

## ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА ПРОВОДИМОСТЬ И ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ АКЦЕПТОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК CdTe:Sb

© 2017 А. В. Николаева<sup>1,2</sup>, Е. В. Рабенко<sup>2</sup>, Г. Ф. Новиков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. Ломоносова, ФФФХИ, Ленинские горы, 1, стр. 51, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова, 1, 142432 г. Черноголовка,  
Московская область, Россия  
e-mail: asa.93@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2017 г.

**Аннотация.** Изучено влияние внешних факторов (атмосфера, освещение) на проводимость тонких пленок CdTe:Sb. Обнаружено, что на зависимости действительной части комплексной электрической проводимости  $\sigma^* = \sigma' + j\sigma''$  от времени под действием света с энергией кванта больше  $E_g$  наблюдается две области: резкий рост на начальном этапе и последующий спад. Показано, что наблюдаемый эффект снижения проводимости под действием света обусловлен фотодесорбцией молекул кислорода и/или воды с поверхности образца. Предложена модель «двуслойной» проводимости, представляющей собой цепь с «параллельно» соединёнными поверхностной и объемной проводимостью.

**Ключевые слова:** газовые датчики, фотодесорбция, тонкопленочные полупроводники, диэлектрическая спектроскопия.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время полупроводниковые пленки CdTe, в т.ч. легированные различными элементами, все чаще применяются в качестве газовых датчиков [1–4]. Так, например, в работе [1] предложено создание детектора, принцип действия которого основан на изменении электропроводности полупроводниковой пленки CdTe в условиях адсорбции и десорбции газов. Показано, что взаимодействие молекул адсорбатов со структурными дефектами на поверхности монокристаллов CdTe и CdHgTe вызывает зарядку поверхности. Таким образом, значение электрической проводимости для таких полупроводников может зависеть от свойств поверхности. Неустойчивость этих значений под влиянием окружающей среды приводит к нестабильности приборов. Природа физико-химических процессов и свойств поверхности тонких пленок CdTe на сегодняшний день остается вопросом для обсуждения. В связи с этим, по-видимому, ответы на некоторые вопросы, связанные с процессами адсорбции-десорбции кислорода и/или воды окружающего воздуха на поверхность тонких пленок теллурида кадмия, может дать исследование влияния света на проводимость данного полупроводника,

проведенное на переменном токе. Такие измерения позволяют избежать трудностей, связанных с нестабильностью, возникающей при исследованиях на постоянном токе. В данной работе изучено влияние внешних факторов (атмосфера, освещение) на проводимость тонких пленок CdTe:Sb, применяемых в качестве поглощающих слоев солнечных батарей.

Целью данной работы является исследование влияния света на проводимость и процессы адсорбции-десорбции акцепторов на поверхность тонких пленок CdTe:Sb.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы твердых растворов на основе CdTe синтезировали спеканием смесей CdTe и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> точно известного состава в вакуумированных кварцевых ампулах [5]. Ампулы (небольшого размера – 0.5 см<sup>3</sup>) при отжиге находились в безградиентной зоне. Температура отжига 740 °С, время отжига – 300 ч. После отжига ампулы подвергали закалке. При данных условиях синтеза не происходит существенного окисления образцов. Теллуриды кадмия готовили из особо чистого кадмия «Кд-000» и теллура марки В4 «Экстра». Для приготовления CdTe, легированного

сурьмой, в твердый раствор добавляли 0.25 мол.% Sb. Далее образец осаждался методом термического испарения ( $\sim 1.3 \cdot 10^{-3}$  Па) в универсальном poste ВУП-5 на стеклянную подложку. Толщина пленки составляла 1 мкм. Затем образец подвергался отжигу в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 750 °С в течение 100 ч. [6, 7].

