

Явление обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта в полупроводниковых материалах CdTe, CdHgTe

© О.А. Федяева[†]

Омский государственный технический университет,
644050 Омск, Россия

(Получена 7 апреля 2011 г. Принята к печати 21 июля 2011 г.)

Исследования структуры, химического состава, адсорбционных, электрофизических и оптических свойств поверхности твердых растворов системы $Cd_xHg_{1-x}Te$ позволили установить неизвестное ранее явление обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта. На примере полупроводниковых соединений CdTe и $Cd_{0.2}Hg_{0.2}Te$ показано, что адсорбционное заряджение поверхности вызывает релаксацию зарядов, локализованных на медленных поверхностных состояниях, проявляющуюся в виде импульсов напряжения и обуславливающую структурные перестройки и релаксацию поверхности.

Известно, что экзотермические стадии поверхностных процессов, такие как адсорбция, рекомбинация, химическая реакция и т.д., сопровождаются значительным выделением энергии (до 10 эВ), которая может вызвать атомные перестройки поверхности твердого тела. Перестройка атомных решеток, сопровождающаяся понижением полной энергии системы и увеличением энергии связи, может осуществляться путем реконструкции или релаксации поверхности. Релаксация разупорядоченности поверхностных структур и связанные с ней выделения энергии могут оказывать существенное влияние на протекание многих процессов на поверхности твердых тел (эмиссия предварительно адсорбированных атомов и радикалов, сегрегация примесей [1]), а также вызывать ряд специфических физико-химических явлений, например: радикало-рекомбинационную люминесценцию [2–4], радикало-рекомбинационную эмиссию [5,6], адсорболоминесценцию [7,8], краевую люминесценцию [9] и т.д.

Твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ обладают чрезвычайной чувствительностью к различным воздействиям и являются базовыми материалами для инфракрасной оптики.

В настоящей работе представлены результаты исследования неизвестного ранее явления обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта, возникающего при адсорбции водорода и кислорода в алмазоподобных полупроводниках, в частности в CdTe и CdHgTe. Проведенные ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследования [10] показали, что адсорбция кислорода и водорода при комнатной температуре вызывает перегруппировку поверхностных атомов CdHgTe. При этом состав поверхности в водороде изменяется от $Cd_{0.39}Hg_{0.59}Te$ до $Cd_{0.44}Hg_{0.66}Te$, в кислороде — до $Cd_{0.40}Hg_{0.54}Te$. Деформация поверхности полупроводников в условиях адсорбции газов, по-видимому, должна сопровождаться обратным пьезоэлектрическим эффектом. Поэтому в данной работе была поставлена цель: исследовать импульсы напряжения, возникающие в кристаллах CdTe и CdHgTe при адсорбции водорода и кислорода.

Объекты исследования представляли собой: пластины объемных монокристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0.210–0.223$), легированные индием (далее КРТ-ИР), ориентации (100) электронного типа проводимости с концентрацией основных носителей заряда $2.04 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $22400 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; монокристаллические слитки CdTe. Опыты проводили при комнатной температуре на предварительно вакуумированных в течение нескольких часов при 446 К образцах и давлении адсорбатов $P = 1–19 \text{ Па}$. Условия термовакуумной обработки образцов КРТ-ИР подбирали с учетом их термической устойчивости, определяемой методами масс-спектрометрии и РФЭС [10,11]. Соотношение состояний окисленного и неокисленного теллура на подготовленной поверхности составляло $[\text{Te}^{+4}]/[\text{Te}^{-2}] = 0.30$. Для регистрации импульсов напряжения, возникающих в монокристаллах при адсорбции, использовали осциллограф С1-70 (сопротивление входа 1 МОм), настроенный на ждущий режим приема сигналов. Запись осциллограмм осуществлялась с помощью видеокамеры. Электрические точечные контакты к образцам изготавливали методом термокомпрессионной сварки на основе серебряно-оловянного припоя.

