

ЯВЛЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПРОЦЕССАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Смытына В. А.

Термически стимулированная хемосорбция O_2 и образование O^- являются причиной насыщения вольтамперной характеристики темнового тока и фототока, отрицательного дифференциального сопротивления, отрицательного температурного коэффициента сопротивления. При этом в межэлектродном промежутке образуется новый тип электрической неоднородности — хемосорбционно-электрический домен. В зависимости от свойств поверхности полупроводника и конкретного механизма хемосорбционного процесса он может приводить как к повышению, так и к понижению фоточувствительности полупроводника.

Исследования процессов, приводящих к нелинейностям вольтамперных характеристик (ВАХ) типа отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) с образованием электрической неоднородности (домен) [1] и к аномальной температурной зависимости темнового тока (АТЗТ) [2], позволили создать теории и модели явлений, нашедших применение при решении некоторых практических задач. При этом осталась неизученной роль поверхности в возникновении нелинейности ВАХ, ОДС и АТЗТ, как не исследовано и влияние на эти явления электронно-молекулярного взаимодействия поверхности с атмосферой, окружающей полупроводник. В результате электронно-молекулярных процессов на границах полупроводников образуются центры адсорбционного происхождения, которые отделены от основных носителей тока поверхностным потенциальным барьером. Существенным отличием этих центров захвата носителей заряда от биографических дефектов является то, что их концентрация легко может изменяться под воздействием температуры и давления атмосферы [3].

Результаты исследований насыщения ВАХ темнового тока и фототока, ОДС в темноте и при освещении, образования домена и АТЗТ рассмотрены в настоящей работе с помощью единого электронно-молекулярного механизма их возникновения.

Насыщение ВАХ и ОДС пленок селенида кадмия. Исходные низкоомные (10^{-2} — 10^{-1} Ом) пленки селенида кадмия получены методом термического напыления в вакууме (10^{-3} Па) в условиях, описанных ранее [4]. После пуска в камеру кислородсодержащей смеси (80 об% N_2 и 20 об% O_2 , точность приготовления смеси из особо чистых газов ± 0.1 об%) и стабилизации поверхностного потенциала при подключении к образцу с индиевыми электродами напряжений до 10 В ток устанавливается практически безынерционно. В области $V > 10$ В наблюдается нарастающая релаксация тока, через некоторый промежуток времени сменяющаяся его спадом. Чем выше напряженность электрического поля, тем раньше начинается этот спад. Эти особенности определяют различия ВАХ, построенных по максимальным и стационарным значениям тока (рис. 1, кривые 1, 2), во втором случае ВАХ содержит участок ОДС (кривая 2). При уменьшении напряжения после достижения максимального значения V_1 ВАХ, измеренные по максимальным и стационарным значениям тока, совпадают и многократно воспроизводятся (кривая 3).

Свеженанпыленные пленки в межэлектродном промежутке однородны: от-

сутствуют макронеоднородности, о чем свидетельствует линейное увеличение потенциала от катода к аноду, измеренное с помощью электрического зонда (расстояние между электродами 4 мм, диаметр зонда 0.03 мм). После измерения ВАХ с участком ОДС на середине расстояния между электродами обнаруживается область повышенного сопротивления, сохраняющая свои параметры и после отключения образца от измерительной цепи.

Температура пленки, подключенной к $V < 10$ В, мало отличается от ее исходной величины. В области $V > 10$ В, где ВАХ отклоняется от закона Ома, температура пленки значительно увеличивается (рис. 2, кривые 1—3). Одновременно с измерениями температуры с помощью микротермопары (диаметр 0.1 ÷ 0.2 мм) в этой же области образца с помощью электрического зонда наблюдалось увеличение потенциала (рис. 2, кривые 4—6), которое начиналось лишь

