

Эволюция плотности состояний в процессе фазовых превращений пленок сульфотеллуридов кадмия, синтезированных в резко неравновесных условиях

© А.П. Беляев, В.П. Рубец, М.Ю. Нуждин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
198013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 апреля 2000 г. Принята к печати 19 апреля 2000 г.)

Сообщается о результатах структурных, электрических и фотоэлектрических исследований процессов фазовых превращений в слоях твердых растворов сульфида и теллурида кадмия, синтезированных в резко неравновесных условиях. В качестве модельного процесса выбран термоактивируемый распад однофазного раствора $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, содержащего фазу α_1 ($x_1 = 0.4-0.6$). Показано, что воздействие температуры приводит к формированию гетерофазной системы с двумя фазами α_2 ($x_2 = 0.1-0.2$) и α_3 ($x_3 = 0.78-0.99$). Приводятся электронограммы, спектр фототока и температурные зависимости темновой проводимости в процессе фазовых превращений и после них. Результаты электрических и фотоэлектрических исследований сопоставляются с результатами структурных исследований. Демонстрируется, что изменения темновой проводимости в процессе фазовых превращений одновременно отражают эволюцию плотности состояний вблизи уровня Ферми.

Введение

Известно, что электрофизические свойства весьма чувствительны к изменениям структуры. Поэтому представляется перспективным использовать их исследования для анализа процессов фазовых превращений. В связи с этим далее приводятся результаты изучения электрических и фотоэлектрических свойств в процессе термоактивированного распада пленок твердых растворов (ТР) сульфотеллурида кадмия, и анализируются возможности их применения для исследования процессов фазовых превращений.

Исследованные образцы и методика эксперимента

Исследовались слои ТР $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0.4 < x < 0.6$), приготовленные методом термического испарения и конденсации в резко неравновесных условиях [1]. Выбор метода определялся целью исследования, предполагающей модельный объект, склонный к фазовым превращениям. В качестве подложек использовались листочки слюды мусковит. Толщина пленок для всех исследованных образцов не превышала нескольких десятков долей мкм. Слои имели поликристаллическую структуру с кристаллитами кубической модификации как до термического воздействия, так и после него.

Перед электрическими измерениями образцы разрезались на несколько частей и на ряд из них наносились серебряные контакты. Омичность контактов контролировалась по начальным участкам вольт-амперных характеристик.

Структурные исследования проводились на электронографе ЭМР-100 и электронном микроскопе ПЗМ-100. Электрические измерения проводились в токовом режи-

ме в вакууме 10^{-3} Па с использованием электрометра В7-30 и специального терморегулятора, позволявшего поддерживать температуру как постоянной (с точностью 0.1 К), так и изменять ее по линейному закону. Скорость нагрева и охлаждения варьировалась в диапазоне 0.05–0.2 К/с.

Возможность влияния измерительного электрического поля на фазовые превращения контролировалась путем сравнения свойств образцов, претерпевавших фазовые превращения под действием электрического поля, со свойствами образцов, подвергнутых фазовым превращениям без поля.

Влияние температуры на свойства контактов проверялось путем сравнения электрических свойств образцов с контактами, нанесенными до отжига, со свойствами образцов, в которых контакты наносились после температурного воздействия.

Результаты эксперимента

Исследовалось влияние температурного воздействия на структуру, фазовый состав, электрические и фотоэлектрические свойства слоев ТР сульфотеллуридов кадмия в зависимости от характеристик температурного поля.

Основные результаты эксперимента представлены на рис. 1, 2.

На рис. 1 представлены типичные электронограммы от свежеприготовленной и от подвергнутой температурному воздействию пленок ТР. На этом рисунке кривой 1 указывается на присутствие в свежеприготовленной пленке только одной фазы α_1 , соответствующей составу ТР с $x_1 = 0.5$. Кривой 2, полученной для отожженного образца, указывается на появление в объеме двух фаз α_2 и α_3 : ТР $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ с составом $x_2 = 0.15$ и $x_3 = 0.85$ соответственно.