Результаты исследований представлены в виде осциллограмм импульсов напряжения (рис. 1,2). Импульсы напряжения имеют синусоидальную форму и в большинстве случаев образуют стоячие волны с частотой $\sim 100 \text{ Гц}$. При начальном заполнении поверхности КРТ-ИР кислородом и в условиях его десорбции стоячие волны не образуются. Соответственно электрические импульсы имеют частоту $\sim 50 \text{ Гц}$ и амплитуду $A \approx 10.4 \text{ мВ}$. Все импульсы напряжения, генерируемые CdTe, имеют одинаковую амплитуду. На КРТ-ИР амплитуда первого импульса напряжения больше амплитуды последующих импульсов в 1.9–2.7 раз. Длительность импульсов в кислороде и водороде на КРТ-ИР одинакова и составляет $2 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. На CdTe длительность импульсов в водороде равна $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$, а в кислороде $2.2 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Промежутки времени между импульсами составляют 1–4 мин.

Принимая во внимание результаты адсорбционных, электрофизических, РФЭС- и масс-спектрометрических

[†] E-mail: kosatine@mail.ru

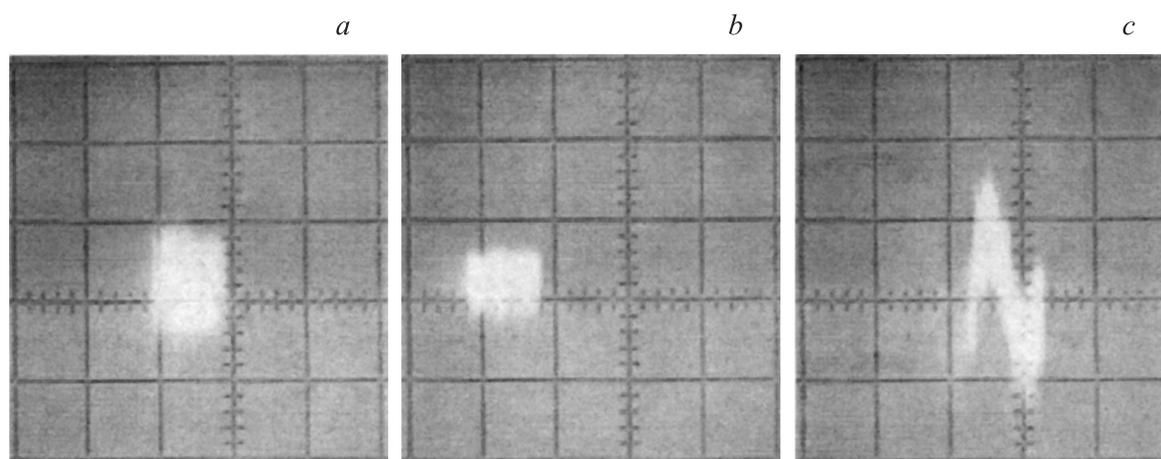


Рис. 1. Осциллограммы импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом КРТ-ИР (111) в водороде. Коэффициент усиления 3; шкалы: 0.01 В/дел, 20 мс/дел. *a, b* — адсорбция (*a* — первый импульс напряжения, *b* — второй), *c* — десорбция.