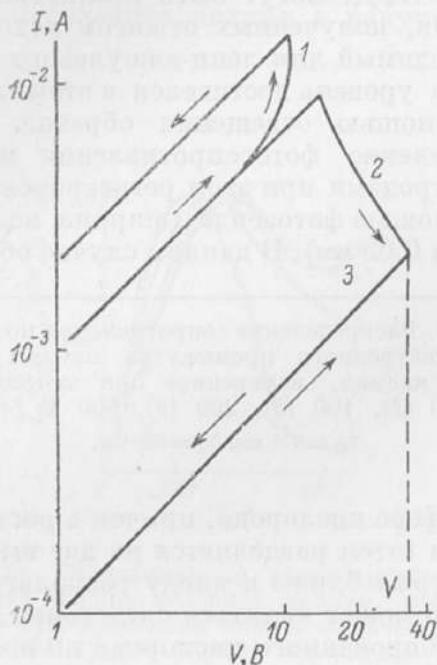


Рис. 1. Вольтамперные характеристики свеженанесенных пленок селенида кадмия, измеренные по максимальным (1) и стационарным (2, 3) значениям тока при увеличении (1, 2) и уменьшении (3) напряжения.

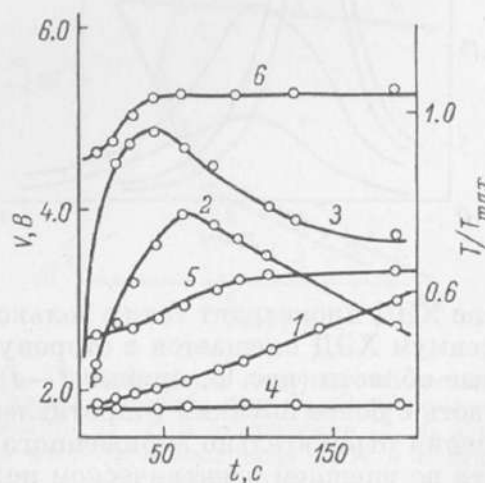


Рис. 2. Изменения во времени температуры (1—3) и потенциала (4—6) в одной и той же области пленки селенида кадмия после подключения к ней напряжения 1 (1, 4), 6 (2, 5), 10 В (3, 6).

после повышения температуры до одного и того же значения. Температура, возрастая со временем, достигает максимального значения, затем уменьшается. Потенциал этого участка, достигнув максимального значения, далее остается неизменным, что свидетельствует о необратимых изменениях сопротивления полупроводникового материала.

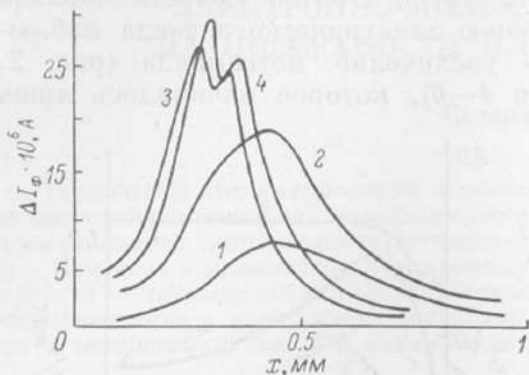
После измерения ВАХ с участком ОДС (рис. 1, кривые 2, 3), во время которого на середине межэлектродного промежутка формируется область высокого сопротивления и сопротивление образца увеличивается на 4—5 порядков, исходное низкоомное состояние пленки с однородным сопротивлением восстанавливается лишь после прогрева ее в вакууме 10^{-3} Па до 490 К. При увеличении T в вакууме ток растет с энергией активации 1.2 эВ, что свидетельствует об освобождении электронов, захваченных хемосорбированными атомами кислорода [5]. Хемосорбированные атомы кислорода при нагреве переходят в нейтральное состояние, освобождая ранее захваченные электроны в зону проводимости, и затем десорбируются. Поэтому в результате ликвидации кислородных центров захвата электронов (термодесорбция кислорода) электропроводность пленки возрастает до исходной величины и ее температурная зависимость снова контролируется собственными донорами на глубине 0.14 эВ от дна зоны проводимости.

Особенности рассмотренных явлений показывают, что для их интерпретации не могут быть использованы известные механизмы насыщения ВАХ и ОДС [4].