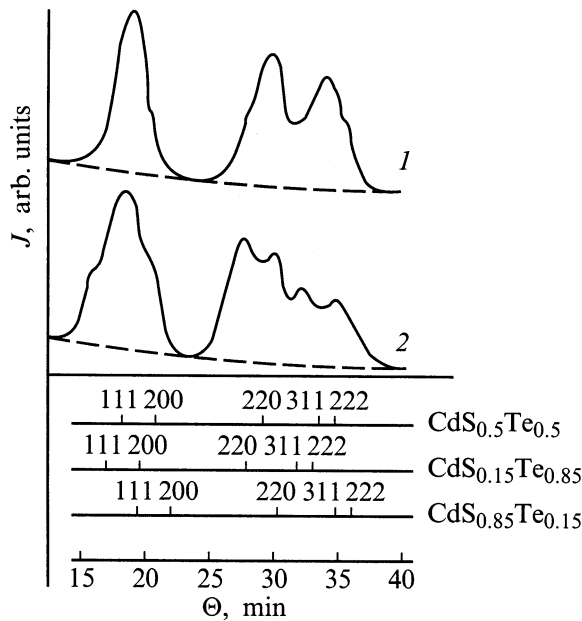


Рис. 1. Электронограммы пленок системы CdS–CdTe: 1 — до отжига, 2 — после отжига.

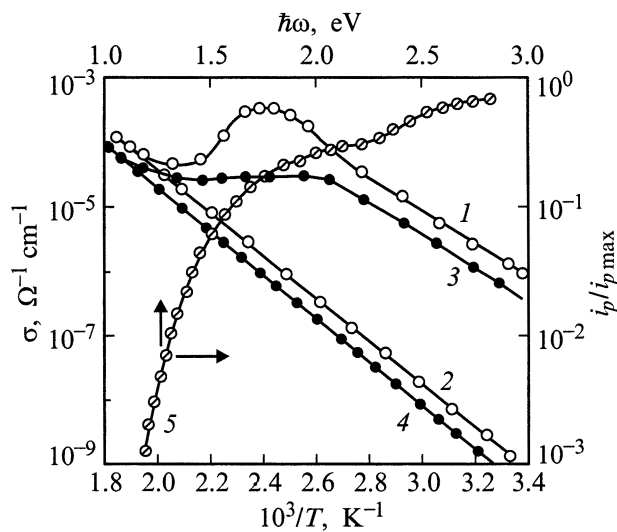


Рис. 2. Изменения проводимости σ при фазовых превращениях слоя $\text{CdS}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ при нагреве со скоростью ν (1, 3) и температурные зависимости проводимости указанных слоев после фазовых превращений (2, 4). 1, 2 — $\nu = 0.05 \text{ K/c}$; 3, 4 — $\nu = 0.2 \text{ K/c}$ (шкала проводимостей — слева, шкала температур — внизу). 5 — типичный спектр фототока слоя $\text{CdS}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (шкала токов — справа, шкала энергий фотонов — вверху).

Нарушения фазовой однородности образцов после отжига регистрировались также по оптическому спектру пропускания [2]. Характер электронограмм не зависел от использованных в работе способов отжига образцов.

На рис. 2 показано типичное поведение электрической проводимости пленок σ в процессе отжига в зависимости от скорости нагрева образцов. Кривая 1 характеризует

темновую проводимость свежеприготовленного образца, нагреваемого со скоростью 0.05 K/c . Начальному ее участку соответствует постоянная энергия активации порядка 0.5 эВ . При температуре $T \approx 360 \text{ K}$ скорость увеличения проводимости с температурой несколько возросла, а затем быстро уменьшалась, после чего температурная зависимость проводимости выходила на простую экспоненту с энергией активации 0.72 эВ . Указанная экспоненциальная температурная зависимость сохранялась в дальнейшем во всем исследуемом температурном диапазоне при последующих нагреваниях и охлаждениях (кривая 2). Простая экспоненциальная температурная зависимость с той же самой энергией активации для данного образца хорошо воспроизводилась и после выноса образца в воздушную атмосферу.

Кривые 3, 4 на рис. 2 отражают изменения проводимости другой части того же самого слоя $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, но нагреваемого со скоростью 0.2 K/c . Выдержка образцов при максимальной температуре нагрева в течение нескольких часов не изменяла их проводимость при этой температуре.

Интегральным результатом температурного воздействия являлось многократное уменьшение удельной проводимости слоев (для образцов, результаты исследования которых демонстрируются рис. 1, 2, уменьшение составляло 3 порядка). Образцы с аналогичными свойствами можно было получить из свежеприготовленных слоев "ударным" нагревом с помощью электронного пучка.