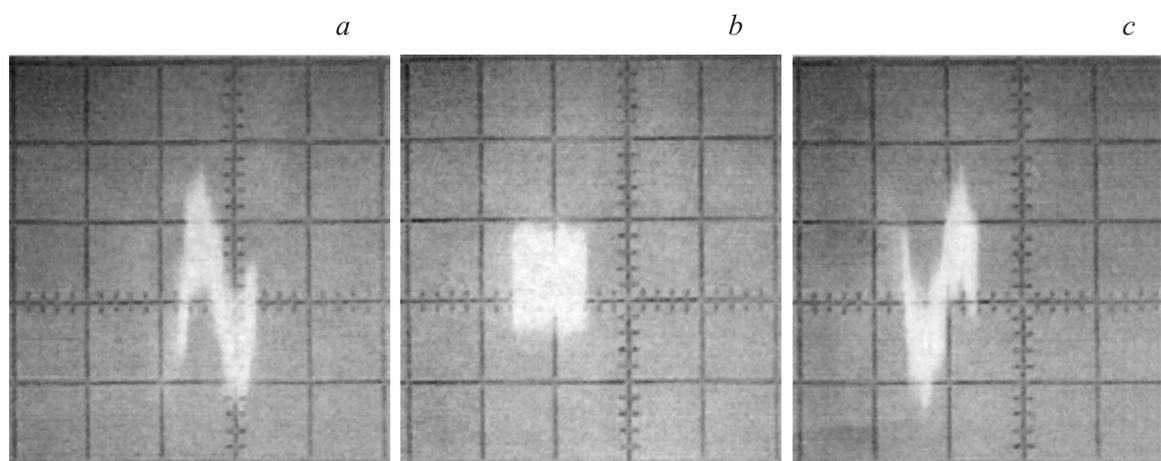


Рис. 2. Осциллограммы импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом КРТ-ИР (111) в кислороде. Коэффициент усиления 3; шкалы: 0.01 В/дел, 20 мс/дел. *a, b* — адсорбция (*a* — первый импульс напряжения, *b* — второй), *c* — десорбция.

исследований [10,11], расчеты дифференциальных энтропий адсорбции кислорода и водорода на CdTe и КРТ-ИР [12], можно заключить, что относительно высокая амплитуда первых импульсов напряжения в монокристаллах КРТ-ИР обусловлена реконструкцией его поверхности, а все последующие импульсы — ее релаксацией. Согласно термодинамическим расчетам, перестройка поверхности КРТ-ИР при адсорбции кислорода возможна в области покрытий (долей монослоя) $\theta = 0.17-0.20$. При дальнейшем заполнении поверхности молекулами адсорбата происходит ее релаксация, сопровождающаяся сжатием системы без изменения конфигурации. Релаксация поверхности увеличивает подвижность кислорода в адсорбционном слое. При достижении $\theta \geq 0.27$ кислород снова локализуется на активных центрах поверхности.

Водород на поверхности CdTe и КРТ-ИР, согласно термодинамическим расчетам, находится в подвижной

форме. Начиная с 273 К его подвижность на КРТ-ИР возрастает за счет удаления слабосвязанной ртути [11,12]. Поверхность CdTe в кислороде и водороде испытывает только релаксацию. В кислороде релаксация наблюдается при степени покрытия $\theta > 0.02$.

Дублирование опытов позволяет отметить, что импульсы напряжения в кристаллах полупроводников возникают хаотично и вероятность их появления зависит от давления газа. Так, в водороде поверхность CdTe и КРТ-ИР наиболее часто релаксирует при давлении 2–4 Па. В кислороде интенсивная релаксация CdTe отмечена при давлении 1–4 Па, а КРТ-ИР — при 8–9 Па.

При сопоставлении изотермы адсорбции кислорода $A(P)$ [11] с количеством импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом КРТ-ИР при различных давлениях, нужно отметить антибатный ход этих кривых (рис. 3). Согласно [12], моменту реконструкции поверх-

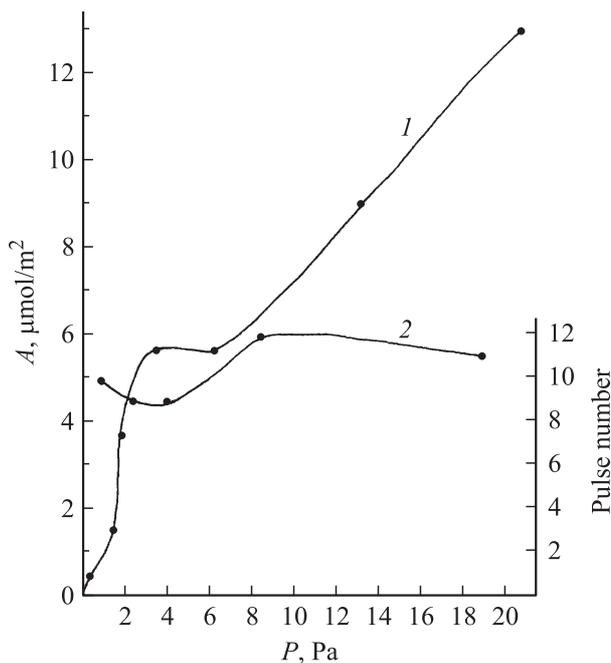


Рис. 3. Изотерма адсорбции кислорода (1) и кривая изменения с давлением количества импульсов напряжения, генерируемых кристаллом КРТ-ИР при 294 К (2).