Хемосорбционно-электрический домен. В межэлектродном промежутке он образуется в результате стимулированной лент-джоулевым теплом дополни-

тельной хемосорбции молекулярного кислорода и перехода к атомарной форме его хемосорбции. При этом увеличиваются концентрация и глубина залегания кислородных уровней (уровень молекулярного кислорода расположен примерно на 0.75 эВ от дна зоны проводимости [6]). Выполненные с помощью дополнительных трех пар поперечных электродов исследования участков образца, прилегающих к основным контактам, не обнаружили заметных отличий их параметров от исходных значений, что совместно с данными зондовых (электрической и температурной зонды) измерений показывает, что на середине межэлектродного промежутка формируется хемосорбционно-электрический домен (ХЭД).

Условия, необходимые для образования ХЭД, могут быть реализованы и в случае низкопроводящих (10^{-7} Ом) пленок, полученных отжигом исходных образцов в вакууме (670 К, 30 мин). Необходимый для ленточно-джоулевого разогрева уровень достигался в этом случае с помощью освещения образца. Распределение фотосопротивления между электродами при этом регистрировалось с помощью фотозонда (ширина полоски зонда 0.03 мм). В данном случае образо-



вания ХЭД происходит также только в атмосфере кислорода, причем с ростом V максимум ХЭД смещается в сторону анода, а затем разделяется на две высокоомные области (рис. 3, кривые 1—4), из которых ближе к аноду располагается область с более высоким сопротивлением. Это может являться следствием перемещения отрицательно заряженного хемосорбированного кислорода на поверхности во внешнем электрическом поле и результатом различия по массе, а следовательно, и по подвижности между хемосорбированными молекулами и атомами кислорода.

Рис. 3. Распределение сопротивления по длине межэлектродного промежутка пленки селенида кадмия, измеренное при напряжениях 50 (1), 100 (2), 200 (3), 600 В (4).

$\lambda_{\phi} = 670$ нм, $\lambda_2 = 580$ нм.

При освещении образца белым светом формирование ХЭД приводит к насыщению ВАХ, а в случае монохроматического освещения вызывает образование участка ОДС (рис. 4). Переход от насыщения ВАХ к ОДС по мере уменьшения длины волны возбуждающего света показывает, что ХЭД локализуется на поверхности и в узкой приповерхностной области образца. Об этом же свидетельствует уменьшение V перехода к ОДС с уменьшением длины волны возбуждающего света.

При освещении образца белым светом формирование ХЭД приводит к насыщению ВАХ, а в случае монохроматического освещения вызывает образование участка ОДС (рис. 4). Переход от насыщения ВАХ к ОДС по мере уменьшения длины волны возбуждающего света показывает, что ХЭД локализуется на поверхности и в узкой приповерхностной области образца. Об этом же свидетельствует уменьшение V перехода к ОДС с уменьшением длины волны возбуждающего света.

Сенсибилизация и десенсибилизация полупроводников при взаимодействии их с кислородом. Это — двойственное проявление результата одного и того же процесса, которое не нашло единой интерпретации. Сенсибилизация связывается с усилением степени пространственного разделения неравновесных носителей в результате увеличения поверхностного потенциального барьера при хемосорбции [5]. Десенсибилизация полупроводника при хемосорбции кислорода обуславливается ликвидацией поверхностной обогащенной основными носителями области [7] или рекомбинацией фотовозбужденных носителей на кислородных центрах [8], что, как следует из [7], весьма маловероятно.

Двойственное влияние хемосорбции кислорода на фотопроводимость полупроводников, например, типа CdSe может быть рассмотрено с помощью единого электронно-молекулярного механизма, учитывающего исходное состояние поверхности полупроводника и происходящие при хемосорбции локальные и коллективные явления.

Если в исходном состоянии демаркационный уровень расположен выше центров медленной рекомбинации (в этом случае они являются центрами прилипания для дырок), то увеличение поверхностного потенциального барьера в результате хемосорбции на $\Delta\phi > E_r - E_s - kT \ln(S_s N_s n - S_r N_r p)$ [$E_{r,s}$, $N_{r,s}$, $S_{r,s}$ — энергия активации, концентрация, сечение захвата центров медленной

(r) и быстрой (s) рекомбинации] приводит к очувствлению полупроводника в результате включения канала медленной рекомбинации. Если же в исходном состоянии r -центры уже контролируют рекомбинацию, то увеличение их заселенности дырками в результате хемосорбции приводит к уменьшению времени жизни фотоэлектронов.

