

УДК 541.183-537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И БИОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ НА КИНЕТИКУ ЗАРЯЖЕНИЯ РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ CDS

Магомедов М.А., Атлуханова Л.Б., Курбанова А.М.

ГБОУ ВПО «Дагестанская государственная медицинская академия»,
Махачкала, e-mail: bremovna77@mail.ru

Проведены исследования влияния температуры опыта, давления адсорбата и «биографии» поверхности на характеристические параметры кинетики заряжения $\Delta\sigma(t)$ реальной поверхности эпитаксиальных пленок CdS в процессе хемосорбции NO_2 . Установлено, что по мере уменьшения давления адсорбата увеличивается характеристическое время образования и заряжения адсорбционных поверхностных электронных состояний (ПЭС) τ_A по зависимости $1/\tau_A = p^{0,9}$, а характеристическое время перезарядки биографических медленных ПЭС почти не меняется. Увеличение скорости образования и заряжения адсорбционных ПЭС с увеличением температуры опыта обусловлено изменением характеристического времени по закону $\tau_A = \tau_A^0 \exp(E_A^0/kT)$. Здесь $E_A^0 = 0,24$ эВ – энергия активации процесса образования и заряжения адсорбционных ПЭС почти совпадает с энергией активации адсорбции NO_2 на CdS ($E_A = 21,7$ кДж/моль). Это является подтверждением того, что заряжение адсорбционных ПЭС на реальной поверхности CdS начинается одновременно с их образованием. Показано, что с изменением температуры характеристическое время перезарядки биографических медленных ПЭС меняется по закону $\tau_B = \tau_B^0 \exp(E_B/kT)$, где E_B^0 – энергия активации процесса перезарядки биографических медленных ПЭС. Величина $E_B^0 = 0,41$ эВ при адсорбции NO_2 и $E_B^0 = 0,44$ эВ в случае адсорбции O_2 оказались весьма близкими к значению энергии активации времени релаксации медленных электронных состояний в эффекте поля (0,46 эВ).

Ключевые слова: характеристические параметры, адсорбционные поверхностные электронные состояния, биографические медленные поверхностные электронные состояния, кинетика заряжения

STUDY OF THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND PRESSURE ON THE SURFACE OF BIOGRAPHY KINETICS OF CHARGE REAL SURFACE OF EPITAXIAL LAYERS CDS

Magomedov M.A., Atlukhanova L.B., Kurbanova A.M.

Dagestan State Medical Academy, Makhachkala, e-mail: bremovna77@mail.ru

Studied are the experiment temperature effect, adsorption pressure and surface «biography» on the characteristic charging kinetics parameters of the epitaxial CdS films real surface in the process of chemisorptions. It is estimated that as the adsorption pressure decreases there is an increase in the characteristic time for the formation and charging of the adsorption surface electron states in connection with $1/\tau_A = p^{0,9}$, whereas the characteristic time for the slow surface electron states charging is almost unchanged. The increase in the of formation and charging of the adsorption surface electron states with experimental temperature increase is due to the change of the characteristic time according to the law $\tau_A = \tau_A^0 \exp(E_A^0/kT)$. Here $E_A^0 = 0,24$ eV (the activation energy for the formation and of the adsorption surface electron states) is almost the same as the activation energy of NO_2 adsorption on the CdS ($E_A = 21,7$ kJ/mol). It confirms that the adsorption surface electron states charging on the real CdS surface begins simultaneously with their formation. It is shown that the temperature change causes the change in the characteristic time for the slow surface electron states charging according to the law $\tau_B = \tau_B^0 \exp(E_B/kT)$, where E_B^0 is the energy activation in the process of the slow surface electron states recharging. The $E_B^0 = 0,41$ eV value in case of NO_2 adsorption and $E_B^0 = 0,44$ eV in case of O_2 adsorptions turned out to be very close to the activation energy of the relaxation time of the slow electron states in the field effect (0,46 eV).

