

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА КРИСТАЛЛИТАХ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

*Смыттына В. А., Сенкевич А. И., Герасютенко В. А.,
Латыпов С. И., Дмитриев А. Г.*

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии исследованы влияние отжига в вакууме и легирования на элементный состав пленок селенида кадмия, соотношение собственных и примесных атомов. Обнаружено монотонное уменьшение относительного содержания селена с ростом толщины пленки. На поверхности пленок выявлены две формы хемосорбированного кислорода (с энергиями связи линии O 1s, равными 531,7 и 531,3 эВ), соответствующие молекулярной и атомарной формам его хемосорбции. Показано, что основные донорные дефекты: вакансии селена и атомы кадмия одновременно являются центрами хемосорбции атомарной и молекулярной форм кислорода соответственно.

Электронно-молекулярное взаимодействие кислорода с полупроводниковыми пленками селенида и сульфида кадмия сопровождается образованием двух основных форм его хемосорбции: молекулярной и атомарной [1, 2]. Исследования влияния обработки и легирования поверхности привели к заключению, что ее состав в значительной мере определяет основную форму хемосорбции [1]. В частности, увеличение концентрации атомов металла ведет к росту удельного веса молекулярной формы хемосорбированного кислорода, что обнаруживалось по уменьшению энергии связи его с центрами адсорбции [3]. Данные [1–3] получены косвенными методами — измерения электропроводности, однако непосредственная взаимосвязь между природой центров хемосорбции и формой хемосорбции кислорода может быть установлена прямыми методами анализа состава поверхности, свойств собственных, легирующих и адсорбированных дефектов.

Элементный состав поверхности, природа центров хемосорбции и влияние их на форму хемосорбции кислорода исследовались в настоящей работе методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии. Размещение анализатора масс-спектрометра «Бальцерс QMG-112» в объеме рентгеновского фотоэлектронного спектрометра «Varian IEE-15» позволило в результате одновременных исследований спектров масс и спектров рентгеновских фотоэлектронов устанавливать взаимосвязь между формой хемосорбции кислорода и соответствующей ей энергией связи для линии O 1s, а также исследовать влияние на них элементного состава поверхности пленок селенида кадмия.

Масс-спектр остаточной атмосферы содержит пики с а. е. м. 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 28, 31, 32, 41, 43, 44, обнаруживается также присутствие углеводородов. Размещение образца и состояние его поверхности существенно влияло на амплитуду сигналов 16 и 32 а. е. м. и оказывало некоторое влияние на максимумы в области 14 и 28 а. е. м. При отжиге пленок

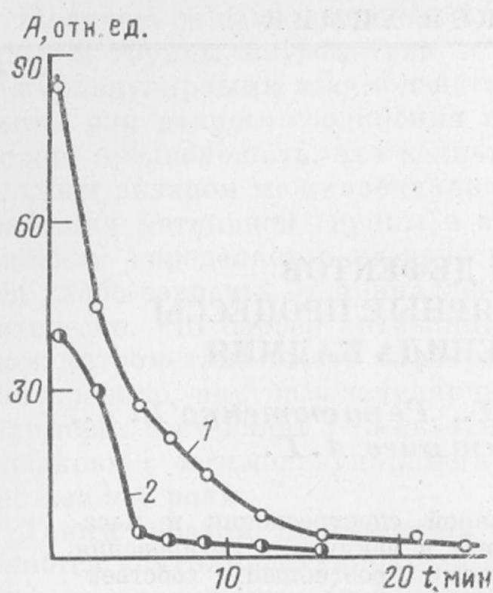


Рис. 1

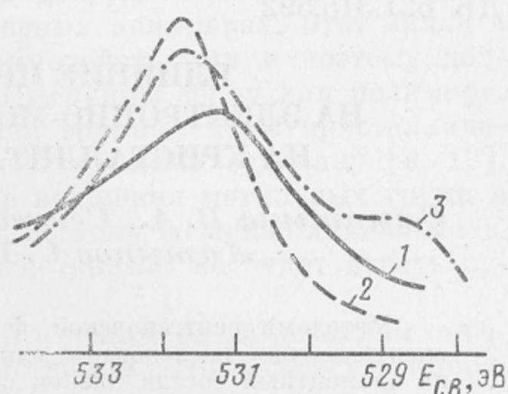


Рис. 2

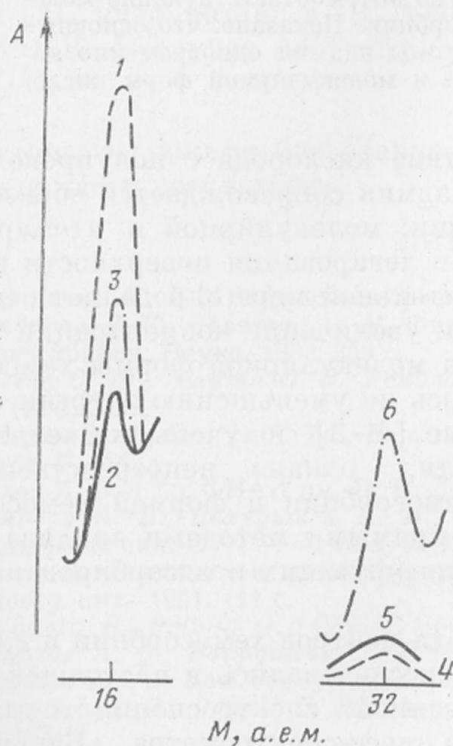


Рис. 3

Рис. 1. Изменение амплитуды пиков атомарного (1) и молекулярного (2) кислорода в масс-спектре, измеренном при обезгаживании пленки селенида кадмия (10^{-6} Па, 570 К)

