

## Индукцированная термической обработкой „примесная“ краевая фотопроводимость кристаллов CdS

© А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, Б.С. Лиджиев, Е.В. Сумьянова

Калмыцкий государственный университет,  
358000 Элиста, Россия  
email: task99@mail.ru

(Поступило в Редакцию 6 августа 2012 г.)

Исследовано влияние закалки на спектры краевой фотопроводимости „совершенных“ кристаллов CdS, измеренные при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота ( $T = 77$  К). Установлено, что закалка приводит к спектрально-неоднородному росту фоточувствительности полупроводника с преобладанием эффекта в „примесной“ краевой области спектра. Предполагается связь этого эффекта с термостимулированным распадом собственно-дефектных нанокластеров.

### 1. Введение

Процессы образования и распада собственно-дефектных ассоциатов (кластеров) оказывают существенное влияние на электрические, оптические и фотоэлектрические свойства полупроводниковых кристаллов [1–5]. Одним из простых методов управления этими процессами является термическая обработка образца с различным режимом охлаждения (отжиг и закалка), (см., например, монографии [6,7], а также статьи [8,9]).

В настоящей работе исследовано влияние закалки на спектральное распределение фотопроводимости (ФП) „чистых“ (специально не легированных) кристаллов CdS при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота (предварительные результаты этого исследования были изложены в работе [10]).

### 2. Методика эксперимента и результаты

Исследованные кристаллы представляли собой монокристаллические пластинки с гексагональной осью  $C$  в плоскости поверхности образца, выращенные из газовой фазы методом Фрерихса, а также методом пересублимации в потоке инертного газа. Электрические контакты к образцам были получены путем нанесения на поверхность образца индий-галлиевой пасты.

Спектры ФП регистрировались с помощью электрометрического усилителя У5-9 на ленте самопишущего потенциометра КСП-4 в режиме непрерывного фотовозбуждения в геометрии  $E \perp C$ ,  $k \perp C$  ( $E$  — электрический,  $k$  — волновой вектор световой волны). Фотовозбуждение осуществлялось излучением, выделяемым монохроматором МДР-3 из сплошного спектра ленточной лампы накаливания типа СИ-10-300у. Во всех опытах спектральное разрешение было не хуже  $8 \text{ \AA}$ , при этом величина приложенного к образцу тянущего (измерительного) напряжения  $U$  не превышала  $50 \text{ V}$ .

На рис. 1 приведены спектры ФП двух образцов кристаллов CdS, измеренные до (кривые 1) и после (кри-

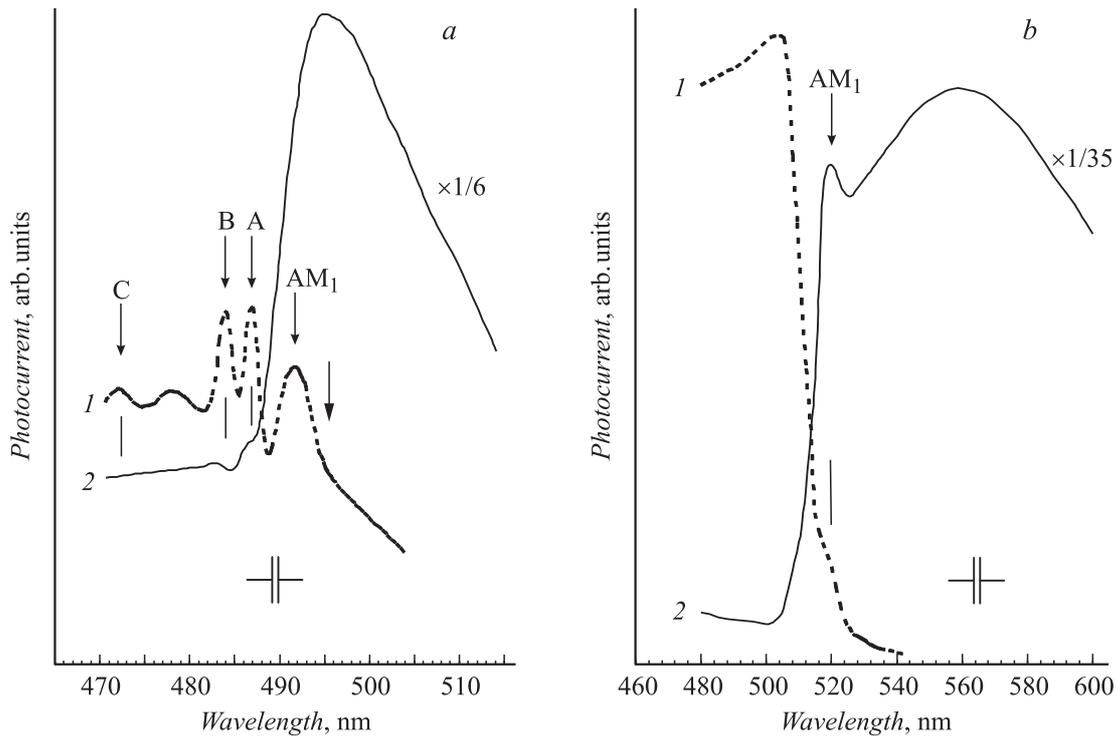
вые 2) их прогрева на воздухе при температуре  $420^\circ\text{C}$  в течение 1 h с последующим быстрым охлаждением путем их погружения в жидкий азот (закалка).