Измерения проведены на автоматизированном широкополосном диэлектрическом спектрометре «Broadband Dielectric Spectrometr» фирмы NOVOCONTROL, который был дополнен системой освещения калиброванными потоками света [8] с целью расширения возможностей прибора. Диапазон измеряемых частот от  $10^{-2}$  до  $10^5$  Гц. Между электродами подавалось напряжение 1 В. Измерения проведены при температуре 20 °С со стабилизацией потоком азота. Температура образца во время измерений контролировалась с точностью 0.5 °С. Образцы освещали монохроматическим светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000, используя монохроматор ЗМР-3, в диапазонах длин волн от 450 до 2000 нм.

Измерения проводили в ячейке поверхностного типа с индиевыми электродами, зазор между электродами составлял 0.36 мм. Процесс нанесения электродов происходил в вакууме ( $\sim 1.3 \cdot 10^{-3}$  Па) в универсальном poste ВУП-5.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

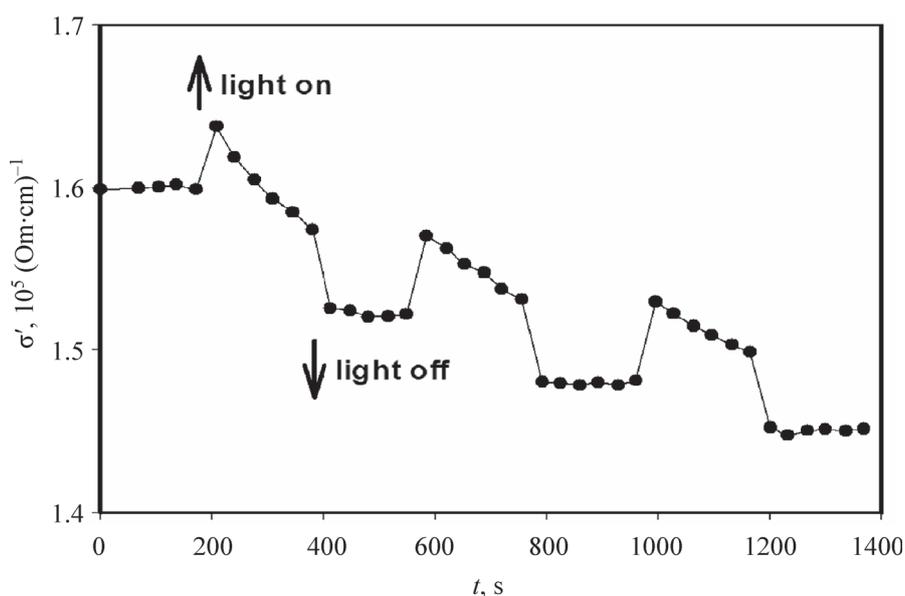
На рис. 1 показана зависимость действительной части комплексной электрической проводи-

мости  $\sigma^* = \sigma' + j\sigma''$  от времени на частоте  $f = 1$  Гц в темноте и под действием света с длиной волны 450 нм в отожженных тонких пленках CdTe:Sb. Из рис. 1 видно, что изменение проводимости имеет две составляющие: резкий рост вначале и постепенный спад. Величина проводимости восстанавливается после хранения пленки в темноте (порядка 12 часов).

На рис. 2 приведена зависимость  $\sigma'$  от времени под действием света в диапазоне длин волн от 450 до 640 нм и в темноте. Видно, что характер спада проводимости под действием света зависит от длины волны. Для 640 нм спад не наблюдается. Последующее влияние света с энергией  $E < E_g$ , где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны ( $E_g \approx 1.5$  эВ), напротив, вызывает рост проводимости. Величина проводимости восстанавливается после освещения пленки светом  $\lambda = 1000$  нм быстрее (около 2 часов), чем в темноте.