Аномальная температурная зависимость тока. Рассмотренные выше процессы, обусловленные захватом электронов проводимости на кислородные центры, могут происходить не только вследствие левц-джоулевого разогрева пленки, но и в результате увеличения T образца за счет внешнего источника тепла. Действительно, если температурная зависимость исходных низкосмных пленок селенида кадмия в вакууме контролируется собственными донорами

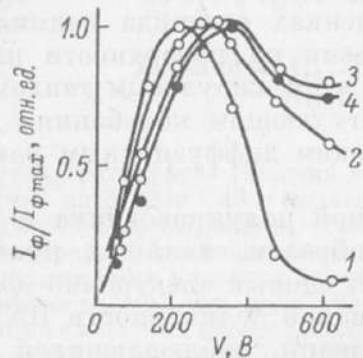


Рис. 4. Вольтамперные характеристики фототока пленок селенида кадмия, измеренные при освещении монохроматическим светом 500 (1), 600 (2), 660 (3), 720 нм (4).

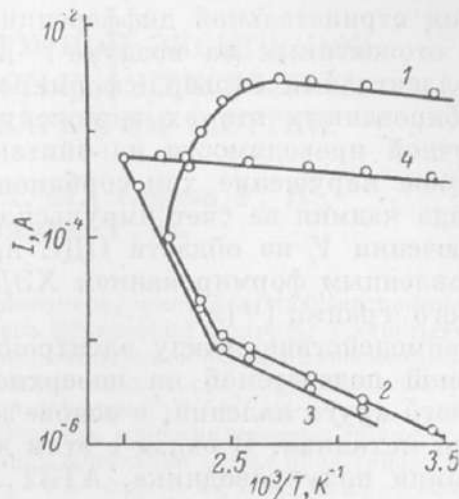


Рис. 5. Температурные зависимости темнового тока пленок селенида кадмия, измеренные при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4) образцов в атмосфере кислорода (1, 2) и в вакууме (3, 4).

с энергией активации 0.14 эВ (рис. 5, кривая 1), то при их нагреве в кислороде увеличение $T > 350 \div 360$ К приводит к уменьшению тока (кривая 2). Дальнейшее охлаждение сопровождается уменьшением тока с энергией активации 1.2 эВ (кривая 3) за счет заполнения электронами уровней, созданных адсорбированным атомарным кислородом.

Исходное высокопроводящее состояние пленки восстанавливается нагревом ее в вакууме до 490 К (рис. 5, кривые 4, 5) в результате термодесорбции хемосорбированного кислорода. Из этих данных следует, что появление АТЗТ обусловлено электронно-молекулярными взаимодействиями поверхности пленки с кислородом. При этом с ростом T у хемосорбированных при комнатной температуре молекул кислорода происходит разрыв второй валентной связи между атомами (одна из валентных связей у хемосорбированной молекулы обеспечивает связь ее с центром адсорбции). Стимулированный температурой переход от молекулярной к атомарной форме хемосорбции кислорода обеспечивает уменьшение тока с ростом T в результате увеличения концентрации и энергетической глубины залегания кислородных центров захвата электронов.

Измерения эффекта Холла показали, что при длительном электронно-молекулярном взаимодействии пленки с кислородом при $T > 360$ К атомарный кислород диффундирует по границам кристаллитов в объем образца [9]. Явление АТЗТ, обусловленное электронно-молекулярным взаимодействием кислорода с полупроводником, наблюдалось и в случае пленок CdS, полученных электрогидродинамическим распылением жидкости независимо от материала и температуры подложки, использованных при изготовлении [10].

Закключение. В исследованных пленках селенида кадмия исходный потенциальный барьер на поверхности таков, что при нагреве электроны из объема могут его преодолеть и участвовать в электронно-молекулярном взаимодействии с кислородом на поверхности.

