

# Влияние морфологии и состава фаз поверхности на радиационную стойкость гетерофазного материала CdS-PbS

© И.В. Маляр<sup>¶</sup>, С.В. Стецюра<sup>¶¶</sup>

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012 Саратов, Россия

(Получена 22 декабря 2010 г. Принята к печати 28 декабря 2010 г.)

В результате комплексного исследования гетерофазного фоточувствительного материала CdS-PbS с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и оже-спектрометрии была обнаружена зависимость радиационной стойкости указанного материала от морфологии и состава фаз на его поверхности. Показано, что с ростом температуры отжига происходит рост скоплений с преимущественным содержанием PbS и изменение их состава вследствие реакции замещения атомов серы атомами кислорода. Последний из указанных процессов приводит к снижению радиационной стойкости гетерофазного фоточувствительного материала CdS-PbS, что объясняется снижением геттерирования ввиду возникновения промежуточного оксидированного слоя между PbS и CdS. Рост размеров и числа сферических скоплений на поверхности, состоящих из кристаллитов с преимущественным содержанием PbS, приводит к увеличению радиационной стойкости.

## 1. Введение

Сульфид кадмия широко используется как модельный материал для описания процессов и свойств полупроводников группы A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. В частности, исследуется влияние различных видов радиации на его свойства [1–4] и способы повышения его радиационной стойкости путем создания стоков дефектов введением примеси и последующего отжига полученного материала [5,6].

Также ранее авторами [7] показано, что пленочные образцы типа CdS-PbS обладают повышенной радиационной стойкостью статических фотоэлектрических и электрофизических характеристик под действием электронного и  $\gamma$ -излучения, если изготовлены с соблюдением определенных технологических режимов, в том числе режимов отжига. В силу низкой взаимной растворимости PbS и CdS во время отжига образуется гетерофазный материал, состоящий из широкозонной матрицы CdS с узкозонными включениями PbS, которые и обладают геттерирующими свойствами. Размер и состав этих включений, зависящие от условий отжига, являются факторами, определяющими радиационную стойкость материала.

В рамках варьирования параметров технологического режима, указанного авторами [7] как оптимального для получения высокой радиационной стойкости и фоточувствительности, при отжиге в течение 15 мин на воздухе в температурном диапазоне 520–560°C, в объеме и на поверхности образцов CdS-PbS происходит ряд процессов, в частности:

— перераспределение сульфида свинца и самоорганизация фаз твердого раствора  $Pb_xCd_{1-x}S$  с преимущественным содержанием PbS (далее просто PbS) в фоточувствительной широкозонной матрице твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  с преимущественным содержанием CdS (далее просто CdS) [8];

— реакция замещения атомов серы атомами кислорода с образованием оксидов свинца [9].

Наиболее интенсивно данные процессы протекают на поверхности образцов: первый — ввиду очень малой растворимости PbS в CdS и высокой скорости диффузии свинца к поверхности по границам зерен; второй — ввиду воздействия атмосферы на приповерхностный слой.

Таким образом, данная работа направлена на изучение зависимости радиационной стойкости фоточувствительного материала на основе CdS от размеров и состава фаз, содержащих свинец, на его поверхности.

## 2. Объекты измерения и методика эксперимента

Для исследования были приготовлены три партии образцов типа CdS-PbS, отожженные при разной температуре. Поликристаллические фоточувствительные пленки CdS-PbS были получены термическим испарением исходной шихты, содержащей по массе 90% CdS, 10% PbS и  $CuCl_2$  в качестве активатора, в соответствии с технологическим режимом, описанным в [7]. Исходя из этого технологического режима, оптимального для получения фоточувствительных радиационно-стойких образцов, с целью изучения влияния процессов, происходящих при отжиге, на радиационную стойкость полученных пленок, были выбраны следующие температуры отжига:  $520 \pm 5^\circ C$ ,  $540 \pm 5^\circ C$  и  $560 \pm 5^\circ C$ .