Как видно из рис. 1, а (кривая 1), в исходном (до закалки) состоянии в спектре низкотемпературной ( $T = 77$  К) краевой ФП исследованного образца CdS наблюдаются тонкая (экситонная) структура (ТС) в виде узких максимумов фототока А, В и С, а также структура в виде дополнительного максимума „примесной“ природы  $AM_1$  [11–14] ( $I_1$  в обозначениях [15]). Исходный спектр низкотемпературной ФП этого образца характеризуется также затянутым длинноволновым „хвостом“, создающим фон, на котором проявляется „примесный“ максимум  $AM_1$  (участок кривой 1 на рис. 1, а справа от отмеченного стрелкой излома на длинноволновом спаде фототока).

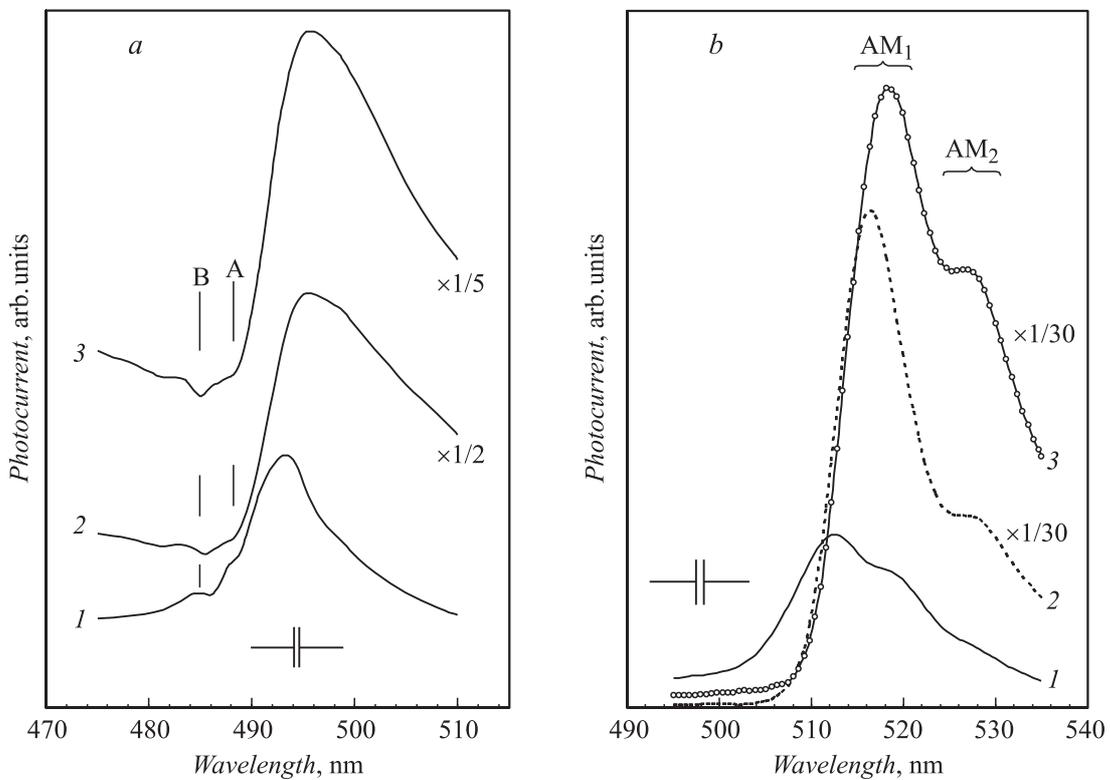
Исходный спектр ФП другого образца CdS, измеренный при  $T = 300$  К (кривая 1, рис. 1, б), характеризуется наличием в нем интенсивного максимума экситонной природы при  $\lambda \approx 501.5 \text{ nm}$  [16], а также слабовыраженной структуры в виде ступеньки  $AM_1$  на длинноволновом спаде этого максимума.