При высокотемпературном отжиге в кислороде (670 К, 30 мин) состояние поверхности этих пленок преобразовывалось таким образом, что их электропроводность не изменялась при изменении давления кислорода от атмосферного (80 об% N₂, 20 об% O₂) до вакуумного разрежения (10⁻³ Па) и обратно. Обогащение газовой смеси парами воды при впуске ее в измерительную камеру приводило к увеличению электропроводности таких образцов (известный донорный эффект хемосорбции воды на поверхности полупроводников *n*-типа [3]). При нагреве отожженной пленки в обогащенной парами воды атмосфере кислорода при более низких температурах также имеет место АТЗТ, обусловленная удалением молекулы воды с поверхности образцов [11]. Наличие на поверхности отожженных пленок хемосорбированных молекул воды является причиной появления отрицательной дифференциальной проводимости на тех же пленках CdSe, отожженных на воздухе [12].

Коллективный барьер, сформированный зарядом, локализованным на хемосорбированных атомах и молекулах кислорода, обеспечивает наблюдение остаточной проводимости на эпитаксиальных пленках селенида кадмия [13].

Резкое нарушение хемосорбционного равновесия на поверхности пленок селенида кадмия за счет импульсного разогрева лент-джоулевым теплом при подключении *V* из области ОДС приводит к затухающим колебаниям тока, обусловленным формированием ХЭД и последующим диффузионным растеканием его границ [14].

Взаимодействие между электронной подсистемой полупроводника и молекулярной подсистемой на поверхности, таким образом, является причиной широкого круга явлений, в основе которых лежит единый электронно-молекулярный механизм. В связи с этим анализ механизмов нелинейности ВАХ доменизации полупроводника, АТЗТ и других явлений, наблюдавшихся в условиях, не исключающих взаимодействия с атмосферой, представляется не вполне корректным без учета электронно-молекулярных процессов. Рассмотренные результаты показывают, что следствием электронно-молекулярных процессов могут быть значительно более сложные и разнообразные явления, чем ранее известные.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Миронов А. Г. Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках. М., 1972. 416 с.
- [2] Винецкий В. Л., Шейнкман М. К., Ясковец И. И. О природе аномальной температурной зависимости темновой проводимости полупроводников. — ФТП, 1976, т. 10, в. 8, с. 1535—1539.
- [3] Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М., 1983. 399 с.
- [4] Смытына В. А., Сердюк В. В. Изменение электропроводности пленок CdSe в процессе осаждения их на подложку. — В кн.: Полупроводниковые пленки и слоистые структуры. Киев, 1977, с. 85—89.
- [5] Smyntyna V. A. — Nuovo Cimento, 1981, v. 63B, N 2, p. 642—650.
- [6] Bube R. H. — J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1409—1410.
- [7] Shubert R., Böer K. W. — J. Phys. Chem. Sol., 1971, v. 32, N 1, p. 77—92.
- [8] Berger H., Böer K. W., Weber E.-H. — Z. Phys., 1960, v. 158, N 5, p. 501—510.
- [9] Смытына В. А., Сердюк В. В. Нестабильность свойств поверхности и объема тонких слоев селенида кадмия. — Электрон. техн., сер. Материалы, 1977, № 5, с. 75—80.
- [10] Голованов В. В., Иванов В. Ф., Смытына В. А., Турецкий А. Е., Чемересюк Г. Г., Шмилевич А. М. Особенности токопереноса в тонких пленках сульфида кадмия, обусловленные электронными явлениями на поверхности. — Поверхность, 1985, № 4, с. 68—71.
- [11] Голованов В. В., Смытына В. А. Нестационарные процессы на границах раздела кристаллитов в диэлектрических пленках селенида кадмия. — В кн.: Явления в тонкопленочных системах и на границах раздела. Тез. докл. Всес. конф. «Физика диэлектриков». Баку, 1982, с. 77.
- [12] Голованов В. В., Смытына В. А. Отрицательная фотопроводимость пленок CdSe_{1-x}O_x, обусловленная электронно-молекулярным взаимодействием на поверхности. — В кн.: Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников. Тез. докл. II Всес. конф. Ужгород, 1986, т. 1, с. 182.
- [13] Ризаханов М. А., Магомедов М. А., Магомедов Х. А. Однobarьерная остаточная проводимость пленок селенида кадмия и ее регулирование адсорбционным изменением концентрации поверхностных состояний. — ФТП, 1982, т. 16, в. 9, с. 1584—1587.
- [14] Vashpanov Yu. A., Serdyuk V. V., Smyntyna V. A. — Phys. St. Sol. (a), 1982, v. 74, N 1, p. K131—K135.