В результате отжига в образцах активировался процесс диффузии, и происходило укрупнение кристаллитов. Причем вследствие низкой взаимной растворимости образовывались кристаллы 2 типов: с преимущественным содержанием либо CdS, либо PbS. Кроме того, при достаточно высоких температурах (520–560°C) становилась существенной реакция замещения атомов серы атомами кислорода в фазе PbS с образованием фаз оксида свинца. Свинец образует при данной температуре

<sup>¶</sup> E-mail: imalyar@yandex.ru

<sup>¶¶</sup> E-mail: stetsyurasv@info.sgu.ru

ряд оксидов [10]: тетрагональные  $Pb_3O_4$  и  $PbO_t$  и орторомбический  $PbO_{орт}$ .

На отожженные образцы методом термического испарения наносились алюминиевые контакты гребенчатой топологии для исследования фотопроводимости и измерения тока, наведенного электронным пучком, в поперечном режиме.

Изучение морфологии, разделения фаз и их распределения на поверхности было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira \ LMU. Так как в результате отжига образцов образовывались гетерофазные пленки, то для исследования и разделения различных фаз на поверхности регистрировались различные виды сигналов посредством детекторов вторичных и отраженных электронов, катодолюминесценции (КЛ) и детектора тока, наведенного электронным пучком (Electron Beam Induced Current — EBIC). Если сигнал вторичных электронов в первую очередь определяется морфологией поверхности, то сигнал отраженных электронов также сильно зависит от среднего атомного номера. Чем выше средний атомный номер, тем сильнее сигнал. Средний атомный номер CdS — 36, PbS — 59, оксидов свинца — 52–58. Таким образом, можно разделить фазы с преимущественным содержанием свинца и фазу CdS. Панхроматический детектор катодолюминесценции регистрировал излучение с длинами волн 350–650 нм. Так как ширина запрещенной зоны CdS при комнатной температуре (локальный разогрев образца электронным пучком при данных условиях несуществен) составляет около 2.4 эВ, PbS — 0.4 эВ,  $Pb_3O_4$  — 2.13 эВ, тетрагональной модификации  $PbO_t$  — 2 эВ, орторомбической модификации  $PbO_{орт}$  — 2.7–2.8 эВ [10], то детектор КЛ также позволяет разделить некоторые фазы. Наличие внутренних полей в гетерофазном полупроводнике приводит к протеканию тока, наведенного электронным лучом. Изображения, полученные с помощью такого детектора (EBIC), позволяют выявить области с наибольшей концентрацией неравновесных носителей заряда. Так как ширина запрещенной зоны PbS существенно меньше, чем у других фаз, то можно предположить, что концентрация электронно-дырочных пар, создаваемых в ней электронным пучком, будет выше, гетеропереход будет способствовать разделению зарядов. Таким образом, уровень сигнала EBIC для данных областей будет выше.

Изучение состава поверхности образцов осуществлялось методом оже-спектроскопии с помощью оже-спектрометра PHI AUGER 4300. Данный метод позволил определить состав поверхностного слоя толщиной менее 2 нм. Сравнение изображений поверхности образцов, полученных с помощью различных детекторов электронного микроскопа Mira \ LMU и оже-спектров, позволило достаточно точно идентифицировать фазы на поверхности.

Исследование радиационной стойкости фоточувствительных образцов под воздействием ускоренных электронов проводилось на основании измерения фотопроводимости в поперечном режиме до и после облучения

электронами с помощью стандартной схемы при постоянном смещении. Параметром для сравнения при анализе радиационной стойкости выбраны потеря кратности фотосоппротивления  $\delta K$ :

$$\delta K = \frac{K_{bef} - K_{aft}}{K_{bef}},$$

где  $K_{bef}$  — отношение сопротивлений в темноте и при фиксированном освещении (1000 лк) до облучения электронами,  $K_{aft}$  — отношение сопротивлений в темноте и при фиксированном освещении (1000 лк) после облучения электронами.

Поглощенная доза рассчитывалась исходя из поглощенного тока электронов, площади образца, времени облучения, энергии пучка и соответственно глубины проникновения пучка в образец. Глубина проникновения электронов рассчитывалась по формуле Канаи и Окаямы [11], учитывающей энергию электронов, плотность и средний атомный номер мишени. При энергии электронов 10 кэВ, времени 640 с поглощенная доза составила  $3 \cdot 10^7$  рад, глубина эффективного рассеяния электронов — 0.89 мкм, что является одновременно эффективной глубиной поглощения оптического излучения данным веществом [12].