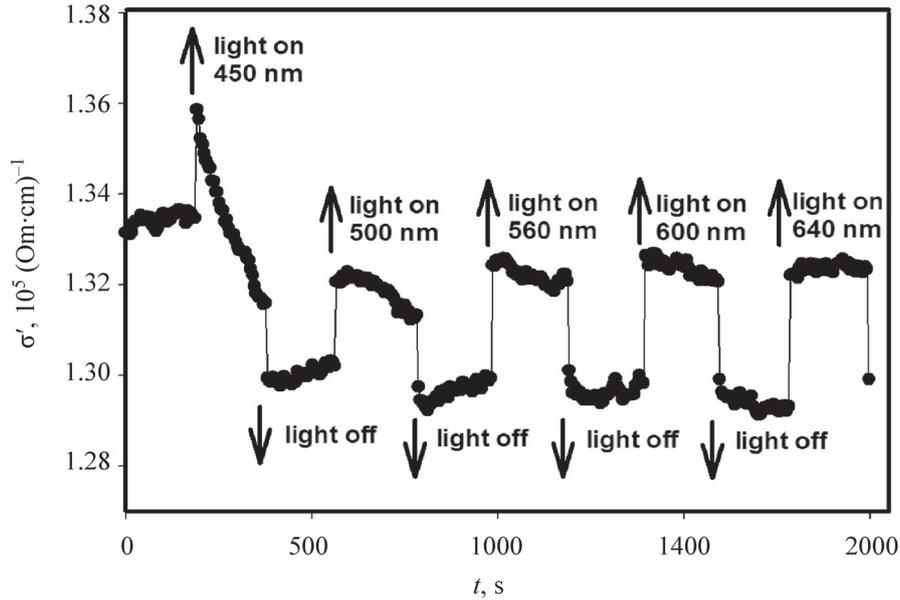
Можно предположить, что наблюдаемая картина связана с двумя возможными причинами: заполнением «электронных» ловушек и фотодесорбцией воды и/или кислорода, адсорбированных на поверхности образца. Однако в нашем эксперименте уже к моменту измерения должно установиться квазистационарное равновесие.

В работах [1, 3, 9] было показано, что при адсорбции газов происходит не только видоизменение энергетического спектра поверхностных элек-



**Рис. 1.** Зависимость  $\sigma'$  от времени измерения в темноте и под действием освещения квантом света  $\lambda=450$  нм в отожженных тонких пленках CdTe:Sb

[Fig. 1. Dependence of  $\sigma'$  on the measurement time in the dark and illuminated by a quantum light  $\lambda=450$  nm in the annealed thin films CdTe:Sb]



**Рис. 2.** Зависимость  $\sigma'$  от времени измерения в темноте и под действием освещения длинами волн 450–600 нм в отожженных тонких пленках CdTe:Sb  
 [Fig. 2. Dependence of  $\sigma'$  on the measurement time in the dark and under the influence of illumination with wavelengths of 450–600 in the annealed thin films CdTe:Sb]

тронных состояний, но и появление дополнительных поверхностных состояний. Локализация носителей на поверхностных состояниях, а также протекающие на них процессы рекомбинации существенно влияют на электрофизические параметры полупроводника, на характер связи и реакционную способность адсорбированных частиц. Так, при хемосорбции частица адсорбата удерживает на себе (или около себя) свободный электрон или свободную дырку кристаллической решетки. Это, в свою очередь, приводит к зарядению поверхности, возникновению в приповерхностном слое объемного заряда, т.е. отрицательное зарядение поверхности вызовет появление в приповерхностной области положительного пространственного заряда, который будет способствовать перемещению ионов  $\text{Te}^{2-}$  к поверхности.

Таким образом, можно предположить, что до освещения квантами света на поверхности тонкой пленки находились адсорбированные акцепторы, за счет которых поверхность была заряжена и шунтировала сопротивление образца. Под действием света дырки, рожденные в паре с электронами, рекомбинировали с захваченными поверхностными ловушками электронами, что приводило к разрядению поверхности, и пленка переставала шунтироваться. В таком случае влияние кванта с энергий меньше  $E_g$  хорошо объясняется захватом

фотогенерированных электронов адсорбатом, что способствует зарядению поверхности. Такую ситуацию можно представить в виде эквивалентной схемы с «параллельно» соединенными поверхностной и объемной проводимостью.

