

## АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ И ИНФРАКРАСНОЕ ГАШЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ CdSe

© М. Айибжонов, М. А. Каримов, М. С. Саидов, Н. Х. Юлдашев

Ферганский государственный университет,

712007 Фергана, Узбекистан

Научно-производственное объединение «Физика солнца»

при Физико-техническом институте Академии наук Узбекистана,

700084 Ташкент, Узбекистан

(Получена 27 февраля 1995 г. Принята к печати 2 октября 1995 г.)

Исследован аномальный характер температурной зависимости электропроводности  $\sigma$  фоточувствительных тонких пленок CdSe, в которых впервые обнаружено инфракрасное гашение равновесной проводимости. Приведены результаты измерения и анализ кинетических параметров  $\sigma_d$ ,  $n$ ,  $\mu$ , измеренных в темноте, в диапазоне 77 ÷ 523 К для образцов CdSe: Cd: Cu: Cl при разных способах термообработки. Установлено, что наблюдаемые аномальные эффекты обусловлены перезарядкой объемных глубоких  $\gamma$ -,  $\delta$ -центров рекомбинации в области пространственного заряда и модуляцией как этой области, так и дрейфовых барьеров на границах кристаллитов при нагревании или под действием инфракрасного излучения.

Ранее в ряде поликристаллических образцов CdS была обнаружена аномальная температурная зависимость электропроводности [1-4], проявляющаяся в резком уменьшении темнового тока в определенном температурном интервале при нагревании полупроводника. В пленках CdS(CuCl) падение темновой проводимости достигало 7 порядков величины в области температур 200 ÷ 300 К [4,5]. Причины появления этого эффекта разные авторы связывают с неравновесным заполнением центров захвата [1,6], влиянием влаги [2], интеркристаллическими реакциями [3], макроскопическими барьерами [5], диффузионными процессами и хемосорбцией кислорода [7], термополевым смещением ионов [8]. Единое законченное представление о механизме данного аномального явления до сих пор отсутствует. Цель настоящей работы заключалась в исследовании характера температурной зависимости темновой проводимости фоточувствительных тонких пленок CdSe в зависимости от технологии получения и под действием слабого инфракрасного света.

Нам удалось наблюдать резкое уменьшение темновой проводимости  $\sigma_d$ , т.е. температурное гашение темновой проводимости (ТГТП) в специально термообработанных высокоомных ( $R_{\text{film}} > 10^9 \text{ Ом}$ ) пленках CdSe(Cd:Cu:Cl) при повышении температуры в интервале  $150 \div 300 \text{ К}$ . В отличие от результатов, представленных в работах [1-8], в этих пленках впервые обнаружена отрицательная примесная фотопроводимость (инфракрасное гашение темновой проводимости (ИКГТП)). Оказалось, что многократные циклы нагрев-охлаждение исследованных пленок, произведенные в темноте, в диапазоне  $T = 77 \div 473 \text{ К}$ , в течение  $t \simeq 30 \text{ мин}$ , как в вакууме  $10^{-2}$  и  $10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$ , так и на воздухе, не влияют на зависимость  $\sigma_d(T)$  и на спектр ИКГТП  $\sigma_d(\lambda)$ . Кроме того, измерение  $\sigma_d$  через год не обнаружило какого-нибудь существенного изменения в спектрах  $\sigma_d(T)$  и  $\sigma_d(\lambda)$ . Последнее свидетельствует о равновесности измеряемой величины  $\sigma_d$  и воспроизводимости наблюдаемых эффектов.

