

И. А. КИРОВСКАЯ¹
А. В. ЮРЬЕВА¹
П. Е. НОР¹
Р. В. ЭККЕРТ¹
Л. В. КОЛЕСНИКОВ²
Ю. И. МАТЯШ³
С. А. КОРНЕЕВ¹

¹Омский государственный
технический университет,
г. Омск

²Кемеровский
государственный университет,
г. Кемерово

³Омский государственный
университет путей сообщения,
г. Омск

ПРИМЕСНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $A^{III}B^V$ — МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ-ДАТЧИКОВ

Комплексно исследован химический состав исходных и различно обработанных поверхностей полупроводников типа $A^{III}B^V$ — GaAs, InB^V (InAs, InSb, InP). Исходные поверхности содержат преимущественно адсорбированные молекулы H₂O, CO, CO₂, кислорода, водорода, следы углерода и его водородных соединений, оксидную фазу.

Высказаны соображения о составе оксидной фазы: она состоит преимущественно из оксидов атомов A^{III}.

После термической вакуумной обработки ($T = 673$ К, $p \approx 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) поверхности полупроводников практически полностью освобождаются от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидной фазы. Остаточная оксидная фаза не экранирует активную поверхность, участвующую в адсорбционно-каталитических процессах.

Показано нарушение стехиометрии, особенно заметное после термической вакуумной обработки, обусловленное удалением атомов B^V с образованием их вакансий.

Повышенная активность поверхностей изученных полупроводников по отношению к газам определенной электронной природы, обусловленная наличием вакансий (вакансионных дефектов) и остаточной оксидной фазы, является основанием рекомендовать их в качестве материалов для соответствующих сенсоров-датчиков.

Ключевые слова: полупроводники $A^{III}B^V$, ИК-спектроскопические, масс-спектрометрические, квантово-химические исследования, примесный и фазовый состав поверхностей, сенсоры-датчики.

Введение. В работе анализируются результаты исследований химического состава (примесного и фазового) поверхностей полупроводников типа $A^{III}B^V$ — GaAs, InB^V (InAs, InSb, InP), исходных (экспонированных на воздухе) и подвергнутых термической и другим обработкам.

Актуальность таких исследований несомненна: поверхности полупроводников играют важную, а зачастую определяющую роль в работе полупро-

водниковых приборов. От химического состава поверхностей полупроводников зависят параметры приборов, а также чувствительность таковых к различным газам.

Отсюда следует: анонсируемые результаты могут быть использованы при оценке возможностей использования указанных полупроводников в качестве материалов соответствующих сенсоров-датчиков.

Относительные количества десорбируемых масс при прокаливании (Т, К) GaAs

Массовое число, m/e	Интенсивность пиков, отн. ед.				
	293	373	473	573	634
2 (H ₂ +)	6	6	6	2	—
14 (N+, CH+)	—	2	5	10	—
16 (O+)	45	122	135	103	48
17 (OH+)	99	148	185	140	14
18 (H ₂ O+)	601	776	746	736	58
28 (N ₂ +, CO+)	—	28	51	96	79
32 (O ₂ +)	7	46	55	90	48
44 (CO+)	—	3	12	23	20
70 (Ga+)	6	6	—	9	—
75 (As+)	9	7	7	16	—
150 (As ₂ +)	7	—	—	—	—

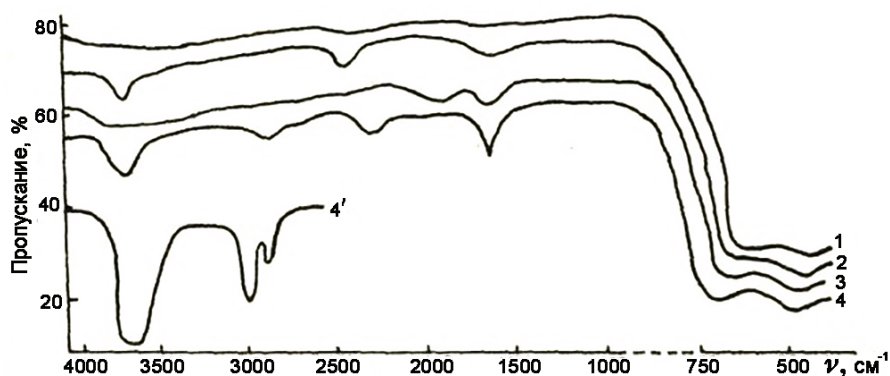


Рис. 1. ИК-спектры поглощения (1, 2, 3, 4) и МНПВО (4') образцов GaAs с различной обработкой поверхности:

1 — шлифованного нетравленного вакуумированного при $T = 573$ К; 2 — шлифованного травленного; 3 — шлифованного нетравленного, вакуумированного при комнатной температуре; 4 и 4' — шлифованного нетравленного

С учетом высказанных соображений выполнена настоящая работа.

Объекты исследований представляли собой порошки ($S_{\text{уг}} = 0,3 - 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$), пленки ($d = 20 - 100 \text{ нм}$) и монокристаллы ($0,25 \times 5 \times 15 \text{ мм}$, ориентации (100), (110), (111), (211)) арсенида галлия, арсенида, антимонида и фосфида индия. Порошки получали измельчением монокристаллов, пленки — методом дискретного термического испарения [1, 2]. О структуре пленок судили по результатам рентгенографических исследований [3, 4].

