

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЧИСТО ТЕРМИЧЕСКОЙ И ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ CdSe

М.А. Ризаханов, М.А. Магомедов, Х.А. Магомедов

Выполнены измерения кинетики чисто термической и фотостимулированной десорбции кислорода с поверхности CdSe, которые относятся к первым исследованиям такого рода в полупроводниках. Определены энергии активации процесса ухода кислорода, пребывающего на поверхности CdSe в заряженной (0,78 эВ) и нейтральной (0,13 эВ) формах.

Рассмотрим полупроводник n -типа с хемосорбированными молекулами акцепторного типа. Состояние хемосорбции достигнуто путем локализации носителя на поверхностном состоянии (ПС) адсорбированных частиц (заряженная форма адсорбции). Легко видеть, что в отсутствие внешнего возбуждения, способного вызвать перераспределение носителей в электронной подсистеме кристалла, энергетическая картина десорбции заряженных частиц (E_3) определится энергией их термической ионизации (E_i) и энергией ухода с поверхности молекул, которые в результате ионизации перешли в состояние физической (нейтральной) адсорбции (E_H).

Перевод системы в неравновесное состояние может независимо от механизма генерации электронно-дырочных пар привести к опустошению рекомбинационным путем ПС (рис. 1, А). В результате неравновесной перезарядки последних энергия E_3 скачкообразно уменьшится на величину E_i и десорбция переходит в облегченную стадию. Энергетическая картина неравновесной десорбции всецело определится одной величиной E_H .

Исследование чисто термической (равновесной) и неравновесной десорбции в соответствии со сказанным служит прямым методом установления теплот различного рода адсорбций, параметров ПС. Однако в известной нам литературе отсутствуют исследования кинетики названных форм десорбции и установления на их основе энергетики поверхностных процессов в полупроводниках.

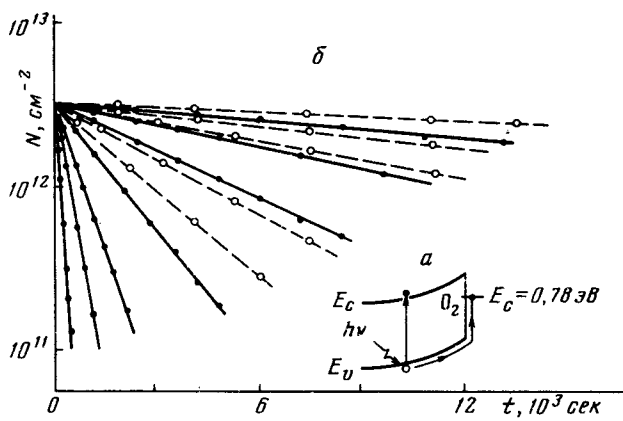


Рис. 1. *a* – Энергетическая схема уровней системы $\text{CdSe} + \text{O}_2$. Стрелками показаны электронные переходы с участием поверхностных состояний в неравновесных условиях; *б* – кинетика высокотемпературной (350 – 450К) темновой десорбции (сплошные линии) и низкотемпературной

(130 – 200К) стимулированной собственным светом десорбции (пунктирные линии) кислорода с поверхности монокристаллических пленок CdSe . Наклон прямых десорбции закономерно возрастает с ростом температуры. Равновесная концентрация электронов в CdSe при 293К $n \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\mu_n = 200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. В целях уменьшения влияния поверхностного изгиба зон на рекомбинационные процессы измерения фотодесорбции выполнены в области высокого уровня фотовозбуждения, где величина E_H не претерпевает заметного изменения от величины подсветки.

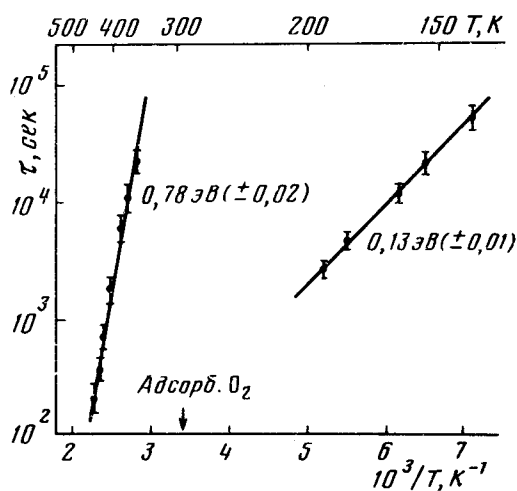


Рис. 2. Температурная зависимость времени жизни адсорбированных на пленке CdSe молекул кислорода в темноте (*a*) и в условиях действия света из области собственного поглощения (*б*)

В настоящей работе такого рода измерения выполнены в системе $\text{CdSe} + \text{O}_2$. Электрические измерения [1– 5], хотя и свидетельствуют об эффективной адсорбции кислорода, но не решили важной проблемы установления параметров ПС системы $\text{CdSe} + \text{O}_2$. Так что задача исследования последних, наряду с определением энергий адсорбции, не установленных в равной степени и для иных полупроводников, включает также оценку характеристик ПС.

Образцы CdSe имели пленочную конфигурацию и выращивались на кварце методом газотранспортных реакций [6]. После роста они переносились в рабочую камеру, где подвергались длительному (2,5 часа) вакуумному ($p = 10^{-7} \text{ мм.рт.ст.}$) отжигу ($T \approx 450\text{К}$).

