

При выращивании как в монокристаллах, так, в особенности, и в пленках этих материалов замораживаются неравновесные дефекты структуры. В результате создаваемых ими напряжений могут развиваться процессы релаксации структуры к равновесному состоянию — процесс, который проявляется как деградация электрофизических и фотоэлектрических свойств полупроводника [4].

Результаты исследований термоактивированных изменений спектра локальных состояний в запрещенной зоне и фазового состава, выполненные в настоящей работе, позволяют установить взаимосвязь между фотоэлектрическими и структурными свойствами пленок селенида кадмия.

Исследуемые пленки, как и в [5], были получены термическим испарением порошка селенида кадмия степени чистоты осч, класс В4, на стеклянную подложку в квазизамкнутом объеме графитового реактора. Используя зависимость коэффициента пог-

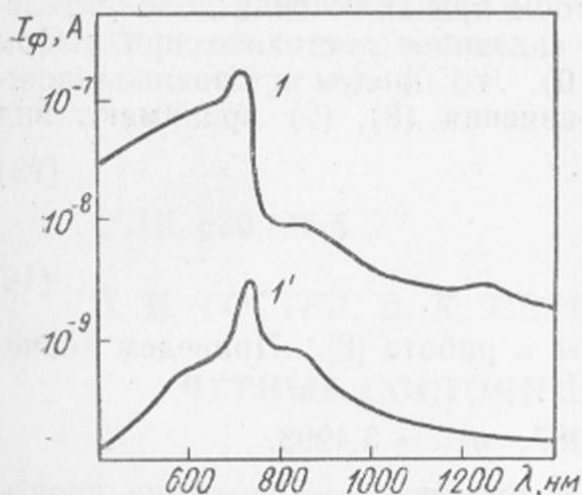


Рис. 1. Спектральные распределения фототока для исходного образца (1) и для образца после вакуум-термического отжига (1')

лощения от длины волны [6] в исследуемых пленках CdSe толщиной 1 мкм, с помощью измерений основных характеристик при различных  $\lambda=400-720$  нм проведено зондирование распределения фотоэлектрических свойств по толщине. В исходном состоянии в запрещенной зоне пленок селенида кадмия содержится не менее трех центров медленной рекомбинации. Их энергетические уровни, как следует из результатов исследования спектрального распределения (рис. 1), температурного (рис. 2, а, б) и оптического гашения фототока, расположены на 1,0—1,1; 0,75—0,85 и 0,2—0,4 эВ выше потолка валентной зоны  $E_v$ . Центры  $E_v+1,0$  эВ практически равномерно распределены по всей толщине пленки и обнаруживаются на спектрах температурного гашения фототока (ТГФ), полученных при основном возбуждающем свете как с  $\lambda=400$  нм, так и с  $\lambda=720$  нм (рис. 2, а, кр. 1 и 1'). Используя один из известных методов анализа кривых температурного гашения фототока, например [7], получили, что при раз-

ных  $\lambda_{осн}$  с ростом интенсивности возбуждающего света изменяется энергетическое положение основного центра медленной рекомбинации, ответственного за ТГФ (рис. 2, а, б), от  $E_v+1,0$  эВ до  $E_v+0,75$  эВ. В области интенсивностей возбуждающего света  $L > 10^{-1}$  лк проявляется и самый близкий к валентной зоне центр  $E_v+0,25$  эВ. Сопоставляя данные рис. 2 и 3, легко видеть, что и у подложки, и в объеме пленки имеет место диффузное распределение по энергии плотности центров  $E_v+0,25$  эВ от  $E_v+0,4$  эВ до  $E_v+0,2$  эВ (рис. 3, кр. 3), в то время как в поверхностной части пленок уровни этих центров локализованы в узком энергетическом интервале  $E_v+0,25$  эВ выше потолка валентной зоны.

