

## ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ОТВЕТСТВЕННОЙ ЗА АНОМАЛЬНУЮ ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ ГРАНИ (0001) КРИСТАЛЛОВ CdS

Дроздова И. А., Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Шульга Е. П.,  
Шейнкман М. К.

Показано, что структура, ответственная за аномальную температурную зависимость проводимости на грани (0001) кристаллов CdS, отсутствует на свежесколотой поверхности и образуется в процессе выдерживания сколотого кристалла как на воздухе, так и в атмосфере инертного газа. Процесс образования структуры является термоактивируемым. Образование структуры начинается, по-видимому, с появления отдельных островков, которые постепенно разрастаются вширь и вглубь и затем перекрываются, образуя сплошной слой.

Ранее нами было обнаружено, что на грани (0001) кристаллов CdS, CdSe, CdSSe наблюдается аномальная температурная зависимость проводимости (АТЗП): при охлаждении высокоомного ( $\rho_{300\text{ K}} > 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) кристалла в тем-

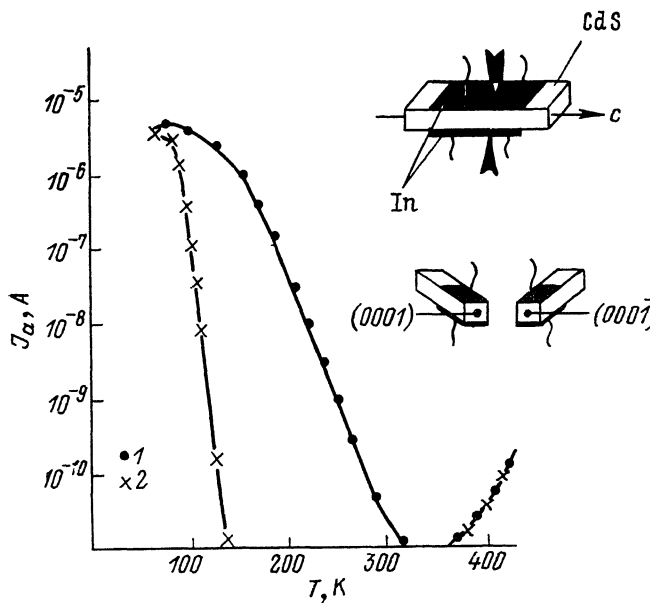


Рис. 1. Температурная зависимость темнового тока на грани (0001) кристалла CdS, измененная при охлаждении (1) и нагреве (2).

Справа сверху — схема раскалывания и монтажа кристалла.

ноте от 300 до 77 К проводимость этой грани возрастает на 4—6 порядков (рис. 1), при этом проводимость при 77 К оказывается тем больше, чем больше скорость охлаждения [1]. Рост темновой проводимости сопровождается увеличением фоточувствительности грани и появлением остаточной проводимости [1, 2]. Эффект наблюдается на сколотой поверхности. На основании исследования температурной зависимости и кинетики релаксации темновой и фотопрото-

димости, эффекта Холла, а также экситонной люминесценции было показано, что АТЗП на грани (0001) обусловлена образованием при охлаждении метастабильных водородоподобных доноров в тонком слое у поверхности грани [2]. Нагрев образца приводит к разрушению возникающих при охлаждении доноров и переходу системы в равновесное (стабильное) состояние. Оба состояния — высокоомное (равновесное) и низкоомное (метастабильное) могут быть многократно воспроизведены на одном и том же сколе [1, 2]. Таким образом, приповерхностная область грани (0001) обладает специфической структурой, которая способна перестраиваться при понижении температуры. Возникновение такой структуры может быть связано как с кристаллографическими особенностями грани (0001), так и с ионными процессами, протекающими в приповерхностном

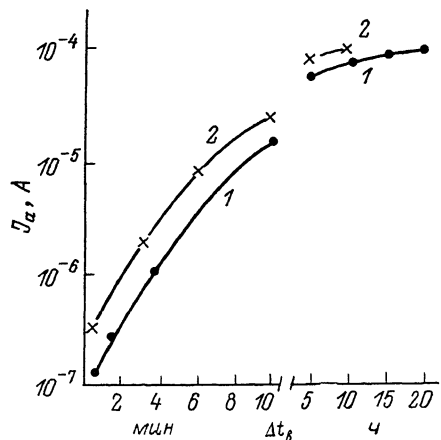


Рис. 2. Зависимость «аномального» тока, измеренного при 77 К, от времени выдерживания сколотого кристалла при 300 К на воздухе (1) и в газообразном гелии (2).