Наряду с кристаллами с относительно невысокой исходной (до закалки) фоточувствительностью (ФЧ) в „примесной“ краевой области спектра при комнатной и (или) азотной температуре (рис. 1, кривые 1) исследовались кристаллы, в которых в исходном состоянии максимум спектральной чувствительности лежал в данной области спектра как при  $T = 77$  К, так и при  $T = 300$  К (рис. 2, кривые 1).

Закалка CdS приводит к спектрально-неоднородному росту ФЧ полупроводника с сильным преобладанием эффекта в „примесной“ области спектра. Как видно из рис. 1 и 2, под действием закалки спектральная чувствительность в области экситонных и межзонных переходов может возрастать на порядок величины, тогда как в близлежащей области „примесных“ переходов индуцируемый закалкой рост спектральной чувствительности может достигать трех и более порядков величины. В результате спектры краевой ФП подвергнутых закалке



**Рис. 1.** Спектры фотопроводимости образцов кристалла CdS до (кривые 1) и после (кривые 2) их прогрева при температуре  $420^{\circ}\text{C}$  в течение 1 h и быстрого охлаждения: *a* — образец БК-С-2,  $T = 77\text{ K}$ ,  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ,  $\mathbf{k} \perp \mathbf{C}$ ; *b* — образец КЛ-65-1,  $T = 300\text{ K}$ ,  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ,  $\mathbf{k} \perp \mathbf{C}$ .



**Рис. 2.** Спектры фотопроводимости образца KC-3 кристалла CdS при  $T = 77\text{ K}$  (*a*) и  $T = 300\text{ K}$  (*b*) в поляризации возбуждающего света  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  до (кривые 1) и после закалки при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 0.5 h (кривые 2) и 2 h (кривые 3).  $\text{AM}_1$ ,  $\text{AM}_2$  — максимумы „примесной“ природы [14].

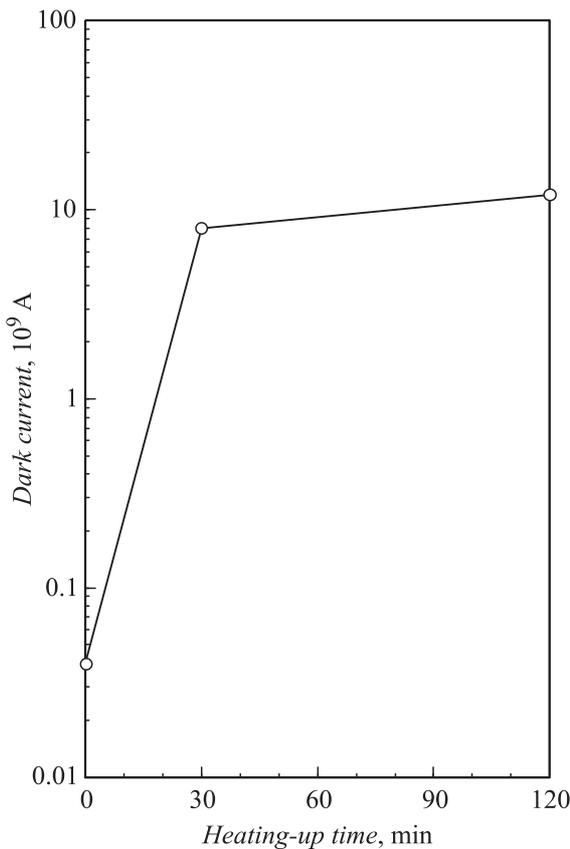


Рис. 3. Зависимость темного тока при  $U = 20$  В от продолжительности прогрева для образца CdS KC-3.