Исследовались поликристаллические пленки CdSe размерами  $5 \times 25 \text{ мм}^2$  и толщиной  $5 \div 10 \text{ мкм}$ , полученные со скоростью роста  $80 \div 100 \text{ \AA/с}$  при испарении порошка CdSe в квазизамкнутом вакууме  $10^{-4} \div 10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$  на нагретую до  $523 \div 573 \text{ К}$  стеклянную подложку. После напыления пленки обрабатывались тремя способами, а именно — отжигались в вакууме  $10^{-4} \text{ мм рт.ст.}$  при температуре  $750 \text{ К}$  в течение  $\sim 90 \text{ мин}$  и на воздухе в присутствии паров  $\text{CdCl}_2$  или  $\text{CuCl}_2$  при температуре  $750 \div 800 \text{ К}$  в течение  $6 \div 8 \text{ мин}$ . Изготовленные таким образом пленки оказались сильно компенсированными ( $\sigma_d \simeq 10^{-5} \div 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при  $300 \text{ К}$ ) и обладали высокой фоточувствительностью (соответствующая  $\sigma_{\text{ph}} \sim 10^{-1} \div 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при интенсивности естественного света  $\sim 10^2 \text{ Лк}$ ). Согласно электронограммам, а также микрофотографиям как поверхности, так и поперечного скола пленки, они имели относительно крупнокристаллическую столбчатую структуру преимущественно с гексагональной модификацией CdSe. Размеры отдельных кристаллитов составили  $0.5 \div 1.5 \text{ мкм}$ . Холловские измерения проводились в переменном электрическом и магнитном полях. Спектры ИКГТП снимались на спектрометре типа ИКС-14.

В свойствах исследованных пленках независимо от указанных выше способов их получения можно выделить следующие особенности.

а) Температурное и инфракрасное гашения равновесной проводимости  $\sigma_d$  наблюдаются исключительно в оптимально фоточувствительных образцах с  $r$ - и  $s$ -центрами рекомбинации и эффективно действующими межкристаллитными барьерами. Они отсутствуют в свеженанесенных пленках с мелкозернистой структурой и толщиной, меньшей  $1 \text{ мкм}$ . Причем гашение равновесной проводимости и фотопроводимости происходит почти в одних и тех же температурном ( $150 \div 300 \text{ К}$ ) и спектральном ( $1.0 \div 3.0 \text{ мкм}$ ) диапазонах. Зависимость  $\sigma_d(T)$  также, как и  $\sigma_{\text{ph}}(T)$ , состоит из двух участков — медленно спадающего с энергией активации  $E_r \simeq 0.1 \div 0.4 \text{ эВ}$  ( $150 \div 230 \text{ К}$ ) и резко спадающего с  $E_r \simeq 0.6 \div 1.0 \text{ эВ}$  ( $230 \div 300 \text{ К}$ ) в разных образцах.

б) Инфракрасное (ИК) гашение равновесной проводимости заметно проявляется при  $T < 300 \text{ К}$  и слабых интенсивностях ИК света  $I_{\text{ir}} < 10^{-1} \text{ Лк}$  в примесном спектральном интервале поглощения

1.0 ÷ 3.0 мкм, а при  $I_{ir} \gg 10^{-1}$  Лк наблюдается ярко выраженная примесная фотопроводимость.

в) В образцах с температурным гашением темновой проводимости не обнаружена существенная остаточная проводимость в интервале температурного гашения, что может быть связано со специальной технологией термообработки, позволяющей достигать более однородного пространственного распределения внутрикристаллических точечных барьеров.

г) Заметного ослабления эффектов ТГТП и ИКГТП в течение года не обнаружено. Тем не менее оказывают существенное влияние на ход  $\sigma(T)$  различные внешние воздействия, вызывающие разрушение высокой фоточувствительности образца. К ним относятся, например, длительная высокотемпературная, лазерная или ультразвуковая обработки в различных средах; циклическая механическая деформация с достаточно большой амплитудой  $\epsilon > 10^{-2}$  отн. ед. и большим количеством циклов  $N > 500$ .