Keywords: characteristic parameters, adsorptive surface electronic states, biographical slow surface electronic states, the kinetics of charging

Как показано нами ранее в [1, 2], форма кинетических кривых изменения электропроводности $\Delta\sigma(t)$ эпитаксиальных пленок CdS при хемосорбции акцепторных молекул (NO_2 , O_2) полностью определяется их предварительной обработкой, т.е. наряду с монотонными кривыми $\Delta\sigma(t)$ имеют место и кинетические кривые с экстремумом. В случае немонотонных кривых $\Delta\sigma(t)$ левая от экстремума ветвь кривой является результатом заряжения адсорбционных поверхностных электронных состояний (ПЭС), в то время как за правую ветвь от-

ветственен процесс перезарядки биографических медленных ПЭС, выведенных из состояния равновесия захватом носителей заряда на адсорбционные электронные состояния. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния температуры опыта, давления адсорбата и условий предварительной обработки поверхности на характеристические параметры кинетики заряжения $\Delta\sigma(t)$ реальной поверхности эпитаксиальных пленок CdS в процессе хемосорбции NO_2 . На рис. 1 представлены кинетические кривые заряжения $\Delta\sigma(t)$

поверхности эпитаксиальных пленок CdS в процессе хемосорбции NO_2 при различных давлениях адсорбата.

Как следует из этих данных, по мере уменьшения давления адсорбата снижается скорость адсорбции и скорость заряжения $d\Delta\sigma(t)/dt$, увеличивается характеристическое время образования и заряжения адсорбционных ПЭС τ_A , максимум кривой $\Delta\sigma(t)$ смещается в область больших времен, а характеристическое время перезарядки биографических медленных ПЭС τ_B почти не меняется. Непосредственное определе-

ние τ_A по левой ветви кривой производится с очень низкой точностью, поэтому для вычисления τ_A мы воспользовались уравнением, полученным в [3]:

$$t_{\max} = \frac{\tau_a \tau_b}{\tau_b - \tau_a} \ln \left[\frac{\tau_b(r+1) - \tau_a}{\tau_a r} \right], \quad (1)$$

поскольку нахождение τ_b и тем более t_{\max} по экспериментальным кривым выполняется гораздо точнее. Расчет показал, что соотношения между τ_A и давлением адсорбата ближе всего отвечает зависимости $1/\tau_A = p^{0,9}$.

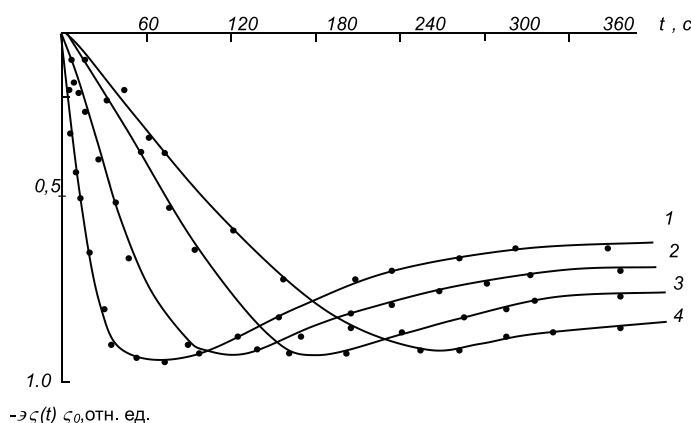


Рис. 1. Кинетические кривые заряжения $-\Delta\sigma(t)/\sigma_0$ поверхности эпитаксиальных пленок CdS в процессе хемосорбции NO_2 при различных давлениях адсорбата: 1 – $6,5 \cdot 10^2$ Па; 2 – $1,3 \cdot 10^3$ Па; 3 – $5,2 \cdot 10^4$ Па; 4 – $1,3 \cdot 10^5$ Па, $T = 298$ К