### 3. Экспериментальные результаты

Оценка радиационной стойкости гетерофазных образцов CdS-PbS показал, что относительное изменение кратности фотосоппротивления после облучения электронами для образцов, отожженных при  $520 \pm 5^\circ\text{C}$ , составило 17%, для  $540 \pm 5^\circ\text{C}$  — 9.7%, а для  $560 \pm 5^\circ\text{C}$  — 83.8%. Для образца „чистого“ CdS (без добавления PbS), полученного по той же технологии, потери кратности фотосоппротивления после получения дозы  $3 \cdot 10^7$  рад составили 99%. Таким образом, из представленных данных следует, что добавление PbS в исходную шихту повышает радиационную стойкость фоточувствительной матрицы CdS во всех случаях. Наибольшими радиационной стойкостью и фоточувствительностью (кратностью изменения фотосоппротивления на свету) обладают образцы, отожженные при  $540 \pm 5^\circ\text{C}$ . Образцы, отожженные при  $560 \pm 5^\circ\text{C}$ , имеют низкую радиационную стойкость, более соответствующую „чистому“ CdS, чем CdS-PbS.

Для понимания процессов, приводящих к изменению радиационной стойкости, были изучены, как отожженные, так и неотожженные образцы, не обладающие фоточувствительностью.

Неотожженные образцы имеют относительно ровную поверхность с крипнокристаллической структурой, на которой имеются отдельные мелкие кристаллиты разного состава (преимущественно CdS и PbS) размером до 20 нм. Состав поверхности неотожженных образцов, полученный с помощью оже-спектров, имеет отклонение от состава исходной шихты (табл. 1) в сторону увеличения доли серы и свинца.

**Таблица 1.** Состав поверхности образцов

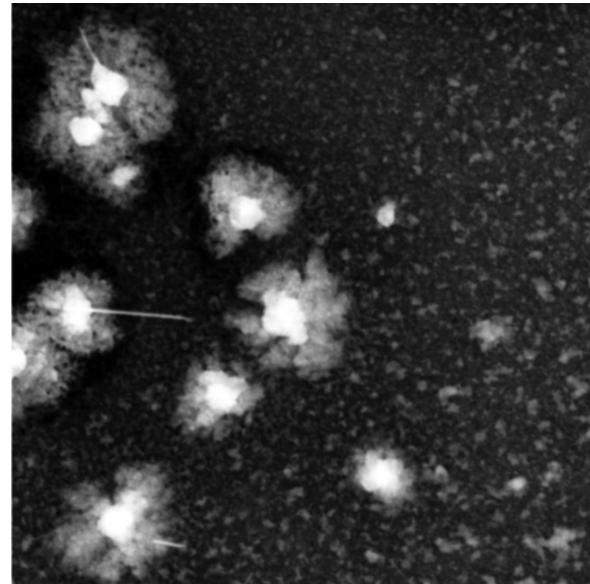
Температура отжига, °С	Молярная концентрация, %				
	Pb	S	Cl	Cd	O
Неотожженный	17.72	51.77	2.35	28.16	0
520 ± 5	52.62	9.77	10.16	10.01	17.44
540 ± 5	56.07	12.11	2.41	5.55	23.86
560 ± 5	66.62	3.02	0	4.84	25.52

Во время отжига происходит перераспределение свинца как в объеме образца, так и на его поверхности. В результате отжига получают поликристаллические гетерофазные образцы, отличающиеся при разных температурах отжига не только размерами фаз, но и соотношением количества фаз на поверхности. Из-за очень низкой растворимости PbS в CdS (0.6 мол.% [13]) и процесса перекристаллизации CdS, происходящего в данном температурном интервале [14], свинец стремится „выйти“ на поверхность, где преимущественно и происходит рост фазы PbS, что подтверждается уменьшением относительного содержания кадмия и ростом содержания свинца по данным оже-спектров. Также на поверхности образцов происходит реакция замещения атомов серы атомами кислорода, что приводит к росту относительного содержания кислорода и снижению содержания серы на оже-спектрах. Таким образом, можно сделать вывод, что реакция замещения происходит в фазе PbS с образованием оксидов свинца. Исходя из данных табл. 1 можно сделать вывод, что наряду с реакцией замещения атомов серы атомами кислорода происходит и реакция восстановления свинца из его сульфида. Поскольку после отжига фоточувствительность в оптическом диапазоне у данных образцов сохраняется, то можно полагать, что обогащенный атомами свинца слой располагается только на поверхности и имеет нанометровую толщину, анализируемую оже-методом. Эти результаты хорошо согласуются с ранее полученными данными вторичной ионной масс-спектрометрии, показывающей преобладание свинца на поверхности, для подобных образцов [8].