д) Все образцы с аномальной зависимостью  $\sigma_d(T)$  обладают только электронной проводимостью и обнаруживают большое температурное и ИК гашения фототока, термостимулированные токи (ТСТ) и уменьшение квантового выхода при увеличении интенсивности возбуждающего света. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) описываются моделью токов, ограниченных пространственным зарядом. Комплексный анализ ВАХ, люксамперных характеристик, кривые температурного и ИК гашения фототока, ТСТ и спектров примесной фотопроводимости показали, что исследованные образцы CdSe(CuCl) при  $T = 300$  К содержат следующие типы дефектов:  $r$ -центры с энергией активации  $E_r = E_v + (0.62 \pm 0.04)$  эВ, концентрацией  $N_r \leq 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и сечением захвата для дырок  $s_{pr} \approx 10^{-14}$  см<sup>2</sup>; глубокие ловушки с параметрами:  $E_t = E_c - (0.30 \pm 0.04)$  эВ,  $N_t \approx 10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $s_{nt} \approx 10^{-18}$  см<sup>2</sup> и центры быстрой рекомбинации с энергией  $E_r = E_v + (0.90 \pm 0.04)$  эВ, а также дополнительный уровень фоточувствительности  $E_r \approx E_v + (0.42 \pm 0.02)$  эВ [9].

На рис. 1 приведены температурные зависимости равновесной проводимости  $\sigma_d(T)$  для трех образцов: CdSe, отожженного в вакууме с давлением остаточных газов  $10^{-4}$  мм рт.ст. (кривая 1), CdSe(CdCl) (2) и CdSe(CuCl) (3), обработанных на воздухе в присутствии паров молекул CdCl<sub>2</sub> и CuCl<sub>2</sub> соответственно. Видно, что все кривые  $\sigma_d(T)$  имеют по две области температурного гашения I и II. В пределах ошибки измерения интервалы «малого» гашения (I)  $150 \div 230$  К и «большого» гашения (II)  $230 \div 300$  К совпадают у всех образцов. Энергии активации, определенные из наклона кривых 1-3 для участка II, одинаковые и равны  $E_r \approx 0.5$  эВ, а для участка I несколько отличаются: 0.2 эВ для CdSe, CdSe(CdCl) и 0.3 эВ для CdSe(CuCl). Однако следует отметить, что эти значения не могут точно отразить энергетической глубины залегания центров рекомбинации, ответственных за наблюдаемое гашение проводимости [10]. В области температур  $T > 400$  К происходит резкий рост  $\sigma_d$  с энергией активации 1.5 ÷ 1.7 эВ, т.е. в данном случае темновая проводимость обуславливается термической генерацией носителей, присущей области собственной проводимости полупроводника.

Спектры инфракрасного гашения равновесной проводимости пленок CdSe(CuCl) для трех температур представлены на рис. 2 (кри-

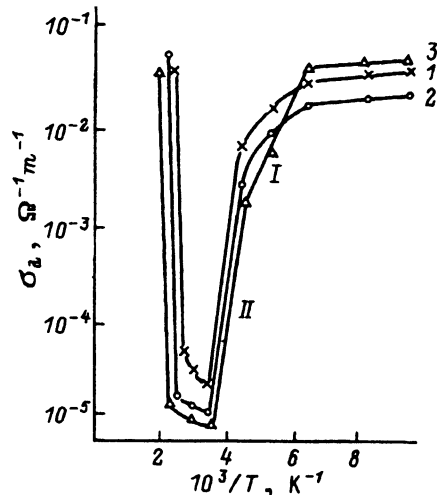


Рис. 1. Температурные зависимости темновой проводимости поликристаллических пленок CdSe, отожженных в вакууме (кривая 1), а также на воздухе в присутствии паров солей CdCl<sub>2</sub> (2) и CuCl<sub>2</sub> (3). Цифрами I и II обозначены области температурного гашения.

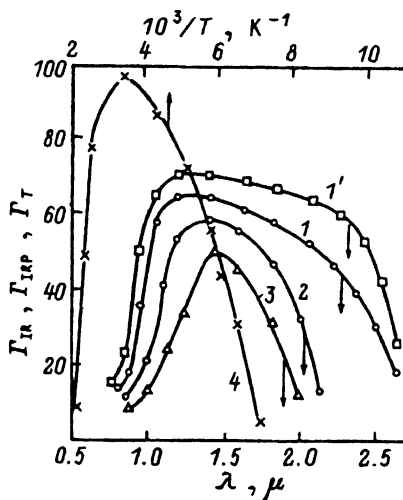


Рис. 2. Спектры инфракрасного гашения равновесной проводимости  $\Gamma_{IR}$  термообработанных на воздухе пленок CdSe(CuCl) при температурах  $T, K$ : 1 — 150, 2 — 200, 3 — 250. Для сравнения приведена температурная зависимость величины температурного гашения равновесной проводимости от температуры  $\Gamma_T$  (кривая 4) и спектр инфракрасного гашения фотопроводимости  $\Gamma_{IRP}$  (кривая 1',  $T = 150 K$ ).