Зависимость такого рода была ранее обнаружена и обоснована для постоянной времени изменения контактной разности потенциалов при адсорбции O_2 на германии [4], а также скорости заряжения поверхности эпитаксиальных пленок $CdSe$ при адсорбции NO_2 [5]. Это следует также и из того факта, что лимитирующей стадией на начальном участке кинетики является скорость адсорбции и, поскольку $dN_A/dt = v \cdot P \cdot C_s$, то $1/\tau_A \sim P$. По мере уменьшения давления адсорбата максимумы на кинетических кривых $\Delta\sigma(t)$ становятся все менее четкими и при достаточно больших τ_A практически ненаблюдаемыми. Форма кривой $\Delta\sigma(t)$ приближается к случаю, когда $\tau_A \gg \tau_B$, характерному для поверхности с малой концентрацией биографических медленных ПЭС N_B .

Это означает, что перезарядка биографических медленных ПЭС происходит уже в начальной стадии адсорбции и заряжение поверхности полупроводникового адсорбента происходит в условиях почти полного электронного равновесия с зонами всех типов ПЭС.

Зависимость формы кинетических кривых $\Delta\sigma(t)$ поверхности эпитаксиальных пленок CdS в процессе адсорбции NO_2 в ин-

тервале температур 253–373 К представлены на рис. 2.

Как видно из данных рис. 2, с понижением температуры опыта возрастающие и спадающие ветви кинетических кривых $\Delta\sigma(t)$ становятся более пологими, что соответствует уменьшению как скорости образования и заряжения адсорбционных электронных состояний, так и скорости перезарядки биографических медленных поверхностных электронных состояний на эпитаксиальных слоях сульфида кадмия. В то же время экстремумы на кинетических кривых $\Delta\sigma(t)$ смещаются в область больших времен как в случае адсорбции NO_2 , так и в случае адсорбции O_2 . Это объясняется температурной зависимостью характеристических времен τ_A , τ_B , t_{\max} . Значения τ_A , τ_B , t_{\max} , определенные из данных рис. 2, представлены в таблице.

Температурные зависимости τ_A и τ_B приближенно подчиняются экспоненциальному закону:

$$\tau_A = \tau_A^0 \exp(E_A^a/kT); \tau_B = \tau_B^0 \exp(E_B/kT),$$

где E_A^a – энергия активации процесса образования и заряжения адсорбционных ПЭС, а E_B^a – энергия активации процесса перезарядки биографических медленных ПЭС.

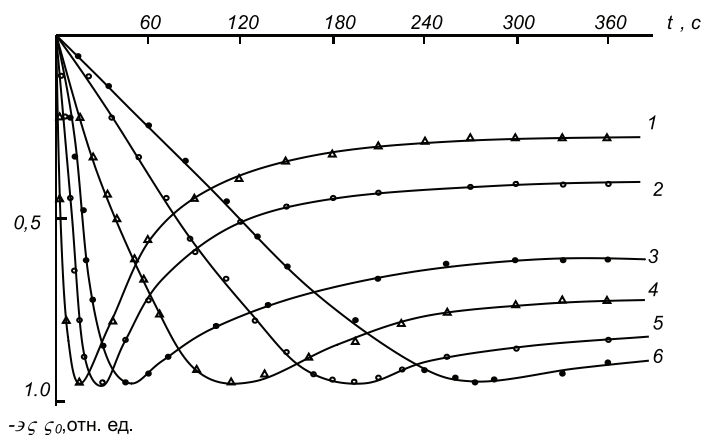


Рис. 2. Влияние температуры на кинетику $\Delta\sigma(t)$ эпитаксиальных пленок CdS при адсорбции NO_2 : 1 – 323 К; 2 – 306 К; 3 – 298 К; 4 – 273 К; 5 – 263 К; 6 – 253 К; $P = 6,5 \cdot 10^2$ Па