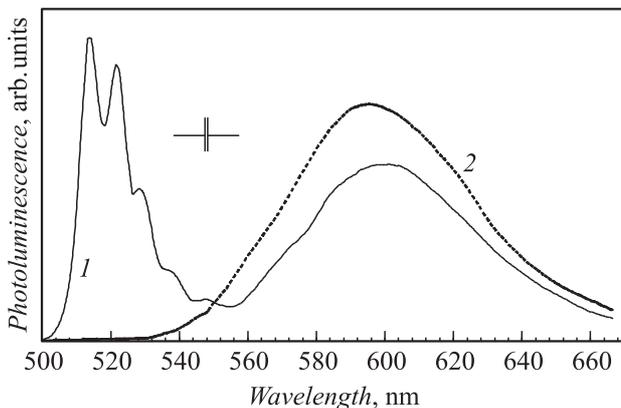


Рис. 4. Спектры „примесной“ фотолюминесценции кристалла CdS при  $T = 77$  К,  $E \perp C$ : 1 — исходный спектр, 2 — после прогрева при температуре  $430^\circ\text{C}$  в течение 1 h и быстрого охлаждения.

образцов CdS приобретают характерный вид кривых с одним ( $T = 77$  К) или двумя ( $T = 300$  К) сравнимыми по интенсивности доминирующими в спектре „примесными“ максимумами фототока вблизи края поглощения (кривые 2, 3 на рис. 1, 2). При этом ТС спектров ФП в подвергнутых закалке образцах CdS проявляется в

виде минимумов на частотах возбуждения экситонов (рис. 2, а, кривая 3).

Следует отметить, что индуцируемый закалкой рост ФЧ CdS сопровождается наряду с ростом инерционности полупроводника (времени фотоответа) увеличением его темновой проводимости, составляющим при комнатной температуре 2.5–4 порядка величины в зависимости от образца и времени его прогрева (рис. 3). Во всех исследованных образцах закалка приводила также к сильному уменьшению вплоть до полного исчезновения зеленой краевой люминесценции, расположенной в спектральном диапазоне 500–560 nm и проявляющейся в спектре фотолюминесценции (ФЛ) в виде эквидистантных полос излучения с головной полосой при  $\lambda \approx 514$  nm, при этом широкая полоса излучения с максимумом при  $\lambda \approx 600$  nm сохранялась в спектре ФЛ (рис. 4).

### 3. Обсуждение результатов

Влиянию термической обработки в вакууме и на воздухе на спектральное распределение ФП кристаллов CdS посвящено значительное число работ. Наиболее интересными из них представляются нам работы [17–19].

В работе [17] исследовано влияние прогрева на воздухе при температуре  $400$ – $500^\circ\text{C}$  в течение 1–1.5 h с последующим быстрым (закалка) или медленным (отжиг) охлаждением до комнатной температуры или температуры жидкого азота на спектры краевой ФП кристаллов CdS при  $T = 77$  К. Исследовались кристаллы с низкотемпературными (77 К) спектрами стационарного возбуждения ФП, содержащими структуру в виде максимумов (минимумов) фототока на резонансных частотах возбуждения экситонов (кристаллы 1-й (2-й) группы по общепринятой спектроскопической классификации [17]). Установлено, что закалка (отжиг) кристаллов CdS 1-й (2-й) группы приводит к трансформации их спектральных кривых ФП (кривых 1-го (2-го) типа [14]) к виду, характерному для кристаллов 2-й (1-й) группы. Этот результат свидетельствует, по мнению авторов [17], в пользу связи между типом ТС спектра ФП, определяющим принадлежность кристалла к той или иной группе, и термическими условиями его выращивания. Предполагается, что закалка приводит к росту, а отжиг — к уменьшению концентрации поверхностных дефектов — центров нефотоактивной аннигиляции экситонов.