вые 1-3). Гашение темнового тока (т.е. проводимости) удобно характеризовать относительной величиной

$$\Gamma = (j_0 - j)/j,$$

где  $j_0$  и  $j$  — плотности тока при отсутствии и при наличии ИК излучения (или температурного гашения). Как видно из рисунка, с ростом температуры амплитуда и полуширина спектра ИКГТП уменьшаются, причем его красная граница существенно смещается в коротковолновую сторону. При  $T = 150 K$  спектр ИКГТП, так же как и спектр инфракрасного гашения фотопроводимости (кривая 1'), явно обнаруживает дублетную структуру с красной границей  $\lambda_{r'} = 2.8 \mu m$ . Это означает, что равновесная проводимость при данной температуре определяется наличием в пленке CdSe(CuCl) двух центров рекомбинации, энергия активации одной из которых равна  $E_{r'} \approx 0.44 eV$ . Если считать, что так же, как и в монокристаллах [10], уровень  $E_{r'}$  находится вблизи края валентной зоны и эффективно обменивается носителями с этой зоной, то отсюда следует, что «малое» ТГТП (в области I на рис. 1) и длинноволновая полоса ИКГТП при низких температурах связаны с термической генерацией или переводом под действием ИК излучения дырок из  $r'$ -центров в валентную зону. С повышением температуры  $r'$ -центры становятся уровнями прилипания и равновесный рекомбинационный поток перехватывается более глубокими центрами. Именно они теперь определяют время жизни электронов в образце и, следовательно, обуславливают области большого ТГТП и коротковолновой полосы ИКГТП. Из красной границы этой полосы при

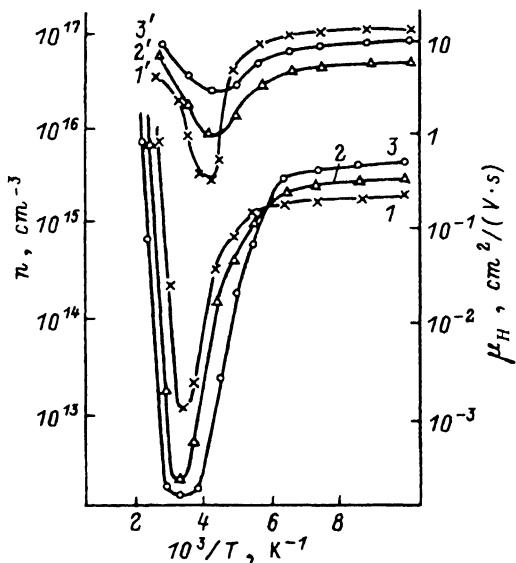


Рис. 3. Температурная зависимость холловских концентрации  $n$  (1-3) и подвижности  $\mu_n$  (1'-3') равновесных электронов. Описание условий отжига образцов, при которых получены зависимости 1-3 и 1'-3' соответствуют кривым 1-3 на рис. 1.

$T = 250$  К находим  $\lambda_r = 2$  мкм ( $E_r \approx 0.62$  эВ). Для полноты представления на рис. 2 приводится температурная зависимость величины ТГТП (кривая 4). Из рисунка также видно, что при  $T > 300$  К инфракрасное гашение не проявлялось.