Характеристические параметры кинетики $\Delta\sigma(t)$ эпитаксиальных слоев CdS при адсорбции NO_2

T, K	τ_A, c	τ_B, c	t_{max}, c	$E_A^a, эВ$	$E_A^b, эВ$
373	$1,5 \cdot 10^0$	$1,3 \cdot 10^1$	4	0,24	0,41
348	$2,3 \cdot 10^0$	$3,2 \cdot 10^1$	8		
323	$4 \cdot 10^0$	$6,3 \cdot 10^1$	14		
306	$9 \cdot 10^0$	$2 \cdot 10^2$	33		
298	$1,2 \cdot 10^1$	$3,1 \cdot 10^2$	46		
273	$2,6 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^3$	114		
263	$4,1 \cdot 10^1$	$2,24 \cdot 10^3$	183		
253	$5,6 \cdot 10^1$	$6,025 \cdot 10^3$	287		

Энергия активации в общем случае зависит от энергии активации процесса адсорбции, от температурного изменения поверхностного потенциала и энергии активации образовавшегося поверхностного электронного состояния [3]. Величина $E_A^a = 0,24$ эВ, определенная по температурной зависимости τ_A , почти совпадает с энергией активации адсорбции NO_2 на CdS ($E_A = 21,7$ кДж/моль). Этот факт является независимым дополнительным подтверждением того, что зарядение адсорбционных электронных состояний на реальной поверхности CdS начинается одновременно с их образованием.

После того как экспериментально была доказана важная роль биографических медленных ПЭС в кинетике заряжения $\Delta\sigma(t)$ поверхности эпитаксиальных пленок CdS , естественным кажется исследование условий образования биографических медленных электронных состояний на реальной поверхности эпитаксиальных пленок CdS в зависимости от их предварительных обработок, а также их параметров и природы.

Надо заметить, что, приступая к этой работе, мы не располагали никакими данными об условиях образования медленных ПЭС на реальной поверхности CdS . Многочисленные эксперименты на эпитаксиаль-

ных слоях CdS , находившихся в контакте с кислородом при различных условиях, показали, что процесс образования биографических медленных электронных состояний на реальной поверхности слоев CdS при 300 К носит сложный характер и в сильной степени зависит от летучих продуктов поверхностной реакции. Хорошо воспроизводимые результаты были получены только после многократных циклов экспозиции эпитаксиальных пленок CdS в химически чистом кислороде при 400 мм рт. ст. с последующим вакуумированием при 570 К.

На рис. 3. представлены кинетические кривые изменения электропроводности $\Delta\sigma(t)$ при хемосорбции NO_2 эпитаксиальных пленок CdS в зависимости от режима их предварительной обработки. Из рисунка видно, что кинетика электропроводности $\Delta\sigma(t)$ пленок, подвергнутых прогреву в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па при $T = 570$ К, имеет монотонный характер (кривая 1). В кинетике кривых электропроводности пленок CdS , предварительно выдержанных в атмосфере кислорода ($P_{O_2} = 5,8 \cdot 10^4$ Па) в течение 48 часов (кривая 2), выдержанных в атмосфере кислорода ($P_{O_2} = 5,8 \cdot 10^4$ Па) с одновременным освещением ультрафиолетовым

светом в течение 4 часов (кривая 3), подвергнутых «вакуум – кислородной» обработке при $T = 373$ К и $P_{O_2} = 4 \cdot 10^4$ Па Па (кривая 4), наблюдался экстремум, за который

ответственен процесс перезарядки биографических медленных электронных состояний образующихся на реальной поверхности эпитаксиальных пленок CdS в процессе их предварительной обработки.