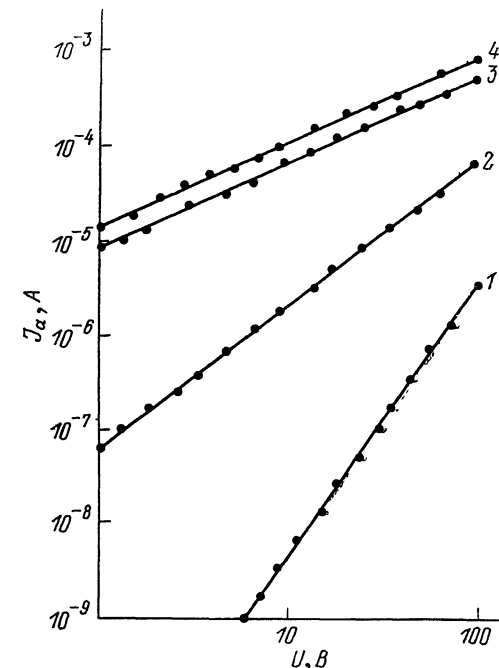


Рис. 3. ВАХ аномального тока, измеренные при 77 К после выдерживания сколотого кристалла при 300 К на воздухе в течение 30 с (1), 10 мин (2), 5 ч (3) и 20 ч (4).

слое после раскалывания кристалла под воздействием различных внешних факторов. С целью выяснения, имеют ли место такие процессы, и если имеют, то какие факторы влияют на их протекание, в настоящей работе исследовалась зависимость электрических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств грани (0001) от времени, прошедшего после раскалывания кристалла, а также изменение этих свойств под действием различных внешних факторов.

### Экспериментальные результаты

Исследовались объемные высокоомные ( $\rho_{300\text{ K}} > 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) кристаллы CdS. Образцы выкалывались из слитка в виде брусков и затем раскалывались пополам перпендикулярно с-оси (рис. 1). Грани (0001) и (000 $\bar{1}$ ) (кадмиевая и серная соответственно) идентифицировались с помощью травления [3]. Electroды из расплавленного индия наносились на призматические грани, как показано на рис. 1, что позволяло производить измерения характеристик сколотых поверхностей сразу же после раскалывания кристалла. Поскольку проводимость и фоточувствительность приповерхностного слоя грани (0001) при  $T < 300 \text{ K}$  существенно превышают проводимость и фоточувствительность остального кристалла [1, 2], измеренные таким образом характеристики определяются параметрами приповерхностного слоя. Раскалывание кристалла и выдерживание образцов после раскола производились в темноте.

Исследования показали, что на свежесколотой поверхности «аномальная» проводимость не наблюдается: если сразу же после раскола образец погрузить

в жидкий азот, темновая проводимость грани (0001) оказывается неизмеримо малой. Выдерживание сколотого кристалла на воздухе при 300 К в течение времени  $\Delta t_b = 20-30$  с приводит к появлению при 77 К заметного аномального тока  $J_a$  на грани (0001). С увеличением  $\Delta t_b$ ,  $J_a$  возрастает и при  $\Delta t_b = 20-30$  ч достигает насыщения (рис. 2, кривая 1), после чего в течение длительного времени остается практически неизменным и хорошо воспроизводится при многократном повторении цикла нагрев—охлаждение. Повышение температуры приводит к ускорению этого процесса, так что при  $T=400$  К насыщение  $J_a$  достигается в течение нескольких десятков секунд.