Рис. 2. Спектр рентгеновских фотоэлектронов линии O 1s пленки селенида кадмия после 10 минут обезгаживания в вакууме (10^{-6} Па) при 570 К (1), исходного образца (2) и образца, легированного кадмием (3)

Рис. 3. Масс-спектр десорбции атомарного (1-3) и молекулярного (4-6) кислорода; 1, 4 - исходная нелегированная поверхность, 2, 5 - поверхность, легированная кадмием, 3, 6 - поверхность, легированная индием

селенида кадмия в вакуумном объеме спектрометра «Varian IEE-15» (10^{-6} Па) уже через 5 минут после достижения температуры 570 К амплитуда сигнала с 32 а. е. м. уменьшается до уровня фона (рис. 1, кривая 2), в то время как сигнал 16 а. е. м. остается все еще значительным (рис. 1, кривая 1).

Спектр рентгеновских фотоэлектронов линии кислорода O 1s, измеренный после термодесорбции с поверхности образца молекулярного кислорода имеет максимум в области $E_{св} = 531,2 \div 531,3$ эВ (рис. 2, кривая 1),

которая, следовательно, может быть связана с хемосорбированными атомами кислорода. Это соответствует данным [4, 5].

Повторная экспозиция образца в атмосфере кислорода «ос. ч.» (10^5 Па) восстанавливает исходную амплитуду пика 32 а. е. м. в масс-спектре, а максимум линии O 1s характеризуется энергией связи $E_{св} = 531,7 \div 531,8$ эВ (рис. 2, кривая 2), которую в данном случае следует связать с молекулярной формой хемосорбции. Это подтверждается следующим фактом. После обезгаживания в течение 15 минут (рис. 1, кривая 1) вследствие которого основной формой хемосорбции становится O⁻, поверхность страивалась ионами Ar⁺ ($p=15$ Па, $I=3$ мА), а затем экспонировалась при 10^{-6} Па. В результате восстанавливается кривая 2 на рис. 2 с $E_{св} = 531,7$ эВ, связанная с молекулярной формой хемосорбции кислорода.

Исследовались образцы, напыленные на неподогретые подложки из исходного порошка селенида кадмия типа «ос. ч.», из порошка CdSe, обогащенного кадмием, и с различным составом поверхности, который варьировался путем травления ее ионами Ar⁺, а также напылением кадмия и индия. Энергия связи $E_{св}$ линии кислорода O 1s и относительное количество кислорода на поверхности пленок селенида кадмия приведены ниже (образцы №№ 4, 9 напылены из исходного порошка, №№ 11, 15 — из порошка, обогащенного кадмием; образец № 15 поверхностно легирован кадмием):

Образец	№ 4	№ 9	№ 11	№ 15
$E_{св}$ O 1s, эВ	531,2	532,6	531,7	532,6
O, %	67,1	69,3	84,4	98,1

На поверхности пленок селенида кадмия, напыленных из исходного порошка (образец № 4) основной формой хемосорбции является атомарная с энергией связи линии O 1s, равной 531,2 эВ. Если в процессе роста на поверхности таких образцов (образец № 9) формируется изменение состава в сторону обогащения кадмием, обусловленное биографическими особенностями образца, то это приводит к преобладанию слабой формы адсорбции с $E_{св} = 532,7$ эВ линии O 1s. Обогащение исходного образца (образец № 4) кадмием (образец № 11) вызывает переход от атомарной ($E_{св} = 531,2$ эВ) к молекулярной форме ($E_{св} = 531,7$ эВ) хемосорбции. А легирование кадмием поверхности образца, обогащенного кадмием, приводит к увеличению преобладания наиболее слабо связанной формы хемосорбции кислорода с $E_{св} = 532,6$ эВ линии O 1s (образец № 15). Указанное обогащение поверхности кадмием увеличивает также количество адсорбированного на ней кислорода, которое происходит, как видно из приведенных данных, за счет увеличения количества хемосорбированных молекул кислорода (относительное содержание элементов на поверхности рассчитывалось по методу [6]).

При травлении образца ионами Ar⁺ получались поверхности, относительное содержание селена на которых составляло 90–98% (табл. 1). В данном случае в пределах чувствительности метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии не обнаруживается хемосорбированного кислорода. Это согласуется с результатами работ [4, 7], в которой обнаружено, что пленки селенида кадмия, обогащенные селеном, не окисляются. Таким образом, обогащение поверхности селеном затрудняет хемосорбцию кислорода, и атомы селена не являются центрами хемосорбции кислорода.