Возможно, большую ясность в механизм адсорбции внесут планируемые нами измерения частотной зависимости диэлектрических параметров пленки, позволяющие получить данные по изменению спектров времен диэлектрической релаксации под действием света, что может оказаться полезным для выяснения деталей механизма адсорбции. Эти исследования будут представлены в следующей работе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования влияния света на проводимость тонких пленок CdTe:Sb показало, что характер изменения проводимости зависит от энергии кванта. Обнаружено, что изменение проводимости имеет две составляющие: резкий рост на начальном этапе и последующий спад. Влияние света  $E < E_g$ , напротив, вызывает рост проводимости. Показано, что наблюдаемый эффект снижения проводимости под действием света обусловлен фотодесорбцией молекул кислорода и/или воды с поверхности образца. Для интерпретации полученных данных оказалось эффективным при-

менение модели двуслойной проводимости, представляющей собой цепь с «параллельно» соединёнными поверхностной и объёмной проводимостями. Механизм поверхностной проводимости и зависимость полученных данных от частоты внешнего переменного поля будут рассмотрены в следующей работе.

*Авторы выражают признательность к.х.н. Гапановичу М.В. за помощь в приготовлении образцов.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 16-08-01234 и госзадания № 01201361850.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федяева О. А. Дисс... д-ра хим. наук. Омск, 2014, 303 с.
2. Кировская И. А., Подгорный С. О., Патент РФ, № 2422811, 2014.
3. Федяева О. А. // *ФТП*, 2014, т. 48, №11, с. 1479–1483.
4. Подгорный С. О., Тимошенко О. Т., Скутин Е. Д. // *Омский научный вестник*, 2013, № 3, с. 50–52.
5. Один И. Н., Чукичев М. В. // *Неорган. материалы*, 2003, т. 39, № 5, с. 534–537.
6. Ильчук Г. А., Иванов-Омский В. И., Рудь В. Ю., Бекимбетов Р. Н., Украинец Н. А. // *ФТП*, 2000, т. 34, № 9, с. 1099–1102.
7. Один И. Н., Чукичев М. В., Гапанович М. В., Козловский В. Ф., Нуртазин А. А., Новиков Г. Ф. // *Неорган. материалы*, 2009, т. 43, № 7, с. 878–883.
8. Радычев Н. А., Новиков Г. Ф., Чернов И. А., Метелева Ю. В. // *Журнал физической химии*, 2005, т. 79, № 11, с. 2096–2098.
9. Волькенштейн Ф. Ф. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции*. М.: Наука, 1987, 432 с.

## THE EFFECT OF LIGHT ON THE CONDUCTIVITY AND THE ADSORPTION-DESORPTION PROCESSES OF THE ACCEPTORS ON THE SURFACE OF CdTe:Sb THIN FILMS

©2017 A. V. Nikolayeva<sup>1,2</sup>, E. V. Rabenok<sup>2</sup>, G. F. Novikov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, GSP-1, 1 Leninskiye Gory, 119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, 1 Academician Semenov pr., 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia  
e-mail: asa.93@mail.ru

Received 21.03.2017

**Abstract.** Semiconductor films of Cadmium telluride are frequently used for the production of gas sensors. The mechanism of such sensors is based on the change in conductivity caused by gas adsorption and desorption. However, the instability of the surface and its susceptibility to the environment may result in the instability of gas sensors. Therefore, the aim of this paper is to study the effect of light on the conductivity and on adsorption and desorption processes on the surface of CdTe:Sb thin films.

Samples of CdTe:Sb solid solutions were synthesized by sintering CdTe and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> composites of exact composition in vacuumed quartz ampoules. The samples were then deposited on glass substrates using vacuum thermal evaporation ( $\sim 1.3 \cdot 10^{-3}$  Pa) in a VUP-5 unit. The thickness of the films was 1  $\mu$ m. The samples were then tempered in a vacuumed quartz ampoule at 750 °C for 100 hours.