Для окончательного выяснения природы наблюдаемых явлений ТГТП и ИКГТП в исследованных пленках CdSe проводились холловские измерения в темноте средних значений подвижности  $\mu_n$  и концентрации электронов  $n$  в зависимости от  $T$ . На рис. 3 показаны температурные зависимости  $\mu_n(T)$  и  $n(T)$ . Экспериментальные кривые 1-3 соответствуют кривым 1-3 на рис. 1, кривые 1'-3' рассчитывались с помощью соотношения  $\mu_n = R_H \sigma_d$  ( $R_H$  — коэффициент Холла). Видно, что все зависимости  $\mu_n(T)$ ,  $n(T)$ ,  $\sigma_d(T)$  имеют минимумы при одной и той же температуре вблизи  $T = 300$  К. Зависимости  $n(T)$  и  $\sigma_d(T)$  для всех образцов качественно коррелируют друг с другом, и в процессе ТГТП подавляющую роль играет изменение средней концентрации электронов с температурой. Однако вкладом от зависимости  $\mu_n(T)$  пренебречь нельзя, особенно для образцов CdSe и CdSe(CdCl). Малые значения подвижности ( $0.3 \div 15$ )  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в исследованных пленках несомненно связаны с наличием дрейфовых барьеров, обусловленных межкристаллитными потенциальными барьерами (или прослойками), высота которых зависит от концентрации носителей тока и параметров примесных объемных и поверхностных уровней. В области  $T = (100 \div 150)$  К величины  $n$ ,  $\mu_n$  и, следовательно,  $\sigma_d$  почти не зависят от температуры, что по-видимому, соответствует истощению доноров и туннельному механизму электропроводности поликристаллических полупроводников.

Если холловская подвижность равновесных электронов  $\mu_H$  связать со средней высотой дрейфовых барьеров  $\Delta E_\mu$  как

$$\mu_H = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_\mu}{kT}\right),$$

где  $\mu_0$  — холловская подвижность в однородном образце, равная  $200 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , то из кривых  $I' - \mathcal{J}'$  получаем, что в области  $150 \div 300 \text{ К}$  температурного гашения  $d\Delta E_\mu/dT > 0$  (т.е. имеем аномальную зависимость), а при  $T > 300 \text{ К}$   $d\Delta E_\mu/dT < 0$ . Интересно заметить, что для образца  $\text{CdSe}(\text{CuCl})$  в области гашения подвижность изменяется с температурой как  $\mu \sim T^{-3/2}$ , а после гашения увеличивается по экспоненциальному закону с энергией активации  $\Delta E_\mu = 0.11 \text{ эВ}$ . Кроме того, в области малого гашения  $\mu_H \sim T^{-3/2}$  у всех образцов, а в интервале температур большого гашения  $\mu_H \sim T^{-5/2}$  и  $\mu_H \sim T^{-7}$  соответственно для образцов  $\text{CdSe}(\text{CdCl})$  и  $\text{CdSe}$ . Для последних при температуре  $T > 300 \text{ К}$  холловская подвижность растет сначала как  $\mu_H \sim T^3$  и  $\mu_H \sim T^5$ , а затем по экспоненциальным законам с энергиями активаций  $0.13$  и  $0.10 \text{ эВ}$ . Сложная температурная зависимость  $\mu_H(T)$  в окрестности температурного гашения естественно отражает совсем непростой механизм рассеяния электронов на дрейфовых барьерах. Существенное уменьшение концентрации электронов при повышении температуры приводит к расширению, большому перекрытию и росту высоты соседних потенциальных барьеров, а также к образованию новых дрейфовых барьеров. Резкое отличие температурного хода  $\mu_H(T)$  у разных образцов обусловлено разными кристаллическими структурами пленок, присутствующими в них примесями и собственными дефектами.

Пользуясь моделью фотопроводимости однородного полупроводника, содержащего два или более типа центров рекомбинации [10], не удастся объяснить исследованные эффекты ТГТП и ИКГТП. Полученные экспериментальные результаты также не укладываются в рамки модели работы [5], где рассчитана отрицательная температурная зависимость равновесной концентрации носителей тока при наличии гетероперехода между низкоомной приповерхностной областью и высокоомным объемом полупроводника. Хотя из приведенных выше экспериментальных результатов видна бесспорная роль процессов перезарядки объемных рекомбинационных  $r$ -,  $r'$ -,  $s$ -центров и поверхностных состояний, а также коррелированной с ними термической модуляции дрейфовых барьеров, однако механизм проявления этих процессов в явлениях ТГТП и ИКГТП, на первый взгляд, совсем не очевиден в рамках известных моделей гашения фотопроводимости. Тем не менее, по-видимому, качественно можно описать наблюдаемые аномальные эффекты следующим образом.

