

### ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Исследовано влияние термообработки в атмосфере кислорода на изменение поверхностного потенциала пленок сульфида кадмия при взаимодействии их с сернистым ангидридом. Поверхностный потенциал определен по контактной разности потенциалов по отношению к золотому электроду. Установлено, что увеличение глубины залегания уровня Ферми в результате диффузии атомарного кислорода в пленку приводит к уменьшению высоты поверхностного потенциального барьера; в таких условиях адсорбция сернистого ангидрида облегчается и чувствительность пленок к регистрируемому газу увеличивается.

Свежеприготовленные слои полупроводников группы  $A_2B_6$  практически вне зависимости от способа получения не имеют тех свойств, которые необходимы для их использования в различных приборах. При изготовлении таких приборов применяются рекристаллизации и активирующие отжиги, зачастую происходящие в атмосфере кислорода [1]. Сложный характер изменения электрофизических свойств пленок разными авторами объясняется по-разному.

Нами было изучено влияние термообработки в атмосфере кислорода на изменение поверхностного потенциала пленок сульфида кадмия при взаимодействии их с сернистым ангидридом. В [2] сообщалось о том, что тонкие пленки сульфида кадмия, полученные методом электрогидродинамического распыления жидкости [3], проявляют чувствительность к сернистому ангидриду. При контакте разогретой до  $90^\circ\text{C}$  пленки с атмосферой  $\text{SO}_2$  сопротивление ее увеличивается в 2–5 раз при концентрации сернистого ангидрида 10 ppm. После прекращения подачи сернистого ангидрида сопротивление пленки восстанавливается. Адсорбция сернистого ангидрида может контролироваться также по измерениям поверхностного потенциала, который определяется по контактной разности потенциалов (КРП), измеренной методом динамического конденсатора по отношению к золотому электроду [4]. Измерения КРП проводились при комнатной температуре в стабильной атмосфере осушенного воздуха, что обеспечивало постоянство работы выхода эталонного золотого электрода и позволяло проводить количественные сравнения параметров полупроводниковых слоев, подвергавшихся различным обработкам.

Эксперимент показал, что контактная разность потенциалов между свежеприготовленной пленкой и эталонным электродом составляет 0,01–0,02 эВ и не меняется при воздействии  $\text{SO}_2$  на образец. После термообработки на воздухе в течение 30 мин при  $350^\circ\text{C}$  контактная разность потенциалов меняет знак и достигает  $-0,30$  эВ, как при увеличении барьера на поверхности  $\text{CdS}$ . Известно, что при таких отжигах возможно взаимодействие сульфида кадмия с кислородом с образованием на его поверхности  $\text{CdO}$  и  $\text{CdSO}_4$  [5, 6]. В настоящей работе исследовались пленки, синтез которых проходил при  $480^\circ\text{C}$  на воздухе. Таким образом, сформированный в этих условиях состав поверхностного слоя уже содержит соединения  $\text{CdO}$  и  $\text{CdSO}_4$ . Поскольку дальнейшая термообработка проводилась при  $350^\circ\text{C}$  (что значительно ниже температуры синтеза), то количественное содержание окисных фаз изменялось не существенно. Поэтому окислительные процессы с образованием  $\text{CdSO}_4$  и  $\text{CdO}$  не могут рассматриваться как основной фактор, ответственный за изменение контактной разности потенциалов, происходящее в результате отжига при  $350^\circ\text{C}$ .

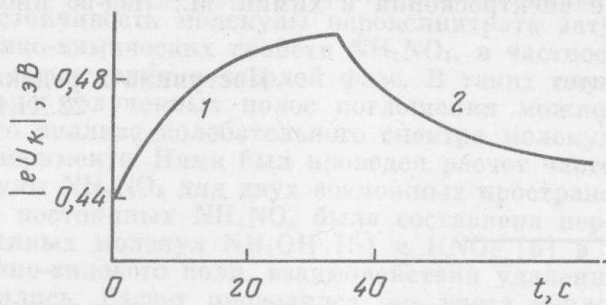


Рис. 1. Изменение контактной разности потенциалов при воздействии сернистого ангидрида на образец CdS; 1 – при подаче SO<sub>2</sub>, 2 – при отсечке SO<sub>2</sub>