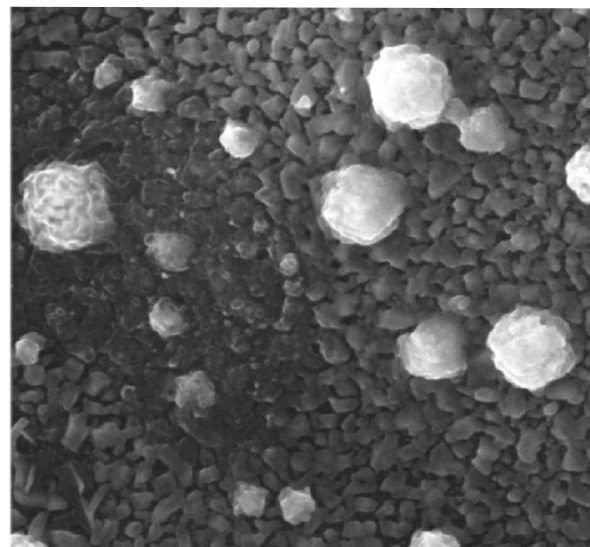
В отличие от неотожженных образцов, морфология отдельных участков отожженной поверхности становится существенно неоднородной. Появляются сферические упорядоченные образования, состоящие из однотипных нанокристаллитов, и области с неупорядоченной структурой, образуемые аморфной фазой с нанокристаллическими включениями внутри (рис. 1–4). Причем сферические поликристаллические образования часто являются центрами разупорядоченных областей (рис. 1, 2). Естественно предположить, что размеры и состав этих образований, возникших во время отжига, существенным образом влияли на изменения радиационной стойкости (табл. 2). Размер нанокристаллитов, из которых состоят образования, также увеличивался с ростом температуры отжига, но несущественно и не превышал 70 нм. Также следует отметить, что все скопления (аморфные

области и кристаллические образования) на поверхности имеют более высокий средний атомный номер, чем основная часть пленочного образца (рис. 1), так как сигнал отраженных электронов для них выше. Можно предположить, что это скопления фаз с повышенным содержанием свинца.

Из сравнения рис. 1–4 и данных табл. 2 следует, что с ростом температуры отжига растет размер скоплений на



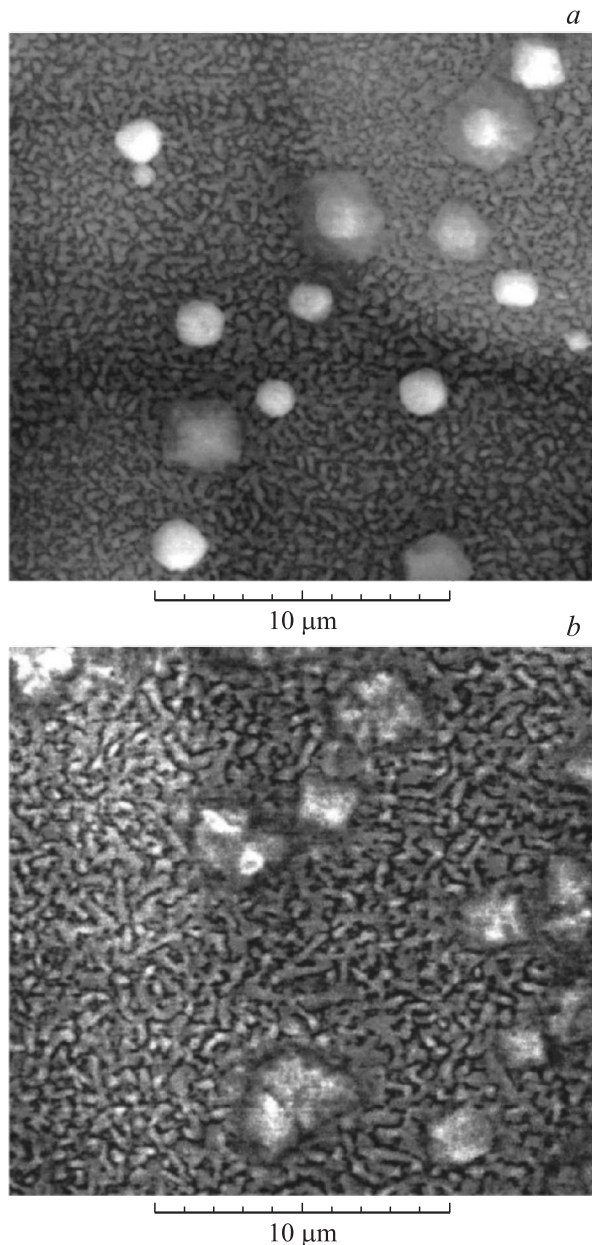
**Рис. 1.** Изображение поверхности образца, отожженного при 520 ± 5°С, в детекторе отраженных электронов. Поле зрения 9.92 мкм.