В работах [18,19] исследованы спектры ФП кристаллов CdS 1-й группы, подвергнутых термообработке (закалке) в сверхвысоком вакууме в температурном диапазоне от комнатной до  $550^\circ\text{C}$ . Наряду со спектрами ФП в работе [18] исследовались также спектры ФЛ этих кристаллов вблизи края поглощения, а в работе [19] — спектры термостимулированной десорбции кадмия и кислорода с их поверхностей, измеренные с использованием масс-спектрометра. Регистрация спектров ФП осуществлялась при комнатной температуре

и температурах  $T = 77$  и  $98$  К, а спектров ФЛ — при  $T = 100$  К. Спектры регистрировались *in situ* до и после термообработки, что давало возможность количественного сопоставления спектров, соответствующих различным температурам термообработки.

Полученные в [18,19] экспериментальные результаты свидетельствуют о высокой чувствительности спектров ФП и ФЛ CdS к термообработке. Установлено, что закалка приводит к спектрально-неоднородному очувствлению полупроводника с существенным преобладанием эффекта в „примесной“ краевой области спектра. Показано, что при достаточно высоких температурах термообработки (различных для разных скоростей нагрева) рост ФЧ кристалла полупроводника сопровождается трансформацией его спектральной кривой ФП из 1-го типа во 2-й. По данным [18,19] закалка при достаточно высоких температурах приводит также к сильным (на порядки величины) росту темновой проводимости и уменьшению интенсивностей спектральных полос зеленой краевой люминесценции полупроводника.

Изложенное выше позволяет заключить, что полученные нами экспериментальные данные не противоречат данным [17–19]. Сопоставляя наши данные с данными [17–19], можно установить закономерности изменений фоторезистивных, люминесцентных и электрических свойств кристаллов CdS 1-й группы под влиянием закалки. Они заключаются в индуцируемых закалкой спектрально-неоднородном росте ФЧ полупроводника с существенным преобладанием эффекта в „примесной“ области спектра, трансформации спектральной кривой ФП 1-го типа в кривую 2-го типа, росте (на порядки величины) темновой проводимости, уменьшении вплоть до полного исчезновения спектральных полос зеленого краевого излучения полупроводника.

Полагаем, что эти закономерности отражают радикальный характер изменений в дефектной подсистеме полупроводника под действием закалки.

Преобладающий рост ФЧ полупроводника в „примесной“ краевой области спектра под влиянием закалки (рис. 1, 2) мы связываем с термостимулированным распадом нанокластеров, состоящих из межузельных атомов кадмия ( $Cd_i$ ) (о кадмиевых кластерах в CdS см., например, [3]), и комплексов дефектов, содержащих вакансии и межузельные атомы кадмия ( $V_{Cd}$ ,  $Cd_i$ ) и серы ( $V_S$ ,  $S_i$ ). Первый процесс — процесс распада кадмиевых нанокластеров приводит к уменьшению концентрации центров быстрой рекомбинации ( $S$ -центров) [3,20] и росту числа „изолированных“  $Cd_i$  — мелких донорных центров [21]. Второй процесс приводит к росту концентрации „изолированных“  $V_{Cd}$  — глубоких двухзарядных акцепторов [21], а также к росту концентраций „изолированных“ мелких доноров ( $Cd_i$ ,  $V_S$ ) и однократно ионизованных мелких акцепторов ( $S_i^-$ ) [21,22].

Индуцируемый закалкой рост концентрации мелких доноров, подтверждаемый ростом при закалке темновой проводимости полупроводника, способствует росту концентрации двукратно ионизованных  $V_{Cd}^{2-}$ , играющих

в CdS роль центров фоточувствительности ( $r$ -центров) [13]. Таким образом, в исследованных кристаллах CdS концентрация  $S$ -центров при закалке уменьшается, а концентрации  $r$ -центров и мелких центров возрастают, что в итоге и приводит к наблюдаемому в эксперименте сильному очувствлению полупроводника в „примесной“ краевой области спектра в результате закалки.