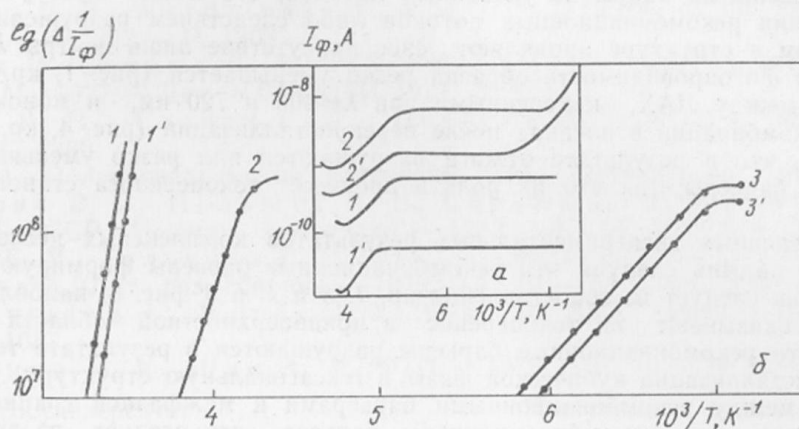


Рис. 2. Температурное гашение фототока: а — влияние интенсивности фотовозбуждения на ТГФ в исходных слоях, кр. 1, 2 —  $\lambda=400, 720$  нм ( $L=0,02-0,5$  лк); после вакуум-термического отжига, кр. 1', 2' —  $\lambda=720$  нм ( $L=0,02-0,5$  лк); б — зависимости  $\lg[\Delta(I/I_\phi)]/10^3/T$  — до отжига (кр. 1—3) и после (кр. 1', 3')

О неоднородности распределения фотоэлектрических свойств по толщине пленки свидетельствуют люкс-амперные характеристики (ЛАХ), полученные при  $\lambda_{осн}=400-680$  нм (рис. 4, кр. 1, 2). Существенные отклонения вида ЛАХ  $I \sim L^n$  ( $n=0,4$  и  $0,7$  на рис. 4, кр. 1) от характерной для бимолекулярной ( $n=0,5$  и  $1,0$ ) и мономолекулярной ( $n=1$  и  $n>1$ ) свидетельствуют согласно [8] о наличии и конкурентном влиянии на токоперенос дрейфовых и рекомбинационных барьеров. Причем, как следует из рис. 4

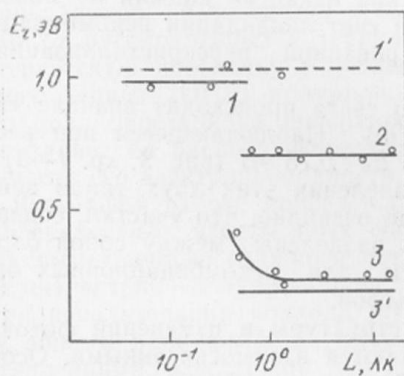


Рис. 3

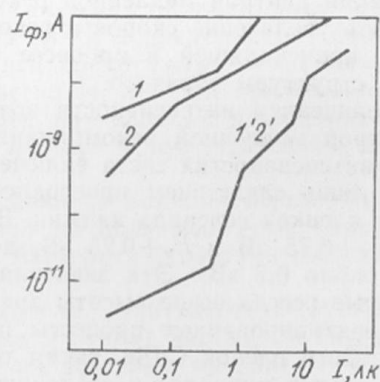


Рис. 4

Рис. 3. Диаграммы распределения энергии активации центров медленной рекомбинации в зависимости от интенсивности фотовозбуждения, измеренные для исходных образцов (кр. 1—3) и после вакуум-термического отжига (кр. 1', 3')

Рис. 4. Люкс-амперные характеристики пленок селенида кадмия до вакуум-термического отжига (кр. 1, 2) —  $\lambda=400, 720$  нм; кр. 1', 2' — после отжига

(кр. 1), рекомбинационные барьеры наиболее эффективно проявляются в приповерхностной области образца ( $\lambda=400$  нм,  $n=0,4$  и  $0,7$ ), в то время как в остальном объеме их роль менее существенна и рекомбинация идет по бимолекулярному механизму (рис. 4, кр. 2) без искажений.