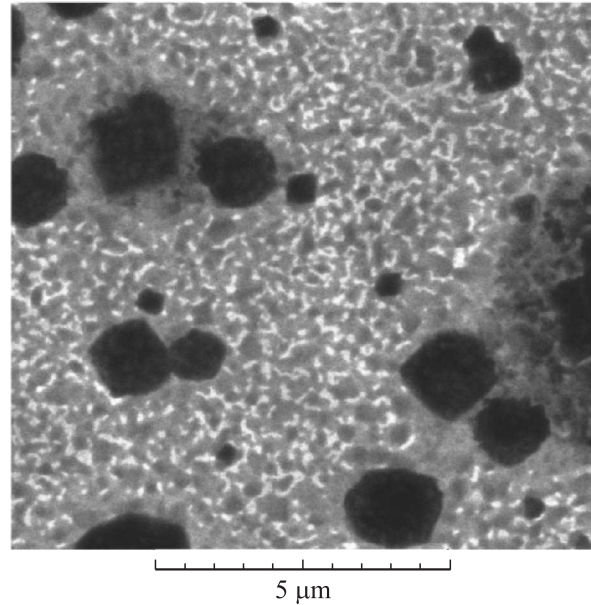
**Рис. 2.** Изображение поверхности образца, отожженного при 540 ± 5°С, в детекторе вторичных электронов. Поле зрения 9.92 мкм.

поверхности, но при этом уменьшается их количество. Оно максимально при  $520 \pm 5^\circ\text{C}$  и минимально при  $560 \pm 5^\circ\text{C}$ . Изменение размеров скоплений связано с тем, что с ростом температуры отжига увеличивается скорость диффузии и, следовательно, растут скорости самоорганизации и роста кристаллитов. Изменение количества поликристаллических образований связано с процессами рекристаллизации, т. е. роста кристаллов за счет их объединения.

Из анализа изображений EBIC (рис. 3, *a*) следует, что в сферических поликристаллических образованиях интенсивно проходит процесс ионизации атомов с образованием электронно-дырочных пар под действием



**Рис. 3.** Изображения в детекторе EBIC (поле зрения 19.84 мкм) поверхностей образцов, полученных при разных температурах отжига: *a* —  $540 \pm 5^\circ\text{C}$ , *b* —  $560 \pm 5^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** Изображение поверхности образца, отожженного при  $540 \pm 5^\circ\text{C}$ , в детекторе катодолуминесценции. Ускоряющее напряжение 10 кВ. Поле зрения 9.92 мкм.

электронного пучка. В результате генерируется намного больше неравновесных электронно-дырочных пар по сравнению как с разупорядоченными областями, так и с остальной поверхностью пленки. На изображениях КЛ данные образования не люминесцируют в видимой области спектра (рис. 4), что позволяет характеризовать их как фазу PbS. В областях, состоящих из аморфной фазы, и в основной части пленки в результате ионизации под действием электронного пучка генерируется меньше электронно-дырочных пар, чем в PbS. Кроме того, аморфная фаза имеет более высокий атомный номер, чем основная часть поверхности, следовательно, можно предположить, что она состоит из оксидов свинца, а основная часть пленки состоит из CdS.