Изменения ТС спектра ФП полупроводника под действием закалки обусловлены десенсибилизацией приповерхностного слоя полупроводника за счет испарения при нагреве образца сверхстехиометрических  $Cd_i$  из приповерхностного слоя [18] и частичным уходом этих атомов в объем образца за счет термостимулированной диффузии. Эти изменения прямо указывают на объемный характер наблюдаемого эффекта очувствления полупроводника под действием термообработки (закалки) [18,23].

Особого внимания заслуживает наблюдаемый при закалке эффект гашения зеленой краевой люминесценции CdS. В отличие от [18] мы не связываем этот эффект с локализацией центров зеленой люминесценции вблизи поверхности полупроводника и с их распадом под действием закалки. Полагаем, что этот эффект обусловлен ростом при закалке концентрации мелких доноров, приводящим к уменьшению концентрации двукратно ионизованных собственно-дефектных донорных центров. Обоснованию этого предположения будет посвящена отдельная публикация.

## Список литературы

- [1] Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.
- [2] Акимов И.В., Козловский В.И., Коростелин Ю.В. и др. // Тр. ФИАН. 1987. Т. 177. С. 142–171.
- [3] Насибов А.С., Печенов А.Н., Решетов В.И. // Тр. ФИАН. 1991. Т. 202. С. 68–88.
- [4] Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1997. 352 с.
- [5] Логинюв Ю.Ю., Браун П.Д., Дюроуз К. Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$ . М.: Логос, 2003. 304 с.
- [6] Сб. Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Л.С. Смирнова Новосибирск: Наука, 1977. 256 с.
- [7] Васильев А.В., Баранов А.И. Дефектно-примесные реакции в полупроводниках. Новосибирск: СО РАН, 2001. 256 с.
- [8] Evangelisti F., Frova A., Patella F. // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 10. N 10. P. 4253–4261.
- [9] Wright C., Böer K.W. // Phys. Stat. Sol. 1970. Vol. 38. P. k51–k55.
- [10] Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Лиджиев Б.С., Сумьянова Е.В. // Труды X Междунар. конф. „Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы“. Ульяновск: УлГУ, 2008. С. 54.

- [11] Батырев А.С., Карасенко Н.В., Новиков Б.В. // Вестн. СПбГУ. 1994. Сер. 4. Вып. 1. № 4. С. 28–33.
- [12] Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Ботов О.Э., Карасенко Н.В., Новиков Б.В., Сумьянова Е.В. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 5. С. 941–943.
- [13] Батырев А.С., Батырев Э.Д., Бисенгалиев Р.А., Новиков Б.В., Анбушинов В.С. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 7. С. 1181–184.
- [14] Киселев В.А., Новиков Б.В., Чередниченко А.Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. СПб.: СПбГУ, 2003. 244 с.
- [15] Bragagnolo J.A., Storti G.M., Böer K.W. // Phys. Stat. Sol. A. 1974. Vol. 22. P. 639–646.
- [16] Uchida I.J. // Phys. Soc. Jap. 1967. Vol. 22. N 3. P. 770–778.
- [17] Гросс Е.Ф., Новиков Б.В. // ФТТ. 1959. Т. 1. Вып. 3. С. 357–362.
- [18] Bragagnolo J.A., Böer K.W. // Phys. Stat. Sol. A. 1974. Vol. 21. P. 291–302.
- [19] Bragagnolo J.A., Wright C., Boer K.W. // Phys. Stat. Sol. A. 1974. Vol. 24. P. 147–158.
- [20] Kazlauskas A., Gavryushin V., Raciukaitis G., Makienko O. // J. Crystal Growth. 1995. Vol. 146. P. 59–64.
- [21] Воуп R. // Phys. Stat. Sol. 1968. Vol. 29. P. 307–321.
- [22] Крюкова И.В., Теплицкий В.А., Шульга Е.П., Джумаев Б.Р., Корсунская Н.Е. // ФТП. 1992. Т. 26. Вып. 6. С. 1054–1062.
- [23] Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Жукова Н.В., Новиков Б.В., Четыров Э.И. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 11. С. 1961–1967.