Структура исходных пленок селенида кадмия имеет смешанный фазовый состав, в котором содержатся кристаллиты кубической и гексагональной модификаций селенида

кадмия (см. табл. 1 в [10]). С этими данными согласуются результаты исследований спектрального распределения фототока (СРФ), которое содержит два максимума  $\lambda=680$  и  $720$  нм (рис. 1, кр. 1 и 1'), характерные для кубического и гексагонального селенида кадмия соответственно [9]. На кривой СРФ в области длинных волн обнаруживается присутствие центров  $E_v+0,25$  и  $E_v+0,75$  эВ (рис. 1, кр. 1). Отжиг при  $570$  К в течение  $30$  мин в вакууме  $P \sim 10^{-5}$  мм рт. ст. ликвидирует фазовую неоднородность структуры пленок. Это проявляется в присутствии лишь одного характерного для гексагонального CdSe максимума СРФ с  $\lambda=720$  нм (рис. 1, кр. 1') и согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований [10]. После перекристаллизации кубической фазы в гексагональную центры медленной рекомбинации  $E_v+0,75$  эВ не были обнаружены ни одним из указанных методов, что может быть результатом перераспределения рекомбинационных потоков либо следствием разрушения этих центров. При этом в структуре проявляют свое присутствие лишь центры  $E_v+0,25$  эВ и  $E_v+1,0$  эВ, а фотопроводимость образца резко уменьшается (рис. 1, кр. 1'). Отсутствие отличий между ЛАХ, измеренными при  $\lambda=400$  и  $720$  нм, и мономолекулярный механизм рекомбинации в пленках после перекристаллизации (рис. 4, кр. 1' и 2') свидетельствуют, что в результате отжига разрушаются или резко уменьшаются рекомбинационные барьеры, так что их роль в процессе токопереноса становится несущественной.

Из приведенных экспериментальных результатов комплексных исследований пленок селенида кадмия следует, что рекомбинационные барьеры формируются в процессе роста и, как следует из сопоставления кр. 1, 3 и 1' и 3' рис. 3, наиболее существенное влияние оказывают на токоперенос в приповерхностной области пленки. Этот факт и то, что рекомбинационные барьеры разрушаются в результате термоактивированной рекристаллизации кубической фазы в гексагональную структуру, указывают на взаимосвязь между рекомбинационными барьерами и межфазной границей. Эта граница выполняет роль рекомбинационного барьера, что следует из эволюции ЛАХ (рис. 4, кр. 1 и 2) и подтверждается тем фактом, что в исходных пленках наблюдается остаточная проводимость, которая не обнаруживается после их отжига.

Высокотемпературный отжиг кристаллов селенида кадмия, как известно [11], удаляет преимущественно атомы кадмия как из междоузлий, так и из узлов решетки. Последний процесс проявляется в увеличении фоточувствительности, которая связана с образованием вакансий кадмия [11, 12]. Вакансии металла являются центрами медленной рекомбинации, уровни которых расположены на  $E_v+1,0$  эВ ( $V_{Cd}^{2-}$ ) и  $E_v+0,25$  эВ ( $V_{Cd}^-$ ) [3, 12]. Центры  $E_v+0,75$  эВ представляют собой сложный дефект, состоящий не менее, чем из двух компонент типа ( $V_{Cd}^{2-}V_{Se}^{2+}$ ) [3, 12]. Противоположный по сравнению с монокристаллами результат отжига в вакууме исследованных пленок типа CdSe — деградация фоточувствительности — обусловлен, следовательно, тем, что увеличение концентрации центров медленной рекомбинации типа вакансий кадмия не может компенсировать увеличение скорости рекомбинации за счет ликвидации рекомбинационных барьеров, происходящей в процессе термоактивированной перекристаллизации неоднородной структуры образцов.