Из сопоставления этих данных с результатами спектроскопии (табл. 1) следует, что наряду с самоорганизацией сульфида свинца на поверхности происходит его окисление, и аморфные образования состоят из оксидов свинца с изолированными кристаллическими включениями PbS. Причем чем выше температура отжига, тем светлее изображение аморфных образований при регистрации сигнала EBIC (рис. 3, *a* и *b*).

Изменение состава образований связано с активизацией процесса диффузии атомов кислорода, реакций замещения атомов серы и восстановления свинца из его сульфида. В противоположность свинцу относительное содержание кислорода на поверхности (2 нм) мало изменяется с температурой отжига, следовательно, лимитирующей стадией процесса замещения атомов серы атомами кислорода в фазе PbS с образованием оксидов свинца будет скорость химической реакции, а не диффузия.



Таблица 2. Параметры скоплений на поверхности образцов

Температура отжига, °С	Средний радиус сферических кристаллизованных образований, мкм	Средний радиус разупорядоченной области с кристаллическим центром, мкм	Доля поверхности, занимаемой всеми образованиями, %
560 ± 5	0.85	2.23	5.8
540 ± 5	0.45	0.58	6.2
520 ± 5	0.31	0.65	7.7

#### 4. Обсуждение результатов

Для объяснения того факта, что пленки, полученные из шихты одинакового состава, но отожженные при разных температурах, имеют различную радиационную стойкость, данные о морфологии и фазовом составе были сопоставлены с процессами, типичными для гетерофазных фоточувствительных пленок, находящихся под действием электронного облучения.

Во время электронного облучения с допороговыми энергиями в гетерофазном материале CdS-PbS протекают следующие процессы:

— допороговое дефектообразование (рост числа пар Френкеля  $V_{Cd}$  и  $Cd_i$ ,  $Cu_{Cd}$ , образование ассоциатов мелких доноров  $Cd_i$  и  $Cu_i$ ) [1,6];

— радиационно-стимулированная диффузия [15], приводящая к существенному росту скорости диффузии в широкозонной фазе.

Согласно теории геттерирования дефектов из широкозонной матрицы CdS узкозонными включениями PbS [6], рост радиационной стойкости возникает за счет поля гетероперехода между фазами CdS и PbS, способствующего стоку положительно заряженных дефектов (в первую очередь, межузельного  $Cd_i$  [6]), и очень низкого коэффициента диффузии дефектов в фазе PbS. Таким образом, дефекты геттерируются узкозонными включениями PbS, что является энергетически выгодным, и вероятность их выхода обратно очень мала [6]. Отсюда можно сделать вывод, что чем больше общая площадь границ между указанными фазами, тем интенсивнее геттерирование радиационных дефектов и тем соответственно выше радиационная стойкость. Но следует отметить, что узкозонные включения имеют конечные размеры, т.е. они могут „захватить“ конечное число дефектов. Поэтому при малых размерах включений, несмотря на их большое количество и значительную площадь поверхности, радиационная стойкость снижается. Таким образом, должен существовать некий оптимальный размер узкозонной фазы. Исходя из полученных экспериментальных данных, этому условию соответствует образец, отожженный при  $540 \pm 5^\circ\text{C}$  (см. табл. 2, рис. 2 и 3, а).

Кроме того, при высокой температуре отжига из-за процесса окисления поверхности фазы PbS с образованием оксидов свинца, простой гетеропереход CdS-PbS переходит в более сложный (например, CdS-PbO<sub>1</sub>-PbS), что затрудняет процесс удаления дефектов из широ-

козонной фоточувствительной матрицы CdS. Ширина запрещенной зоны оксидов свинца сравнима с CdS, который является полупроводником *n*-типа [12]. Из-за переизбытка свинца на поверхности можно ожидать, что оксиды свинца — также *n*-типа или даже *n*<sup>+</sup> [10]. Таким образом, для диффузии положительно заряженных дефектов из CdS в оксиды свинца образуется барьер. Это предположение подтверждается экспериментальными данными, которые показывают, что образцы с большим количеством оксидов свинца (отожженные при  $560^\circ\text{C}$ ) обладают низкой радиационной стойкостью, близкой к „чистому“ CdS.

