

11;12

Электронные и адсорбционные свойства реальной поверхности пленок селенида кадмия, содержащей вискеры индия

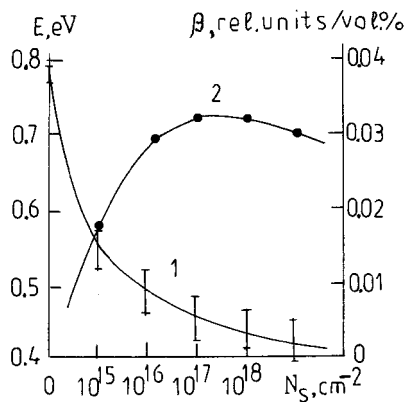
© Ю.А. Вашпанов

Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова

Поступило в Редакцию 12 марта 1997 г.

Исследовано влияние поверхностного легирования атомами тяжелых металлов тонких полупроводниковых пленок селенида кадмия на энергию связи и адсорбционную чувствительность их к кислороду. При определенных режимах легирования на поверхности пленок формируются вискеры атомов индия. Для таких образцов наблюдаются значительное уменьшение энергии связи кислорода с поверхностью и обратимый отклик при взаимодействии с кислородом при температурах 353 К.

Известно, что поверхностное легирование атомами металлов является одним из эффективных методов управления поверхностными параметрами полупроводниковых материалов [1]. В частности, при поверхностном легировании пленок селенида кадмия атомами индия и селена наблюдалось изменение энергии связи кислорода [2]. Основные изменения электронных свойств полупроводника в основном наблюдаются до монослоя, поэтому исследования ограничиваются этой областью степеней легирования. Физическая природа изменений энергии связи кислорода с поверхностью материала связывалась с дипольным взаимодействием комплексов донорная примесь — адсорбированные молекулы кислорода, поверхностная концентрация которых росла при увеличении концентрации лиганда. Образование кластеров на поверхности материала существенно влияет на электронные и адсорбционные свойства твердого тела. Однако адсорбционные свойства полупроводниковых материалов, содержащих различные кластерные структуры металлов на своей поверхности, детально не изучались. Получение сведений о механизме взаимодействия газовых частиц с такими поверхностями актуально как с теоретической, так и с практической точек зрения.



Зависимость энергии связи кислорода с поверхностью образцов (кривая 1) и адсорбционной чувствительности при температуре 353 К (кривая 2) от степени легирования атомами индия поверхности пленок селенида кадмия.

Образцы полупроводниковых пленок селенида кадмия получали методом термического испарения порошка на холодные подложки в высоком вакууме 10^{-7} Тор. Непосредственно после напыления слоя селенида кадмия при комнатной температуре на поверхность полупроводника осаждали из газовой фазы атомы металлического индия.

При исследовании электронных свойств полученных образцов было обнаружено, что ряд образцов с легированной поверхностью атомами индия в концентрации более монослоя сохранял свои полупроводниковые свойства, в то время как остальные образцы имели температурный коэффициент сопротивления, характерный для металлической проводимости. Изучение адсорбции кислорода на поверхности таких структур показало, что при температуре 353 К наблюдаются обратимые изменения проводимости пленки, в то время как известно, что при этих температурах имеют место необратимые изменения проводимости у всех известных полупроводниковых материалов.

На рисунке кривой 1 представлены данные изучения энергии связи адсорбированных частиц кислорода по методике [3] в зависимости от степени легирования поверхности атомами индия. Видно, что наблюдается существенное снижение связи кислорода с поверхностью полупроводника до 0.4 eV. Подвижность электронов в образцах в вакууме

после десорбции кислорода имеет активационный характер с энергией активации 0.3 eV. С ростом концентрации кислорода до 45 vol.% в смеси с особочистым азотом наблюдалось уменьшение этой величины до 0.15 eV. Эффективная концентрация электронов при степенях легирования более монослоя практически не зависела от степени легирования.

Известно, что при поверхностном легировании наблюдается образование кластерных структур, размер которых увеличивается с ростом поверхностной концентрации [4]. При определенных концентрациях происходит образование сплошной металлической пленки [5] за счет коагуляции кластеров на поверхности, толщина которой растет при дальнейшей конденсации металла. В этом случае физические свойства материала определяет пленка металла.

В нашем случае при концентрациях значительно больше монослоя ($10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) для атомов индия не происходит образование сплошной пленки. Известно, что некоторые атомы металлов при определенных условиях конденсации из паровой фазы образуют кластерные нити, расположенные перпендикулярно поверхности, которые называют вискерами [6]. В этом случае образование сплошной пленки металла не происходит, а кластеры металла растут перпендикулярно к поверхности. К настоящему времени обнаружено образование вискерообразных структур различных атомов, в том числе и атомов индия [7]. Физические причины образования вискерообразных структур связываются с наличием винтовых дислокаций на поверхности твердого тела с крайне напряженным состоянием поверхности. Эти дислокации приводят к росту кластера металла (вискера) перпендикулярно поверхности. Электронные и адсорбционные свойства материала, содержащие такие кластеры, практически не изучались. Тот факт, что эффективные значения концентрации и подвижности электронов не зависят от концентрации N_s при значениях больше монослоя, свидетельствует об образовании на поверхности полупроводниковой пленки селенида кадмия вискерообразных структур индия.