С увеличением интенсивности возбуждающего света происходит вначале «включение» центров медленной рекомбинации  $E_v+0,25$  эВ. Наблюдающееся при несколько больших интенсивностях света включение центров  $E_v+0,75$  эВ (рис. 3, кр. 1—3) может являться лишь следствием пространственного разделения этих двух типов центров в исходных пленках селенида кадмия. В этом случае очевидно, что участки, содержащие центры  $E_v+0,75$  эВ и  $E_v+0,25$  эВ, должны быть разделены между собой барьерами высотой около  $0,5$  эВ. Эти значения характерны для рекомбинационных барьеров [14], которые всегда выше высоты дрейфовых барьеров.

Термоактивированные процессы перестройки структуры и изменений фотоэлектрических свойств пленок CdSe, таким образом, являются взаимосвязанными. Особенности роста пленок приводят к созданию двухфазной структуры [4]. При этом межфазная граница между кристаллитами кубической и гексагональной модификаций оказывает существенное влияние на фотоэлектрические параметры, выполняя роль рекомбинационного барьера, которым пространственно разделены, по-видимому, центры медленной рекомбинации  $E_v+0,75$  эВ и  $E_v+0,25$  эВ. Резкое уменьшение фоточувствительности после вакуум-термического отжига является следствием разрушения рекомбинационного барьера в результате ликвидации межфазной границы из-за перекристаллизации кубической фазы в гексагональную. Медленная ее перекристаллизация, обнаруженная при длительном хранении этих же образцов при комнатной температуре (более  $1000$  часов) [10], следовательно, может являться одним из факторов, ответственных за долговременные деградационные процессы, происходящие в пленочных фотопреобразователях и включающих в себя перестройку рекомбинационных барьеров.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сердюк В. В., Сера Т. Я.//ФТТ. — 1961. — Т. 3. — № 7. — С. 2166—2169.
2. Тиман Б. Л.//ФТП. — 1973. — Т. 7. — № 2. — С. 225—229.
3. Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. Неравновесные процессы в полупроводниках. — Киев: Наукова думка, 1981. — 264 с.
4. Serdyuk V., Smyntyna V., Grinevich V. X IMEKO World Congress «New measurements technology to serve mankind»: Proceedings. — Prague. 1985. — V. 7. — P. 136—144/Preprint.
5. Гриневич В. С., Полищук В. Е./Деп. в ВИНТИ 1980, № 2304.
6. Persons R. B., Wardzinski W., Yoffe A. D.//Proc. of the Royal Soc. Ser. A. — 1961. — V. 262. — P. 1308.
7. Бирчак И., Сердюк В. В., Чебаненко А. П. и др./Ред. журн. «Электроника». — М., 1977. — Деп. в ВИНТИ 1977, № 5190.
8. Панов В. П., Сизова Г. Д., Потапов В. Н.//ФТП. — 1980. — Т. 14. — № 12. — С. 2390.
9. Родо М. Полупроводниковые материалы. — М.: Металлургия, 1971. — 389 с.
10. Гриневич В. С., Полищук В. Е., Сердюк В. В., Смынтына В. А.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1982. — Т. 18. — № 8. — С. 1262—1266.
11. Пикус Г. Я., Тальнова Г. Н.//ФТТ. — 1982. — Т. 24. — № 1. — С. 307—309.
12. Сакалас А.//Лит. физ. сборник. — 1979. — Т. 19. — № 2. — С. 233—241.
13. Kindleysides L., Woods J.//J. Phys. D: Appl. Phys. — 1970. — V. 3. — P. 1049—1057.
14. Шейнкман М. К., Шик А. Я.//ФТП. — 1976. — Т. 10. — № 2. — С. 209—233.

Одесский госуниверситет  
им. И. И. Мечникова

Поступило в редакцию 03.05.88.