Из полученных данных следует, что основными центрами хемосорбции кислорода являются атомы металла. Это подтверждается и результатами исследований влияния легирования поверхности пленки на масс-

Таблица 1

Изменение относительного содержания элементов в образце № 12, напыленном из порошка, обогащенного кадмием, при увеличении расстояния R от поверхности (травление ионами Ar^+)

$R, \text{ \AA}$	Cd, %	Se, %	O, %	$R, \text{ \AA}$	Cd, %	Se, %	O, %
0	16	27,7	56,3	50	10	90	—
17	14	78,3	7,7				
33	10,3	80,2	9,5	60	3,1	96,6	—

Таблица 2

Изменение элементного состава поверхности, отношения концентраций кадмия и селена $\alpha = c_{Cd}/c_{Se}$, энергии связи $E_{св}$ линии $O1s$ при отжиге образцов в вакууме (10^{-6}) при 570 К

Образец	Se, %	α	O, %	$E_{св}, \text{ эВ}$	Se, %	α	O, %	$E_{св}, \text{ эВ}$
	исходная поверхность				после отжига			
№ 3	35,6	0,43	49	532,1	39,9	0,4	44	531,4
№ 4	24,3	0,35	67	531,2	58,4	0,12	30	—
№ 8	40,4	0,36	45	531,6	54,7	0,02	44	531,3
№ 9	20,4	0,5	69	532,6	57,4	0,01	43	531,4

Таблица 3

Изменение энергии связи $E_{св}$ (эВ) электронов $O1s$ и $Cd 3d$ в результате отжига образцов №№ 11, 15 в вакууме (10^{-6} Па) при 570 К

Образец	O 1s	Cd 3d	O 1s	Cd 3d
	исходный		после отжига	
№ 11	531,7	405,8	531,7; 529,0	405,8; 404,8
№ 15	532,6	404,5	531,8; 529,0	405,9; 404,8

спектр термодесорбции кислорода. Резкое уменьшение количества хемосорбированных атомов кислорода (рис. 3, кривые 1, 2) при одновременном увеличении количества хемосорбированных молекул кислорода (рис. 3, кривые 4, 5) в результате легирования поверхности пленок кадмием свидетельствует о том, что центрами хемосорбции молекулярного кислорода являются атомы кадмия. Роль атомов металла как центров хемосорбции молекулярного кислорода еще более четко проявляется при легировании поверхности пленок индием (рис. 3, кривая 6), для которой амплитуды сигналов 32 и 16 а. е. м. становятся примерно равными.

В результате отжига при 470–570 К в вакууме (10^{-6} Па) образцов №№ 3, 4, 8, 9, напыленных из исходного порошка, происходит существенное уменьшение относительного содержания кадмия (табл. 2), обусловленное его испарением. Об этом свидетельствует появление в спектре масс при $T \geq 520$ К пика 112 а. е. м., амплитуда которого возрастает в 2 раза с ростом температуры до 570 К. Согласно приведенным выше результатам, следовало бы ожидать столь же сильного уменьшения количества хемосорбированного кислорода, чего экспериментально не наблю-

дается (табл. 2). Это показывает, что атомы кадмия не являются единственными центрами адсорбции кислорода, и позволяет сделать естественное предположение о вакансиях селена как центрах хемосорбции атомарного кислорода. В последнем случае взаимодействие атома кислорода с вакансией селена в конечном счете приведет к образованию молекул CdO и ликвидации центра адсорбции для атомарного кислорода. Такой процесс, обнаруженный на образцах №№ 11 и 15, напыленных из обогащенного кадмием порошка, действительно приводит к появлению линии O 1s с $E_{об} = 529,0$ эВ (табл. 3), которая характерна для кислорода в составе CdO [8]. В особенности четко роль процесса образования CdO в уменьшении относительного содержания атомарной формы хемосорбции кислорода (табл. 3) появляется в случае образца № 15, легированного кадмием (рис. 2, кривая 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Smyntyna V. A.* // Nuovo Cimento. 1981. V. 63B. № 2. P. 642.
2. *Смынтына В. А.* // Поверхность. 1985. № 9. С. 54.
3. *Вашпанов Ю. А., Смынтына В. А., Сердюк В. В.* // Там же. 1984. № 1. С. 93.
4. *Подлужный В. В., Сергеева Л. А., Калинин И. П.* // Изв. вузов. Физика. 1981. № 1. С. 105.
5. *Shenasa M., Sainkar S., Lichtamn D.* // J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena. 1986. V. 40. P. 329.
6. *Нефедов В. И.* // Поверхность. 1982. № 1. С. 3.
7. *Сергеева Л. А., Подлужный В. В., Калинин И. П. и др.* // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1980. Т. 16. № 1. С. 22.
8. *Нефедов В. И.* Рентгенофотоэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
20.IV.1988