Влияние скорости нагрева на свойства образцов было обнаружено при исследовании фотопроводимости. Чем меньше была скорость нагрева, тем большую кратность возрастания фотопроводимости можно было получить от образца. Так, например, частичка образца, отожженного при скорости нагрева 0.5 K/c (рис. 2, кривые 1, 2), после отжига при комнатной температуре обладала кратностью возрастания фотопроводимости на 3 порядка, а частичка того же образца, нагретая "ударным" способом, была практически нефоточувствительна (облучали светом от лампы накаливания мощностью в 90 Вт). Свежеприготовленные образцы обладали кратностью возрастания фотопроводимости, не превышающей несколько раз.

Типичный спектр фотопроводимости образцов демонстрируется на рис. 2 кривой 5. Отжиг практически не влиял на вид спектра фотопроводимости, как не влиял на спектр поглощения образцов. Температурные зависимости фототока имели вид, характерный для мономолекулярного режима рекомбинации, и их качественный вид после температурного воздействия не изменялся. Люксамперные характеристики всех исследованных образцов были линейными.

Обсуждение результатов

Как можно видеть из рис. 1, свежеприготовленные пленки представляли собой однородные ТР, содержащие только одну фазу α_1 . Для образца, электронограмма

которого представлена на рис. 1, фаза α_1 — это твердый раствор $\text{CdS}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Для других исследованных образцов это мог быть ТР с составом из диапазона $x_1 = 0.4-0.6$. Такой состав, согласно равновесной диаграмме состояния [3], соответствует области ограниченной взаимной растворимости, причем той части области, где, как можно было бы ожидать, должна иметь место абсолютная потеря устойчивости ТР. Следовательно, свежеприготовленные образцы представляли собой метастабильные системы, удерживаемые в неравновесном состоянии внутренними потенциальными барьерами. Отжиг таких систем должен вызывать распад исходного ТР и образование гетерогенной тонкопленочной структуры, состоящей из двух ТР: одного — на основе теллурида кадмия (α_2) и второго — на основе сульфида кадмия (α_3). Состав их должен соответствовать областям взаимной растворимости компонентов на равновесной диаграмме состояния системы.

Результаты, полученные нами для системы $\text{CdS}-\text{CdTe}$, полностью соответствуют вышесказанному. Электронографически и оптически после отжига в образцах регистрировалась смесь двух фаз $\alpha_2 + \alpha_3$. Состав фаз α_2 и α_3 соответствовал областям взаимной растворимости ($x_2 = 0.1-0.2$; $x_3 = 0.78-0.99$). Последующие температурные воздействия не влияли ни на электронограмму, ни на электрические и фотоэлектрические свойства. Таким образом, можно утверждать, что действительно в настоящей работе исследовался процесс фазового перехода системы (однородного ТР) из метастабильного состояния в состояние равновесное (двухфазная смесь ТР).

Переход системы из метастабильного состояния в равновесное осуществляется, как правило, флуктуационным путем, т.е. через образование и рост зародышей новой фазы. Процесс связан с определенным временем. Естественно, что условия, имеющие место в течение этого времени, должны влиять и на кинетику фазового превращения и на свойства вновь образующихся фаз. Сказанное объясняет причину различия электрических и фотоэлектрических свойств образцов ТР, подвергнутых отжигу при разных скоростях нагрева. Она кроется в таких различиях структуры, которые электронографически зарегистрировать не удастся. В связи с этим попытаемся проанализировать кинетику термоактивируемого распада однородного метастабильного ТР, исходя из электрофизических свойств последнего.

Конденсированные слои ТР относятся к неупорядоченным системам [4]. Перенос заряда при высоких температурах в таких системах осуществляется по краю подвижности и описывается выражением [5]

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp[-(E_c - E_F)/kT], \quad (1)$$

которое качественно удовлетворяет нашим экспериментальным данным. Здесь σ_{\min} — минимальная металлическая проводимость, E_c — край подвижности, E_F — уровень Ферми, k — постоянная Больцмана, T — температура. В пользу токопереноса по краю подвижности свидетельствуют и результаты расчетов. Согласно Дэвису

и Мотту [5], своеобразным тестом на проводимость по краю подвижности является представление экспериментальной проводимости в виде

$$\sigma = C \exp(-E/kT)$$

с последующим вычислением параметра C . Для исследованных образцов как до, так и после отжига, величина множителя C имела значения порядка $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что хорошо согласуется с результатами Дэвиса и Мотта и с минимальной металлической проводимостью σ_{\min} в выражении (1). Таким образом, мы можем констатировать токоперенос по краю подвижности как в процессе фазового превращения, так и после него.