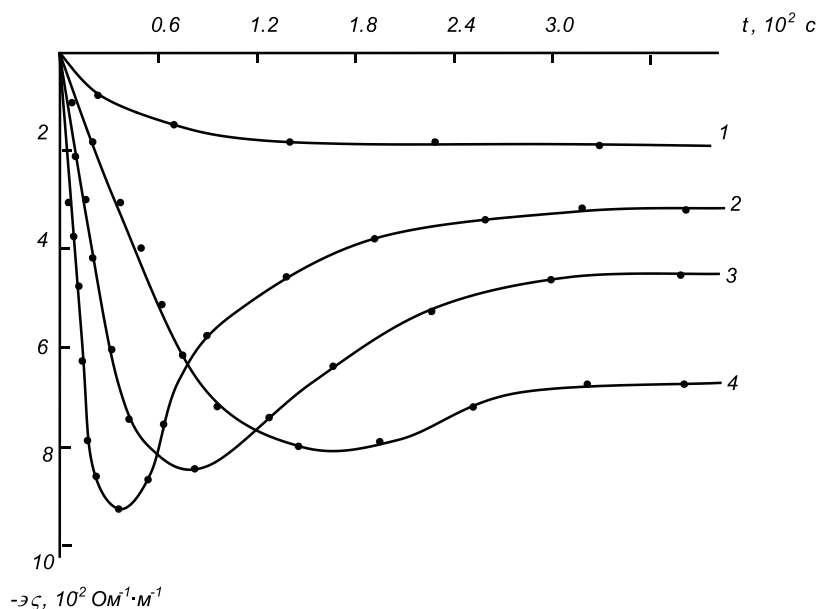


Рис. 3. Влияние обработки поверхности эпитаксиальных слоев CdS на кинетику изменения электропроводности $\Delta\sigma(t)$ при хемосорбции NO_2 , $P_{NO_2} = 1,3 \cdot 10^2$ Па, $T = 298$ К

Из анализа данных рис. 3 можно сделать заключение: форма кинетических кривых изменения электропроводности $\Delta\sigma(t)$ эпитаксиальных слоев CdS носит общий характер и в основном определяется природой и концентрацией биографических медленных ПЭС N_B . При прочих равных условиях по мере роста N_B (независимо от способа их создания), монотонные кривые $\Delta\sigma(t)$ переходят в кривые с экстремумом (кривые 1–4). Отметим, что кинетические кривые $\Delta\sigma(t)$ эпитаксиальных пленок CdS с поверхностью, очищенной и структурно упорядоченной бомбардировкой ионами аргона, имели всегда монотонный характер независимо от дальнейшей их обработки. Отсюда вытекает, что на поверхности совершенной структуры концентрация биографических медленных поверхностных электронных состояний мала, они образуются труднее, чем на дефектной поверхности. По-видимому, с такими поверхностями CdS имел дело Мэни, где он в [6] делает неправдоподобный вывод об отсутствии собственных ПЭС на исходной поверхности CdS , который противоречит результатам как теоретических [7], так и экспериментальных исследований, проведенных как в на-

стоящей работе, так и в работах Марка с сотрудниками [8].

Определенные из температурных зависимостей τ_B величины энергии активации процесса перезарядки биографических медленных ПЭС E_A^0 для реальных поверхностей эпитаксиальных пленок CdS с одинаковой «биографией» принимают значения $E_A^0 = 0,41$ эВ, если в случае возмущающего электронную подсистему фактора используется адсорбция NO_2 и $E_A^0 = 0,44$ эВ, если в случае возмущающего электронную подсистему фактора используется адсорбция O_2 . Почти полное совпадение этих величин является еще одним дополнительным подтверждением того, что перезарядка биографических медленных электронных состояний на реальной поверхности эпитаксиальных пленок CdS играет существенную роль в кинетике ее заряжения.

Список литературы

1. Кинетика адсорбции кислорода и зарядки поверхности эпитаксиальных пленок сульфида кадмия / А.М. Курбанова, М.А. Магомедов, М.А. Ризаханов, Р.Н. Гасанова, Х.А. Магомедов // Неорган. материалы. – 2001. – т. 37, № 1. – С. 21–23.