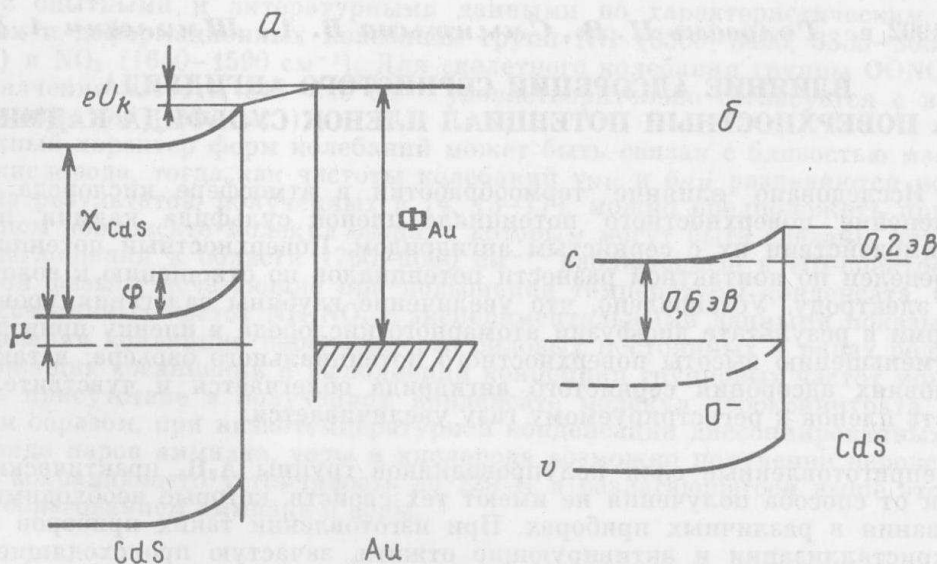


Рис. 2. Зонная схема, соответствующая условиям измерения контактной разности потенциалов: а – до отжига, б – после отжига при 350° С в течение 30 мин

Оказалось, что при взаимодействии отожженной пленки с сернистым ангидридом КРП изменяется (рис. 1). При удалении сернистого ангидрида контактная разность потенциалов восстанавливается. Известно, что отжиг в атмосфере кислорода многих полупроводниковых соединений  $A_2B_6$  приводит к увеличению поверхностного потенциального барьера. В таких условиях высокого барьера переход электрона из объема пленки на поверхностные уровни, создаваемые молекулами SO<sub>2</sub>, затруднен, и чувствительность пленок к сернистому ангидриду не должна проявляться. Экспериментально же обнаружено влияние SO<sub>2</sub> на КРП отожженных образцов.

Потенциальный барьер на поверхности пленки может быть определен следующим образом (рис. 2, а):

$$\varphi = \Phi_{Au} - (\chi_{CdS} + \mu) - eU_k, \quad (1)$$

где  $\Phi_{Au}$  – работа выхода электрона для золота,  $\chi_{CdS}$  – сродство к электрону для сульфида кадмия,  $\mu$  – глубина залегания уровня Ферми,  $eU_k$  – КРП, измеряемая методом динамического конденсатора. Контактная разность потенциалов термообработанного образца отличается от контактной разности потенциалов для необработанного образца, что свидетельствует об изменениях, произошедших в пленке. Глубина залегания уровня Ферми, измеренная по температурной зависимости темнового тока необработанного образца, составляет 0,2 эВ [7]. По данным [8] сродство к электрону для сульфида кадмия  $\chi_{CdS} = 4,8$  эВ, значение  $\Phi_{Au} = 5,3$  эВ [9]. Расчет по формуле (1) дает для свежеприготовленных образцов значение высоты барьера  $\varphi = 0,28 \div 0,29$  эВ. Такой барьер связан со способом изготовления пленки и отражает высоту межкристаллитных барьеров. После отжига на воздухе КРП возрастает. Рассчитанная в предположении  $\mu = \text{const}$  высота поверхностного барьера в отожженном образце составляет 0,60 эВ. Таким образом, электронам из объема полупроводника необходимо преодолеть очень высокий потенциальный барьер, чтобы быть захваченными на поверх-

ностные уровни, создаваемые сернистым ангидридом, т. е. должно наблюдаться уменьшение чувствительности термообработанной пленки к  $\text{SO}_2$  [10]. Вместе с тем экспериментально наблюдается увеличение чувствительности пленок к сернистому ангидриду после термообработки.