На разных стадиях процесса измерялись вольт-амперные характеристики аномального тока при 77 К. Как видно из рис. 3, при малых  $\Delta t_b$  ВАХ сверх-

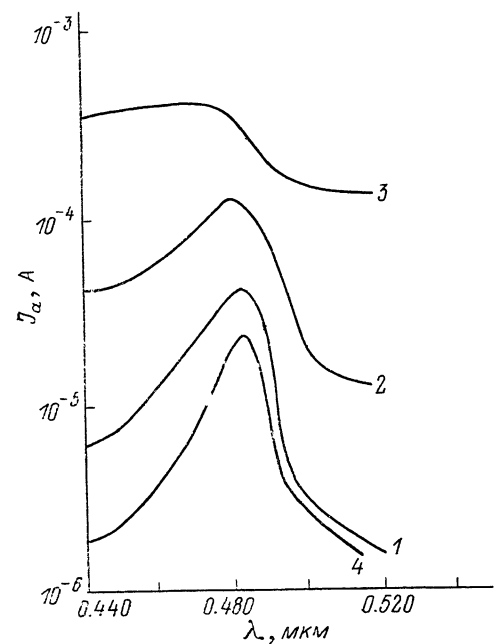


Рис. 4. Спектры фототока, измеренные на грани (0001) при 77 К после выдерживания сколотого кристалла при 300 К на воздухе в течение 30 с (1), 10 мин (2) и 20 ч (3), а также после прогрева образца до 300 °С (4).

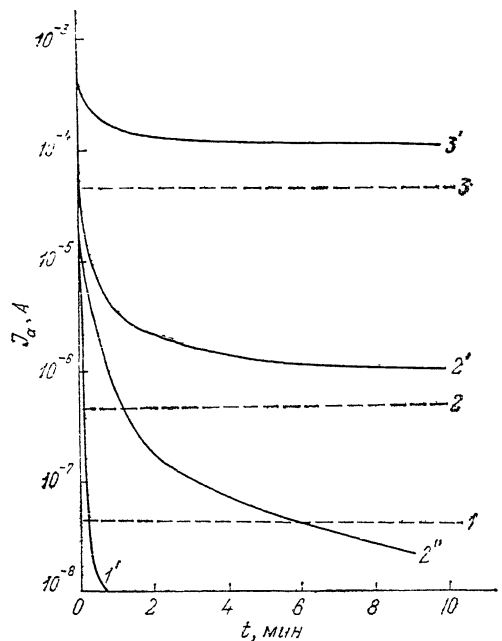


Рис. 5. Релаксация фототока на грани (0001) при 77 К после выдерживания сколотого кристалла на воздухе при 300 К в течение 30 с (1'), 10 мин (2', 2'') и 20 ч (3') после освещения слабым (1', 2') и сильным (2'', 3') светом.

Линии 1—3 обозначают уровень аномального тока после охлаждения от 300 до 77 К в темноте.

линейна. С увеличением  $\Delta t_b$  наклон ВАХ уменьшается и при  $J_a \approx J_a^{\max}$  она становится линейной. Чтобы исключить влияние изменения наклона ВАХ на результаты измерений, все измерения производились при одном и том же напряжении  $U=50$  В на образце.

Известно, что поверхность кристаллов CdS эффективно адсорбирует кислород воздуха, что приводит к протеканию ионных процессов в приповерхностной области кристалла [4, 5]. Последние имеют примерно такую же длительность протекания при 300 и 400 К, что и процесс насыщения  $J_a$ . Чтобы проверить, не связано ли образование структуры, ответственной за АТЗП, с адсорбцией кислорода, раскальвание кристалла и выдерживание его при 300 К производились также в атмосфере гелия. Оказалось, что в атмосфере гелия процесс постепенного увеличения  $J_a$  после скола также имеет место и протекает практически с той же скоростью, что и на воздухе (рис. 2, кривая 2).