Экспериментальное исследование поверхностных явлений прямыми методами связано с трудной задачей измерения концентрации адсорбированных частиц (N). Здесь же эта проблема решена путем непосредственной оценки величины N методом резонансных пьезокварцевых весов [7]. Подложка пленки играла роль своего рода чаши весов.

Адсорбция кислорода производилась после названной термообработки при 293К ($p_{O_2} = 10$ мм.рт.ст.). При достижении величины N определенного уровня кислород откачивался до $p = 10^{-7}$ мм.рт.ст. Закрепившаяся часть сравнительно мала ($N < 10^{13}$ см $^{-2}$), что указывает на ее пребывание в заряженной форме на поверхности.

В основе эксперимента, предпринятого нами, лежит идея о возможности "развести" температурные области чисто термической и неравновесной десорбции в силу разницы в величинах E_3 и E_H . Так, первый вид эффективным образом представляется возможным в районе высоких температур, тогда как второй, не связанный с термической ионизацией ПС, может быть реализован в области низких температур.

Кривые кинетики высокотемпературной чисто термической и низкотемпературной фотостимулированной¹⁾ десорбции представлены на рис. 1, б. Видно, что десорбции протекают по экспоненциальному закону $N_{3H} = N_0 \exp(-t/\tau_{3,H})$. Времена жизни адсорбированных частиц в равновесных и неравновесных условиях $\tau_3 = \tau_{30} \exp(E_3/kT)$ и $\tau_H = \tau_{H0} \exp(E_H/kT)$. Согласно данным зависимости параметров τ_3 и τ_H от температур (рис. 2) $E_3 = 0,78$ эВ ($\pm 0,02$), $\tau_{30} = 7 \cdot 10^{-8}$ сек, $E_H = 0,13$ эВ ($\pm 0,01$), $\tau_{H0} = 7 \cdot 10^{-1}$ сек.

Как чисто термическая, так и фотодесорбция протекают в две стадии. За первую стадию фотодесорбции ответственны не активационные процессы дрейфа и рекомбинации дырок на ПС (рис. 1, а). Поэтому энергию фотодесорбции $E_H = 0,13$ эВ следует всецело отнести ко второй стадии термического ухода молекул, нейтрализовавшихся в результате рекомбинации.

Представления о роли поляризационного вандерваальсовского взаимодействия приводят к энергиям физической адсорбции из интервала $E_H = 0,01 - 0,1$ эВ [8]. Измеренная нами экспериментально величина E_H близка к верхней границе этого интервала.

Что же касается чисто термической десорбции, то обе ее стадии — термическая ионизация ПС и уход нейтральных частиц — активационны. Путем экстраполяции прямой $\tau_H = f(1/T)$ в область высокотемпературной десорбции (рис. 2) легко убедиться, что вклад второй стадии в величину $\tau_3 = \tau_t + \tau_H$ мал (τ_t — время жизни носителей на ПС) и скорость чисто термической десорбции лимитируется первой стадией ($\tau_3 = \tau_t$). Энергия активации, измеренная по данным зависимости $\tau_3 = f(1/T)$, опреде-

¹⁾ Десорбция под действием света, взятого и нами в качестве внешнего возбуждения, известна, несмотря на ее рекомбинационный характер [8] как "фотостимулированная". В работе сохранена эта сложившаяся терминология, хотя точнее процесс отражает термин "рекомбинационно-стимулированная", не связанный к тому же с вариацией терминологии при изменении фактора неравновесности.

лится при этом одной величиной $E_t = E_3$. Так что глубина кислородных ПС CdSe по отношению к c -зоне $E_t = 0,78$ эВ ($\pm 0,02$).

При $\tau_3 = \tau_t$ предэкспоненциальный множитель $\tau_{30} = (\nu_n N_c S_t)^{-1}$, где ν_n — тепловая скорость электронов, N_c — эффективная плотность состояний в c -зоне, s_t — сечение захвата электрона ПС. При $\tau_{30} = 7 \cdot 10^{-8}$ сек (см. выше) расчет приводит к величине $s_t (1 - 5) \cdot 10^{-19}$ см².

Авторы выражают благодарность Э.И.Рашба, М.К.Шейнкману, В.А.Хвостову за полезное обсуждение работы.

Дагестанский
государственный университет
им. В.И.Ленина

Поступила в редакцию
14 июля 1980г.

Литература

- [1] G.A.Somorjai. J. Phys. Chem. Solids, **24**, 117, 1967.
- [2] R.H.Vube. J. Chem. Phys., **27**, 496, 1957.
- [3] В.А.Смытына, В.В.Сердюк. Ж. физ. химии, **49**, 1210, 1975.
- [4] M.F.Chung, H.E.Farnsworth. Surf. Science, **25**, 321, 1974.
- [5] И.А.Карпович. Автореф. докт. дис., Л., Изд. ЛГУ, 1973.
- [6] X.A.Магомедов, Н.Г.Гасанов, Р.Н.Гасанова. Изв. АН СССР, сер. "Неорганические материалы", **12**, 1196, 1976.
- [7] А.Е.Бажанова, З.Н.Савельева. Ж. физ. химии, **43**, 1618, 1969.
- [8] А.Мени. Кн. Новое в исследовании поверхности твердых тел. Вып.2, М., изд. Мир, 1977.