The broadband photo-dielectric spectroscopy method was used in the experiments. In order to prevent electrode effects, alternating current measurements were performed. The electrode voltage was 1 V, and the current frequency was 1 Hz. All the measurements were performed at 20 °C, stabilised by a nitrogen flow.

The study of the effect of light on the conductivity of CdTe:Sb thin films demonstrated that the change in productivity is determined by the quantum energy. The conductivity changes include two stages: a sharp increase at the initial stage and a subsequent decline. Exposure to light  $E < E_g$  results in increased conductivity. The paper shows that the observed reduction in conductivity is caused by photodesorption of oxygen and/or water molecules from the surface of the sample. To interpret the

obtained results, a two-layer conductivity model was used in the form of a chain with “parallel” connection between surface and volume conductivities. The nature of surface conductivity, as well as the effect of the frequency of the external alternating field on the results obtained, are to be detailed in our next paper.

**Keywords:** gas sensors, photodesorption, thin-film semiconductors, dielectric spectroscopy.

#### ACKNOWLEDGMENTS

*The authors express their gratitude to M. V. Gapanovich, PhD in Chemistry, for his assistance in preparing the samples.*

*The reported study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No.16-08-01234) and financed within the framework of the state order No. 01201361850.*

#### REFERENCES

1. Fedjaeva O. A. Diss. ... Dr. chem. sci. Omsk, 2014, 303 p.
2. Kirovskaja I. A., Podgornyj S. O. Patent RF, no. 2422811, 2014.
3. Fedjaeva O. A. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 11, pp. 1444–1448. DOI: 10.1134/S1063782614110104
4. Podgornyj S. O., Timoshenko O. T., Skutin E. D. *Omsk Scientific Bulletin*, 2013, no. 3, pp.50–52.
5. Odin I. N., Chukichev M. V. *Inorganic Materials*, 2003, vol. 39, no. 5, pp. 440–443. DOI: 10.1023/A:1023699906535
6. Il'chuk G. A., Ivanov-Omskij V. I., Rud' V. Ju., Bekimbetov R. N., Ukraine N. A. *Semiconductors*, 2000, vol. 34, no. 9, pp. 1058–1061.
7. Odin I. N., Chukichev M. V., Gapanovich M. V., Kozlovskij V. F., Nurtazin A. A., Novikov G. F. *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, no. 7, pp. 737–743. DOI: 10.1134/S0020168509070061
8. Radychev N. A., Novikov G. F., Chernov I. A., Me-televa Ju. V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2005, vol. 79, no. 11, pp. 1867–1869.
9. Vol'kenshtejn F. F. *Electronic Processes on the Surface of Semiconductors During Chemisorption*. Moscow, Nauka Publ., 1987, 432 p. (in Russia)

---

*Николаева Анастасия Владимировна – магистрант, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова; инженер, Институт проблем химической физики РАН; тел.: +7(985) 7326955, e-mail: asa.93@mail.ru*

*Рабенок Евгения Витальевна – к. ф.-м. н., с. н. с., Институт проблем химической физики РАН; тел.: +7(925) 0562439, e-mail: rabenok@icp.ac.ru*

*Новиков Геннадий Федорович – д. ф.-м. н., профессор, заведующий лабораторией фотоэлектрофизики, Институт проблем химической физики РАН; тел.: +7(916) 3920728, e-mail: gfnovikov@gmail.com*

*Nikolaeva Anastasija V. – postgraduate student, Lomonosov Moscow State University; Engineer, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; ph.: +7(985) 7326955, e-mail: asa.93@mail.ru*

*Rabenok Evgenia V. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of Institute of Problems of Chemical Physics RAS; ph.: +7(925) 0562439, e-mail: rabenok@icp.ac.ru*

*Novikov Gennadij Fedorovich – Dr. Sci (Phys.-Math.), Professor, Head of Photoelectrophysics Laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; ph.: +7(916) 3920728, e-mail: gfnovikov@gmail.com*