Существенное изменение темновой проводимости при токопереносе по краю подвижности, подобное имевшему место при отжиге исследованных образцов, возможно лишь за счет изменения положения уровня Ферми. Это могут быть две причины. Первая — изменение величины щели подвижности, вторая — изменение плотности состояний. Экспериментальных фактов в пользу первой причины выявлено не было. Более того, исследования фотопроводимости свидетельствовали об обратном: ни спектр фотопроводимости, ни спектр поглощения практически не изменялись при отжиге. В то же время ряд экспериментальных результатов свидетельствует в пользу второй причины. Это — характер спектра фотопроводимости (рис. 2, кривая 5), линейная люксамперная характеристика, зависимость величины фототока от режима отжига и устойчивость характера температурной зависимости фототока к температурным воздействиям.

Действительно, первые два факта указывают на то, что фототок в исследованных образцах был мономолекулярным [5]:

$$i_p = eF\mu_D G\tau, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, F — напряженность электрического поля, μ_D — дрейфовая подвижность, G — скорость генерации неравновесных носителей, τ — время жизни неравновесных носителей. Выражение (2) указывает на возможные причины зависимости фототока от режима отжига: изменение μ_D и τ . В обсуждаемом эксперименте существенное изменение μ_D маловероятно, поскольку величина μ_D обычно определяет характер температурной зависимости фототока, а здесь последняя была устойчива к действию температуры. Остается время жизни τ . Оно весьма чувствительно к концентрации уровней дефектов вблизи уровня Ферми. Следовательно, разные фоточувствительные свойства сульфотеллуридов кадмия обусловлены именно разной плотностью состояний вблизи уровня Ферми.

Таким образом, можно утверждать, что фоточувствительные свойства, приобретаемые образцами ТР сульфотеллуридов кадмия в процессе их фазовых превращений, обусловлены изменением плотности состояний вблизи уровня Ферми. Плотность состояний в свою очередь определяет положение уровня Ферми. Положение же уровня Ферми, как показано выше, определяет темновую

проводимость. Поэтому изменение темновой проводимости, происходящие в сульфотеллуридах кадмия в процессе отжига (рис. 2, кривые 1, 3), одновременно отражают и эволюцию плотности состояний вблизи уровня Ферми и характер изменений положения уровня Ферми в ходе фазовых превращений.

В заключение — замечание, касающееся максимума на температурной зависимости темновой проводимости (рис. 2, кривая 1). Как видно из рисунка, при больших скоростях нагрева он не наблюдался. Мы связываем это с инерционностью регистрирующей аппаратуры. При больших скоростях нагрева скорость образования островков новой фазы оказывается очень высокой. Она экспоненциально связана с температурой, быстро возрастающей при высоких скоростях нагрева. Временная же постоянная использованной нами регистрирующей аппаратуры составляла секунды.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Фазовые превращения метастабильных ТР сульфотеллуридов кадмия сопровождаются скачком плотности состояний вблизи уровня Ферми и последующей ее монотонной релаксацией к равновесной концентрации.

2. Микроструктура и фоточувствительные свойства фаз, образующихся в результате термоактивируемого фазового превращения метастабильного ТР, определяются скоростью возрастания температуры.

3. Изменения темновой проводимости в процессе термоактивируемого распада метастабильных ТР одновременно отражают характер изменений положения уровня Ферми и характер изменений плотности состояний в ходе указанных фазовых превращений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32676).

Список литературы

- [1] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТТ, **39**, 382 (1997).
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТП, **31**, 635 (1997).
- [3] J. Saraic, H. Kato, N. Yamada, Sh. Kaiido, T. Tanaka. Phys. St. Sol. (a), **39**, 331 (1977).
- [4] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ФТП, **31**, 966 (1997).
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

The evolution of density of states throughout phase transformations peculiar to cadmium sulphotelluride films synthesized in utterly non-equilibrium conditions

A.P. Belyaev, V.P. Rubets, M.Yu. Nuzhdin

St.Petersburg State Technological Institute
198013 St.Petersburg, Russia