2. Курбанова А.М., Гасанова Р.Н., Магомедов М.А., Магомедов Х.А. Кинетика заряжения реальной поверхности эпитаксиальных пленок CdS с различной биографией поверхности // Физическая электроника – 2008: материалы V Всероссийской конференции. – Махачкала, 2008. – С. 242–243.

3. Козлов С.Н. О кинетике заряжения поверхности полупроводника при адсорбции // Изв. Вузов. Физика. – 1975. – № 2. – С. 116–120.

4. Литовченко В.Г. Управление электрическими характеристиками поверхности с помощью адсорбции молекул // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. – 1972. – т. 9. – С. 92–126.

5. Магомедов М.А., Магомедов Х.А. Перезарядка биграфических медленных состояний реальной поверхности эпитаксиальных пленок CdS при адсорбции акцепторных молекул // Изв. Вузов. Физика. – 1981. – № 3. – С. 53–56.

6. Мэни А. Связь между физическими и химическими процессами на поверхности полупроводников // Новое в исследовании поверхности твердого тела: пер. с англ. – т.2. – М.: Мир, 1977. – С. 306–343.

7. Девинсон С., Левин Д. Поверхностные (гаммовские) состояния. – М.: Мир, 1973. – 120 с.

8. Goodwin T.A., Мдук Р. The influence of chemisorptions on the electrical conductivity of thin semiconductors. – In. Progress in surface sciensl, 1973. – P. 3–64.

References

1. Kurbanova A.M., Magomedov M.A., Rizaxanov M.A., Gasanova R.N., Magomedov X.A. Kinetika adsorbicii kisloroda i zaryadki poverxnosti e'pitaksial'nyx plenok sul'fida kadmiya. Zh. neorgan. materialy, 2001, t. 37, no. 1, pp. 21–23.

2. Kurbanova A.M., Gasanova R.N., Magomedov M.A., Magomedov X.A. Kinetika zaryazheniya real'noj pov-

erxnosti e'pitaksial'nyx plenok CdS s razlichnoj biografiej poverxnosti. Materialy V Vserossijskoj konferencii «Fizicheskaya e'lektronika 2008», Махачкала, 2008, pp. 242–243.

3. Kozlov S.N. O kinetike zaryazheniya poverxnosti poluprovodnika pri adsorbicii. Izv. Vuzov. Fizika, 1975, no. 2 pp. 116–120.

4. Litovchenko V.G. Upravlenie e'lektricheskimi karakteristikami poverxnosti s pomoshh'yu adsorbicii molekul. Poluprovodnikovaya texnika i mikroe'lektronika, 1972, t.9, pp. 92–126.

5. Magomedov M.A., Magomedov X.A. Perezaryadka bigraficheskix medlennyx sostoyanij real'noj poverxnosti e'pitaksial'nyx plenok CdS pri adsorbicii akceptornyx molekul.- Izv. Vuzov.Fizika, 1981, no. 3, pp. 53–56.

6. Me'ni A. Svyaz' mezhdru fizicheskimi i ximicheskimi processami na poverxnosti poluprovodnikov. Vkn: Novoe v issledovanii poverxnosti tverdogo tela (per. s angl.) t.2, M: Mir, 1977, pp. 306–343.

7. Devinson S., Levin D. Poverxnostnye (gammovskie) sostoyaniya M.: Mir, 1973, 120 h.

8. Goodwin T.A., Мдук Р. The influence of chemisorptions on the electrical conductivity of thin semiconductors. In. Progress in surface sciensl, 1973, hp. 3–64.

Рецензенты:

Зобов Е.М., д.ф.-м.н., главный научный сотрудник ДНЦ РАН, г. Махачкала;

Гусейханов М.-Б.К., д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой общей физики Дагестанского государственного университета, г. Махачкала.

Работа поступила в редакцию 09.07.2013.