Рост  $J_a$  с увеличением  $\Delta t_b$  сопровождается увеличением фоточувствительности грани (0001), при этом очувствление наблюдается преимущественно для поверхностно поглощаемого света (рис. 4). В [1, 2] было показано, что после

выключения возбуждающего света на грани (0001) имеет место остаточная проводимость (ОП), т. е. ток релаксирует чрезвычайно медленно и в течение длительного времени превышает темновое значение. Оказалось, однако, что при малых  $\Delta t_b$  ОП отсутствует. В этом случае, напротив, после освещения кристалла слабым рассеянным светом ток падает ниже темнового уровня. При увеличении  $\Delta t_b$  на слабом свете появляется ОП, однако после освещения образца сфокусированным светом лампы накаливания ток снова падает ниже уровня  $J_a$ . При  $J_a \approx J_a^{max}$  освещение образца сфокусированным светом лампы накаливания не вызывает гашения  $J_a$  и приводит только к появлению ОП (рис. 5). Таким образом, в зависимости от интенсивности возбуждающего света после освещения может наблюдаться как ОП, так и гашение  $J_a$ , причем чем больше  $J_a$ , тем более интенсивный свет нужен для гашения. После гашения  $J_a$  со временем не восстанавливается.

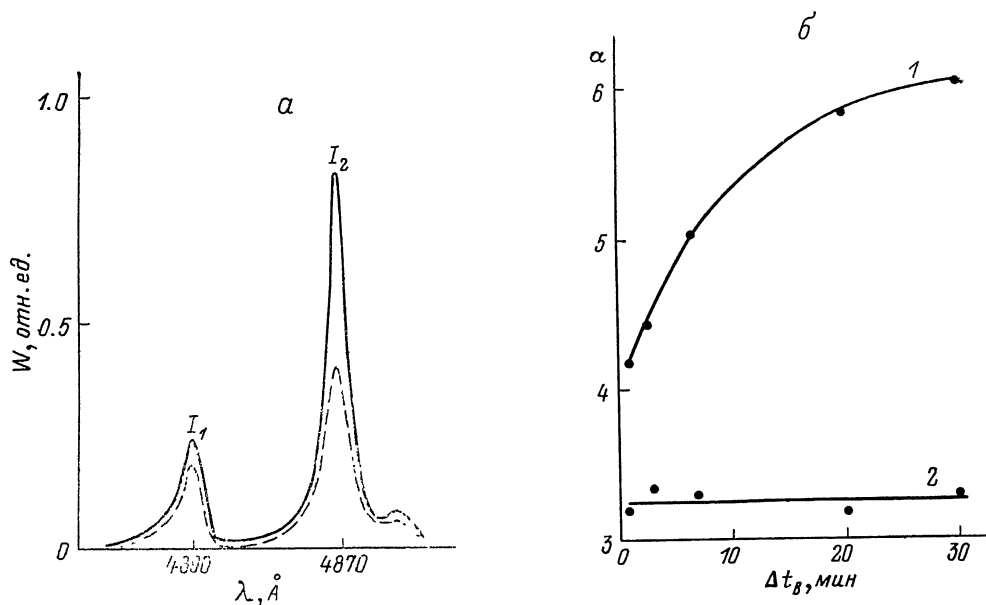


Рис. 6.

*a* — спектр экситонной люминесценции, измеренный на грани (0001) после выдерживания сколотого кристалла при 300 К на воздухе в течение 20 ч (сплошная кривая) и после нагрева до 300 °С (штриховая); *б* — зависимость  $\alpha$  от времени выдерживания сколотого кристалла при 300 К в атмосфере гелия для грани (0001) (1) и грани (000 $\bar{1}$ ) (2).

В спектрах экситонной люминесценции грани (0001) наблюдались обычные для CdS линии  $I_1$  и  $I_2$ , первая из которых обусловлена излучением экситонов, связанных на мелких нейтральных акцепторах, вторая — излучением экситонов, связанных на нейтральных водородоподобных донорах (рис. 6, *a*). Соотношение интенсивностей этих линий  $\alpha = W_{I_2}/W_{I_1}$  несет информацию о соотношении концентраций мелких доноров и акцепторов в приповерхностной области кристалла [6]. Оказалось, что с увеличением  $\Delta t_b$   $\alpha$  на грани (0001) возрастает (рис. 6, *б*, кривая 1). Для сравнения такие же измерения были проведены на грани (000 $\bar{1}$ ). Как видно из рисунка, на серной грани изменения  $\alpha$  со временем после скола не наблюдается. Некоторый разброс значений  $\alpha$  связан, по-видимому, с изменением юстировки кристалла от измерения к измерению (рис. 6, *б*, кривая 2).