Такие изменения в пленках могут быть объяснены следующим образом. После отжига в атмосфере кислорода наряду с адсорбционно-десорбционными процессами имеет место диссоциация молекул кислорода на атомы с последующей диффузией атомарного кислорода в объем пленки. Диффузия атомарного кислорода происходит уже при  $T \geq 110^\circ \text{C}$  [11]. Атомы кислорода, являясь глубокими акцепторами для сульфида кадмия (глубина залегания 1,2 эВ [12]), компенсируют донорную примесь, вызывая уменьшение концентрации свободных носителей в полупроводнике. При этом уровень Ферми опускается. Глубина залегания уровня Ферми для отожженных полупроводниковых пленок, определенная по температурной зависимости темнового тока, оказалась равной 0,60 эВ. Теперь из выражения (1) следует, что после отжига на воздухе потенциальный барьер на поверхности уменьшился от 0,28 до 0,20 эВ, т. е. на 80 мэВ. Напомним, что абсолютное изменение энергетического положения дна зоны проводимости на поверхности слоя CdS в результате его отжига произошло на существенно большую величину  $\Delta eU_k$ . Однако это изменение в значительной степени связано с увеличением значения  $\mu$  по всему объему пленки в результате диффузии кислорода. Естественно, что после отжига уменьшилась как высота барьера на внешней поверхности пленки, так и межкристаллитных барьеров. Уменьшение высот барьеров подтверждается также ростом эффективной подвижности электронов, определяемой по методу фотовспышки [13].

Таким образом, увеличение глубины залегания уровня Ферми в результате отжига пленок в атмосфере кислорода привело к уменьшению высоты потенциального барьера. В таких условиях адсорбция  $\text{SO}_2$  облегчается, что сопровождается появлением чувствительности пленок к регистрируемому газу. Отметим, что возможность образования на поверхности пленок сульфида кадмия при их высокотемпературном синтезе на воздухе оксидных соединений приводит лишь к изменению некоторых численных значений параметров. При этом измененные значения параметров полупроводникового слоя будут одинаковыми для свежеприготовленных образцов и подвергавшихся термообработке, т. е. качественная картина описанных процессов сохраняется.

Известно, что при достаточно большом обедняющем изгибе зон [14], т. е. при  $\varphi \gg kT$  может наблюдаться линейная связь изменения КРП с заполнением поверхности адсорбатом

$$\Delta eU_k = \gamma N,$$

где  $N$  — поверхностная концентрация хемосорбированных молекул,  $\gamma$  — коэффициент,  $\gamma > 0$ . Такая линейная связь наблюдается в том случае, когда заряд хемосорбированных молекул существенно меньше биографического заряда поверхности. Из экспериментальной кривой рис. 1 следует, что  $\Delta eU_k$  в результате адсорбции  $\text{SO}_2$  составляет 0,04–0,05 эВ, т. е. в 4–5 раз меньше расчетной биографической величины барьера. В таких условиях кинетика изменения КРП для данного образца близка к кинетике изменения концентрации адсорбированного на поверхности образца сернистого ангидрида (рис. 1). Таким образом, с учетом возможных поправок по изменению контактной разности потенциалов во времени можно судить о кинетике адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности пленок CdS.

Контроль за адсорбционно-десорбционными процессами удобно проводить по измерениям КРП, так как они выполняются при комнатной температуре. Измерения, связанные с электропроводностью высокоомных образцов, требуют их разогрева, что не всегда возможно.

#### Список литературы

1. Свечников С. В., Смовж А. К., Каганович Э. Б. Фотопотенциометры и функциональные резисторы. М.: Советское радио, 1978. 185 с.
2. Голованов В. В., Смынгына В. А., Кальницкий В. Г., Шмилевич А. М. // Современные физические методы и средства газоаналитических измерений. Киев: Изд-во ВНИИАП, 1986. 156 с.
3. Колпаков А. В., Контуш С. М., Сердюк В. В. и др. А. с. № 8900907 СССР // Б. И. 1982. № 10.
4. Пека Г. П. Физические явления на поверхности полупроводников. Киев: Выща школа, 1984.
5. Zhengshi C., Haging Z., Zhensheng J. // Appl. Surf. Sci. 1989. V. 37. № 3.
6. Медведев В. П., Скорняков Л. Г., Бегенков Н. Д. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1978. Т. 14. № 10. С. 78.

7. Голованов В. В., Иванов В. Ф., Смынгына В. А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 4. С. 68.
8. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 455 с.
9. Поверхностные свойства твердых тел/Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. 432 с.
10. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
11. Legre J. P., Martinuzzi S. P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1970. P. 689.
12. Lagovski J., Balestra C. L., Gatos H. C. // Surf. Sci. V. 27. 1971. P. 547.
13. Корепанов С. А. Фотопроводимость и дрейф локальных центров в тонких пленках сульфида кадмия, выращенных в кислородсодержащей атмосфере: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Одесса: ОГУ, 1984.
14. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 430 с.

Одесский государственный университет Поступила в редакцию  
им. И. И. Мечникова 3.I.1994