ности КРТ-ИР в кислороде отвечает максимум изотермы, а значит, минимум кривой изменения количества импульсов напряжения.

Совпадение длительности импульсов напряжения с характеристическими временами релаксации медленных состояний (10^{-2} с) [13] указывает на участие медленных поверхностных электронных состояний (МПЭС) в структурных перестройках и в релаксации поверхности. Согласно [13], медленные состояния оказывают существенное влияние не только на адсорбционные и электрофизические параметры полупроводника, но и на кинетику заряжения поверхности (рис. 4, 5). При большой концентрации исходных состояний ход кривых кинетики проводимости $\sigma = f(t)$ определяется соотношением скоростей заряжения за счет адсорбции и разрядки в медленных исходных состояниях.

Релаксация зарядов, локализованных на медленных исходных состояниях, вызывает появление поверхностных электрических волн. Энергия, переносимая этими волнами, передается в адсорбционный слой и увеличивает подвижность атомов адсорбата. В зависимости от диффузионной подвижности атомов адсорбата могут происходить реконструкции поверхности с образованием сверхструктуры, релаксация, образование островков. Согласно [14], для возникновения островков необходимо перемещение атомов адсорбата на большие расстояния и локализация их около особых активных центров (изломов, ступеней и др.). По-видимому, релаксация облегчает транспорт адсорбированных частиц к активным центрам поверхности. В случае преобладания сил отталкивания между адсорбированными атомами вслед-

ствие упорядочения могут образовываться различные сверхструктуры самих атомов адсорбатов [14].

Следует отметить, что процессы релаксации макрофлуктуаций поверхностных зарядов, локализованных на МПЭС, существенно затянуты во времени и проявляются как долговременная последовательность всплесков напряжения (интермиттанс). Поскольку причинами возникновения МПЭС являются разупорядоченность реальной поверхности, затрудненный обмен фононами между поверхностной и объемной фазами, адсорбция, то захват носителей заряда на эти состояния изменяет высоту

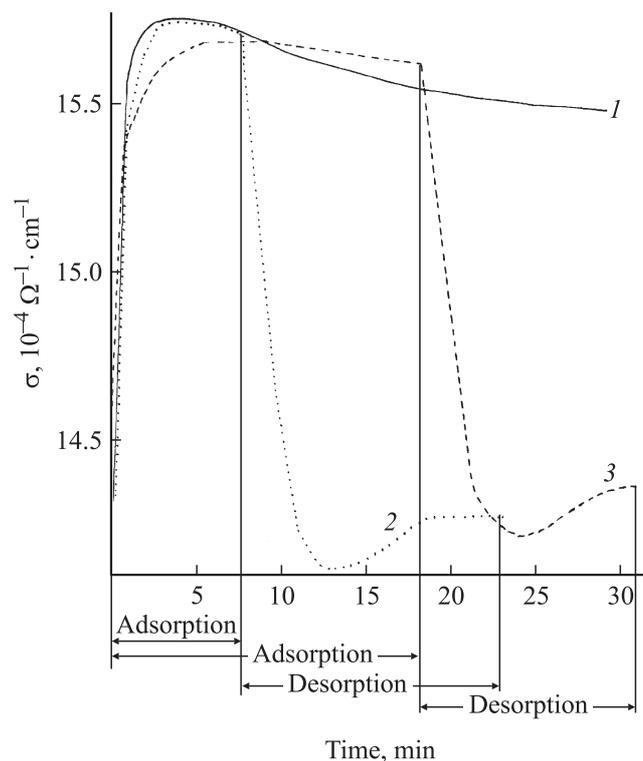


Рис. 4. Кинетические кривые электропроводности σ КРТ-ИР в условиях адсорбции и десорбции водорода при 77 К и различных давлениях P , Па: 1 — 24, 2 — 12, 3 — 8.