Как отмечалось выше, если образец хранить при комнатной температуре, эффект АТЗП после достижения насыщения длительное время остается практически неизменным. Кратковременный нагрев образца до 250—300 °С на воздухе, в атмосфере инертного газа или вакууме  $10^{-6}$  мм Hg приводит к исчезновению АТЗП, понижению фоточувствительности грани (0001) и уменьшению  $\alpha$  (рис. 4, *б*). После травления в соляной кислоте эффект восстанавливается. Оказалось, что на начальной стадии образования эффект более чувствителен к внеш-

ним воздействиям, чем в состоянии насыщения. Так, при  $J_a \ll J_a^{\max}$  АТЗП исчезает уже после прогрева до  $T \approx 150$  °С. Резкое охлаждение (быстрое погружение в жидкий гелий) на этой стадии приводит к заметному уменьшению  $J_a$ , в то время как при  $J_a \approx J_a^{\max}$  эта процедура практически не оказывает влияния на величину  $J_a$ .

### Обсуждение результатов

В [2] было показано, что приповерхностная область грани (0001) обладает специфической структурой. Эта структура содержит центры, способные при охлаждении переходить в метастабильное состояние, в котором они представляют собой водородоподобные доноры. Приведенные выше результаты позволяют сделать вывод, что такая структура отсутствует на свежесколотой поверхности и образуется со временем. Об этом свидетельствуют рост  $J_a$  и усиление линии  $I_2$  с увеличением  $\Delta t_b$ . Исходя из времени, необходимого для достижения насыщения эффекта при 300 и 400 К, можно приблизительно оценить энергию активации этого процесса. Такая оценка дает величину 0.6—0.7 эВ. Сверхлинейность ВАХ на начальном этапе появления  $J_a$  и ее переход к линейности по мере насыщения эффекта позволяют предположить, что образование структуры происходит неоднородно, в виде островков, между которыми сохраняются участки, не содержащие перестраивающихся центров. С увеличением  $\Delta t_b$  эти островки разрастаются и, наконец, сливаются. Возможно, образование таких островков происходит вблизи некоторых затравок. Такими затравками могут служить, например, скопления атомов кадмия, которые обычно наблюдаются на сколотой поверхности CdS [7, 8].

Следует отметить, что сколотая поверхность кристалла, скорее всего, является не идеально гладкой, но ступенчатой. Если ступеньки существуют, то их толщина не должна превышать толщины проводящего слоя (100—500 Å согласно [2]). Можно предположить, что структура, ответственная за АТЗП, образуется сначала на поверхности ступеньки, а затем «прорастает» вглубь. С этим предположением согласуется тот факт, что на начальном этапе образования структуры  $J_a$  значительно чувствительнее к воздействию внешних факторов, чем в том случае, когда эффект близок к насыщению. Механизм образования структуры, ее перехода в метастабильное и равновесное состояния, а также природа перестраивающихся центров требуют дальнейшего исследования.

### Список литературы

- [1] Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Шульга Е. П. // УФЖ. 1988. Т. 33. В. 11. С. 1673—1676.
- [2] Korsunskaya N. E., Markevich I. V., Shulga E. P., Sheinkman M. K. // Abstracts of Int. Symp. on DX-Centers and other metastable defects in Semiconductors. Manterudorf, 1991. P. 39.
- [3] Czyzak S. J. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. N 1. P. 94.
- [4] Ахоян А. П., Корсунская Н. Е., Маркевич И. В. // Письма ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 1. С. 41—46.
- [5] Ахоян А. П., Корсунская Н. Е., Маркевич И. В. // ЖПС. 1988. Т. 49. В. 5. С. 859—861.
- [6] Subham M. A., Islam M. N., Woods J. // J. Phys. Chem. Sol. 1972. V. 33. N 2. P. 229—240.
- [7] Бабянчук В. С., Сердюк В. В. // ФТТ. 1968. Т. 10. В. 2. С. 645—647.
- [8] Böer K. W., Kennedy C. A. // Phys. St. Sol. 1967. V. 19. N 1. P. 203—210.

Институт полупроводников  
АН УССР  
Киев

Получена 12.05.1991  
Принята к печати 17.05.1991