Рассмотрим физическую модель бикристалла, соответствующую приграничной области двух соседних зерен поликристаллического компенсированного полупроводника  $n$ -типа проводимости с объемными центрами быстрой ( $s$ ) и медленной ( $r$ ) рекомбинации. В равновесном состоянии из-за искривления энергетических уровней вверх в окрестности границы раздела соседних кристаллитов при эффективном действии поверхностных акцепторных уровней рекомбинационные

$r$ -центры в области пространственного заряда в отличие от квазицентрального объема оказываются частично заполненными, а  $s$ -центры, связанные двукратно-заряженной вакансией кадмия  $V''_{Cd}$ , опустошаются и превращаются в однозарядное состояние  $V'_{Cd}$  ( $r$ -центр), что приводит к увеличению концентрации  $r$ -центров в области границы раздела. Поглощение фононов при ТГТП или квантов ИК излучения при ИКГТП в области пространственного заряда может вызывать переходы электронов из валентной зоны на пустые уровни  $r$ -центров. Образованная при этом свободная дырка будет участвовать в процессах рекомбинации со свободными электронами зоны проводимости через  $r$  и  $s$ -центры либо через поверхностные уровни, в результате чего средняя концентрация равновесных электронов проводимости, а значит, и темновая проводимость уменьшаются.

В заключение отметим, что исследованные поликристаллические образцы  $CdSe: Cd: Cu: Cl$  могут быть применены в качестве термических переключателей в интервале  $T = 150 \div 300$  К и приемников слабого ИК излучения в диапазоне  $\lambda = 1 \div 3$  мкм при  $T < 300$  К.

#### Список литературы

- [1] E. Harnik. Sol. St. Electron., **8**, 931 (1965).
- [2] P.A. Faeth. J. Electrochem. Soc., **114**, 512 (1967).
- [3] Е. Константинова, С. Канев. ФТП, **7**, 1033 (1973).
- [4] Д.И. Кропман, М.К. Шейнкман. ФТП, **9**, 777 (1975).
- [5] В.А. Винецкий, М.К. Шейнкман, И.Н. Ясковец. ФТП, **10**, 1535 (1976).
- [6] А.Я. Вуль, А.Я. Шик, Ш.Н. Набиев. ФТП, **11**, 506 (1977).
- [7] В.П. Попов, Г.Д. Сизова, В.Н. Потапов. УФЖ, **21**, 457 (1983).
- [8] А.В. Игнатов, А.В. Бурлак, В.Д. Проничкин, В.В. Сердюк. ФТП, **19**, 2067 (1985).
- [9] М.А. Каримов, Н.Х. Юлдашев, М. Айибжонов. УзбФЖ, **2**, 28 (1994).
- [10] В.С. Лашкарев, Л.К. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).

Редактор Т.А. Полянская

## An anomalous temperature dependence and infrared extinction of equilibrium conductivity in polycrystalline CdSe films

*M. Iyibzhonov, M.A. Karimov, M.S. Saidov, N.Kh. Yuldashev*

Fergana State University, 712007 Fergana, Uzbekistan;  
 «Physics of Sun» Research and Production Enterprise, Physicotechnical Institute  
 Academy of Sciences of Uzbekistan,  
 700084 Tashkent, Uzbekistan

A study has been made of an anomalous temperature dependence of the conduction  $\sigma$  of photosensitive thin CdSe films, of which the infrared extinction of equilibrium conductivity was first found. Presented are results of measurements and analysis of kinetic parameters  $\sigma_d$ ,  $n$ ,  $\mu$  in the dark within the temperature range  $77 \div 523$  K for samples  $CdSe: Cd: Cu: Cl$  as a function of thermal treatment. It has been established that anomalous effects observed take place due to recharging bulk deep  $r$ -,  $s$ -centers of recombination in the area of space charge as well as the space charge area and drift barrier modulation at crystallite boundaries under heating or due to the action of infrared light.