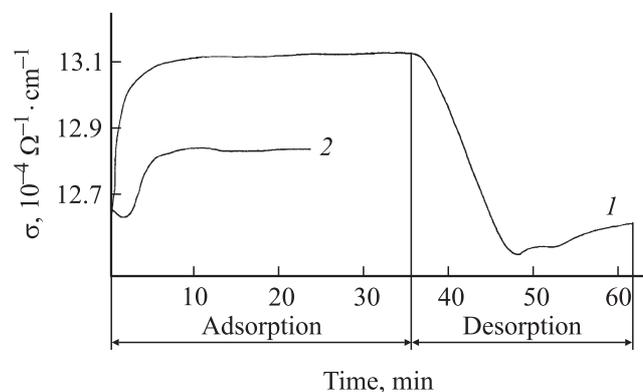


Рис. 5. Кинетические кривые электропроводности σ КРТ-ИР в условиях адсорбции и десорбции кислорода при 77 К и различных давлениях P , Па: 1 — 43, 2 — 6.

барьеров, отделяющих медленные состояния от объема полупроводника, и приводит к возникновению в его объеме различных неустойчивостей и стохастических автоколебаний, обуславливающих интермиттанс.

Таким образом, на примере полупроводниковых соединений CdTe и $Cd_{0.2}Hg_{0.2}Te$ показано, что адсорбционное зарядение поверхности вызывает релаксацию зарядов, локализованных на медленных поверхностных состояниях, проявляющуюся в виде импульсов напряжения, экстремумов на кривых зарядения и обуславливающую структурные перестройки и релаксацию поверхности. Ответственными за исходные медленные состояния, согласно [10,13], являются структурные дефекты и координационно-ненасыщенные атомы.

Список литературы

- [1] С.А. Завьялов, И.А. Мясников. Журн. физ. химии, **32** (10), 2786 (1988).
- [2] Ф.Ф. Волькенштейн, А.Н. Горбань, В.А. Соколов. *Ради-калокомбинационная люминесценция полупроводников* (М., Наука, 1976).
- [3] В.Ф. Харламов, Н.Ф. Васильев, О.А. Иващук, Е.П. Крутовский, Ю.В. Мосин, Е.А. Злоткин. Письма ЖТФ, **24** (3), 54 (1998).
- [4] В.Ф. Харламов. *Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел и сопутствующие эффекты* (Томск, Изд-во ТГУ, 1994).
- [5] В.А. Стыров. Письма ЖЭТФ, **15** (4), 275 (1972).
- [6] В.Ф. Харламов. Кинетика и катализ, **20** (4), 946 (1979).
- [7] Ю.Н. Руфов. Проблемы кинетики и катализа, **17**, 69 (1979).
- [8] В.Ф. Харламов, В.Н. Лисецкий, Г.Г. Савельев. Хим. физика, **9** (5), 603 (1990).
- [9] А.Ф. Горбачев, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин. Письма ЖТФ, **13** (10), 630 (1987).
- [10] И.А. Кировская, О.А. Старцева (Федяева). Изв. РАН. Неорг. матер., **29** (12), 1 (1993).
- [11] О.А. Федяева. Автореф. канд. дис. (Омск, ОмГТУ, 1998).
- [12] И.А. Кировская, О.А. Федяева. Омский науч. вестн., № 3 (28), 61 (2004).
- [13] И.А. Кировская. *Поверхностные свойства алмазоподобных и полупроводников. Адсорбция газов* (Иркутск, ИГУ, 1984).
- [14] И.В. Крылов. *Химическая электроника* (М., Изд-во МГУ, 1993).

Редактор Л.В. Шаронова

The phenomenon of inverse piezoelectric effect in semiconductor materials CdHe, CdHeTe

O.A. Fedyaeva

Omsk State Technical University,
644050 Omsk, Russia