Наблюдаемое экспериментально уменьшение энергии связи кислорода связано с наличием таких кластерных структур на поверхности полупроводника. Известно, что в металлических нитях свободные электроны располагаются на поверхности тела вследствие скин-эффекта [8]. При этом согласно электростатике максимальная концентрация свободного заряда должна быть сосредоточена на острие вискера. Поэтому вблизи острия могут реализовываться высокие электростатические поля, достигающие значений 10^7 V/cm [9]. В частности, металлические острия

используются в полевой эмиссии электронов и ионов. Острые вискера, содержащее наибольшее количество свободных электронов, служит местом эффективной адсорбции частиц кислорода, так как свободные электроны являются центрами адсорбции кислорода [10].

Наблюдаемые нами изменения энергии связи нельзя объяснить только дипольным отталкиванием комплексов, так как энергия такого взаимодействия согласно [11] не превышает 0.2 eV. Диполь-дипольное взаимодействие проявляется на расстояниях, больших постоянной решетки. На расстояниях порядка постоянной решетки, что имеет место на острие вискера, адатомы могут отталкиваться по кулоновскому закону: $E_{el.stat}(R) = 2q^2/R(\epsilon_0 + 1)$ [11]. Только электростатическое взаимодействие в адсорбированном комплексе может приводить к наблюдаемому понижению энергии связи кислорода с поверхностью за счет наличия сильных электростатических полей на острие металлического вискера.

В этом случае наибольший темп обмена твердого тела с газовой фазой должен иметь место на остриях вискеро́в, так как энергия связи здесь наименьшая, а концентрация электронов (центров адсорбции) наибольшая. За счет градиента концентрации адсорбированных частиц происходит их диффузия вдоль поверхности вискера к основанию, где ионы кислорода непосредственно влияют на электронные параметры полупроводниковой пленки.

Образование мелкодисперсных кластеров на поверхности приводит к формированию неоднородной электронной структуры полупроводниковой пленки, что ведет к сильной флуктуации потенциала зон вдоль поверхности. Наблюдаемое экспериментально значение энергии активации подвижности связано непосредственно с формированием барьерной структуры токопереноса. В области основания вискера формируется область, обогащенная электронами проводимости. Между ними формируется барьер высотой 0.3 eV. При адсорбции кислорода величина этого барьера. Изменение прозрачности барьера при адсорбции наблюдали в [12].

Интересно отметить, что исследованные структуры обладают длительной стабильностью при контакте с кислородом в исследованной области концентраций от 0 до 45 об.%. При температурах измерений порядка 343 К времена адсорбции и десорбции составляют не более 2–3 min. В области этих температур пленки практически всех известных полупроводниковых материалов при адсорбции кислорода необратимо изменяли свою электропроводность. Как известно,

одним из удивительных свойств нитевидных кристаллов (вискеров) металлов является их высокая химическая устойчивость к окислению. Так, например, окисление вискера железа идет в 50 раз медленнее при температурах 773 К, чем у поликристаллического железа [13]. Аналогичную химическую устойчивость наблюдают у квантовых нитей кремния в пористом кремнии [14]. Поэтому длинновременную стабильность полученных образцов к адсорбции и десорбции кислорода можно объяснить химической устойчивостью металлических вискероидов в области температур 353 К.

Нами были проведены измерения величины адсорбционно-десорбционной чувствительности β по методике [15]. Результаты измерений представлены на рисунке кривой 2. У исследованных образцов основной вклад в изменение проводимости вносило изменение эффективной подвижности электронов. Поэтому физический механизм адсорбционной чувствительности связан в основном с изменением прозрачности барьера между кластерными структурами на поверхности полупроводника при адсорбции кислорода.

Список литературы

- [1] *Примаченко В.Е., Снитко О.В.* Физика легированной металлами поверхности полупроводников, К.: Наук. думка, 1996. 230 с.
- [2] *Вашипанов Ю.А., Смынткина В.А., Сердюк В.В.* // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1984. № 1. С. 93–98.
- [3] *Waschranow Yu.A.* // Physik der Halbleiteroberfläche. Berlin, 1989. V. 20. S. 69–74.
- [4] *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1988. 367 с.
- [5] *Комник Ю.Ф.* Физика металлических пленок: Размер и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 263 с.
- [6] *Сыркин В.Г.* Материалы будущего: О нитевидных кристаллах металлов. М.: Наука, 1990. 191 с.
- [7] *Zevy P.V., Kammerer O.F.* // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. P. 1182.
- [8] *Иванова В.С.* Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 383 с.
- [9] *Физическая энциклопедия* / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. Энциклопедия, 1988. С. 585.
- [10] *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 236 с.

- [11] *Браун О.М., Медведев В.К.* // Успехи физ. наук. 1989. Т. 157. Вып. 4. С. 631–666.
- [12] *Борзяк П.Г., Кулюпин Ю.А.* Электронные процессы в островковых металлических пленках. Киев: Наук. думка, 1980. 239 с.
- [13] *Бережкова Г.В.* Нитевидные кристаллы. М.: Наука, 1969. С. 106.
- [14] *Компан М.Е., Шабанов И.Ю.* // ФТП. 1995. Т. 29. В. 10. С. 1859–1869.
- [15] *Waschpanow Yu.A.* // Festkörperchemie komplexer oxidischer Systeme, Greifwald. BRD. 1990. S. 170–180.