#### 5. Заключение

В результате комплексного исследования влияния морфологии и состава фаз поверхности на радиационную стойкость гетерофазного фоточувствительного материала CdS-PbS установлено, что рост радиационной стойкости коррелирует с ростом сферических скоплений на поверхности, состоящих из кристаллитов с преимущественным содержанием PbS. Было установлено, что с ростом температуры отжига происходят рост данных скоплений и изменение их состава вследствие реакции замещения атомов серы атомами кислорода. Причем увеличение размеров скоплений происходит почти в 3 раза, а процент занимаемой ими площади поверхности при этом уменьшается на 25%, что связывается с процессами рекристаллизации на поверхности. Результаты оже-спектрометрии показывают, что с ростом температуры отжига существенно возрастает количество свинца и кислорода на поверхности и снижается количество серы и кадмия. Максимальная радиационная стойкость наблюдается при оптимальном соотношении размеров и количества скоплений кристаллитов PbS на поверхности образца, что в случае образцов CdS-PbS соответствует технологическому режиму с температурой отжига  $540^\circ\text{C}$ . Окисление поверхности и образование оксидов свинца приводит к существенному снижению радиационной стойкости.

Выражаем признательность А.Г. Рокаxu, профессору Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, за обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-08-00764-а).

## Список литературы

- [1] Г.Л. Мирончук, Г.Е. Давидюк, В.В. Божко, В. Кажукаускас. ФТП, **44** (5), 694 (2010).
- [2] Г.Е. Давидюк, А.Г. Кевшин, В.В. Божко, В.В. Галян. ФТП, **43** (11), 1441 (2009).
- [3] Г.Е. Давидюк, В.В. Божко, Л.В. Булатецкая. ФТП, **42** (10), 1263 (2008).
- [4] Г.Е. Давидюк, В.В. Божко, Г.Л. Мирончук, В.З. Панкевич. ФТП, **49** (12), 2133 (2007).
- [5] А.Г. Роках. Письма ЖТФ, **10** (13), 820 (1984).
- [6] В.Э. Бухаров, А.Г. Роках, С.В. Стецюра. ЖТФ, **73** (2), 93 (2003).
- [7] А.Г. Роках, А.В. Кумаков, Н.В. Елагина. Патент 845685 РФ, МКИ Н 01 Б 21/30/. Заявлено 07.02.80. Опубл. 01.07.93. Бюл. № 25.
- [8] С.В. Стецюра, И.В. Маляр, А.А. Сердобинцев, С.А. Климова. ФТП, **43** (8), 1102 (2009).
- [9] А.А. Сердобинцев. Автореф. канд. дис. (Саратов, Саратов. гос. ун-т, 2006).
- [10] В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев. *Фотопроводящие окислы свинца в электронике* (Л., Энергия, 1979).
- [11] К. Канауа, С. Окаюама. J. Phys. D, **5**, 43 (1972).
- [12] З.И. Кирьяшкина, А.Г. Роках, Н.Б. Кац и др. *Фотопроводящие пленки (типа CdS) сульфида кадмия* (Саратов, Изд-во Саратов. ун-та, 1979).
- [13] В.Н. Томашик, В.И. Грищив. *Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>*. Справочник (Киев, Наук. думка, 1982).
- [14] А. Вехт. В сб. *Физика тонких пленок*, под ред. Г. Хасса, Р.Э. Туна (М., Мир, 1968) т. 3, с. 173.
- [15] В.А. Степанов. ЖТФ, **68** (8), 67 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

## The influence of morphology and surface composition on radiation stability of heterogeneous material CdS-PbS

I.V. Malyar, S.V. Stetsyura

Chernyshevsky Saratov State University  
410012 Saratov, Russia

**Abstract** The heterogeneous photosensitive material CdS-PbS was complex investigated by scanning electron microscopy and Auger-spectrometry. The dependence of CdS-PbS radiation stability on morphology and surface composition was found. The influence of annealing temperature on growth of aggregations with PbS predominance and changing of its composition, in consequence of substitution reaction of sulfur atoms by oxygen atoms, was revealed. The last process leads to decreasing of radiation stability of heterogeneous photosensitive material CdS-PbS in consequence of decreasing of hetering because of creation of intermediate oxide layer between PbS and CdS. The increasing of scales and numbers of spherical aggregations on the surface consisting of crystallites with PbS predominance results in increasing of radiation stability.