Для изучения химического состава поверхностей использованы методы ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО), обычной и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС или МСВИ), электронного парамагнитного резонатора (ЭПР) и др., описанные, в частности, в [5–7].

На основе комплексного исследования поверхности арсенида галлия, фрагменты результатов которого представлены в табл. 1 и на рис. 1, получена следующая наиболее важная информация.

Примесный состав исходной (экспонированной на воздухе) поверхности представлен в основном адсорбированными молекулами H₂O, CO, CO₂, следами углерода и его водородных соединений, адсорбированным и связанным кислородом [6].

После термической вакуумной обработки ($T = 673 \text{ К}$, $p \approx 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$) поверхность практически полностью освобождается от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидной фазы.

Оксидная фаза не экранирует активную поверхность полупроводника и, соответственно, в адсорбционных (и каталитических) процессах участвует поверхность самого полупроводника с ее структур-

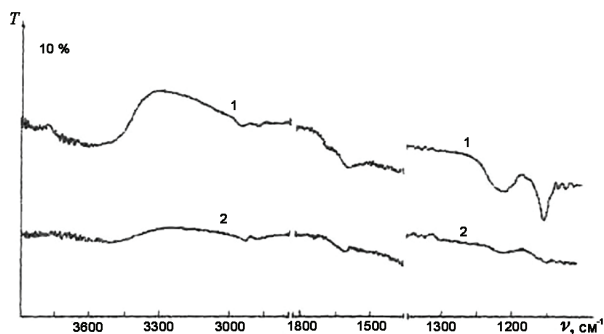


Рис. 2. ИК-спектры поверхности МНПВО арсенида индия: 1 — экспонированного на воздухе; 2 — после термической обработки в гелии; T — пропускание

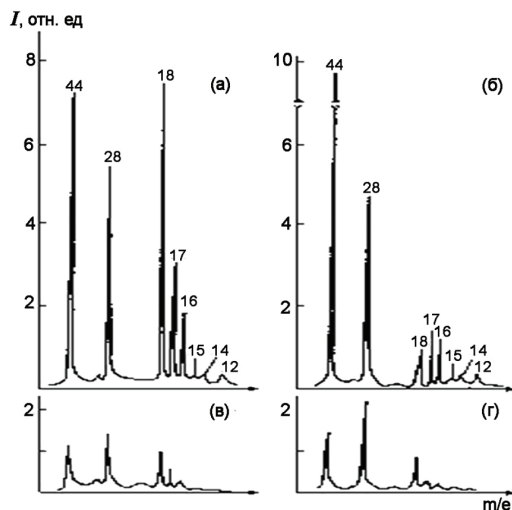


Рис. 3. Масс-спектры десорбированной фазы с поверхности антимонида индия: а — при 373 К после вакуумирования при 298 К; б — при 573 К после вакуумирования при 523 К; в и г — остаточные спектры

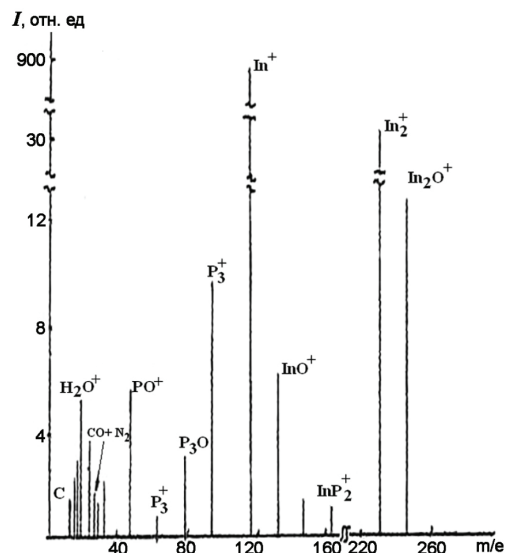


Рис. 4. МСВИ с граней травленого (111) InP, ($E_0 = 2,5$ кэВ)

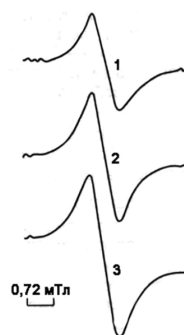


Рис. 5. Спектры ЭПР термовакуумированных антимонида (1), арсенида (2) и фосфида (3) индия

ными дефектами и координационно-ненасыщенными атомами, выступающими преимущественно в роли активных центров [6, 7].

Ответственной за зарядку исходной поверхности выступает вода, адсорбированная по донорно-акцепторному механизму и являющаяся основным источником примесей и фаз на поверхности [7].

Изложенную информацию о химическом составе поверхности арсенида галлия подтверждают, существенно дополняют и углубляют результаты рентгенофотоэлектронно-спектроскопических исследований (РФЭС) [6]. РФЭС-спектры позволили более однозначно сказать о составе оксидной фазы (она представлена преимущественно оксидом Ga_2O_3), о ее поведении при различных обработках поверхности (практически полностью удаляется при обработке горячей HCl и бомбардировке ионами аргона), а также о степени нарушения стехиометрии поверхности. Оно заметно уже на исходной поверхности, что свидетельствует о наличии вакансий As (порядка 50–60 %) и становится наибольшим на окисленной поверхности, дополнительно подтверждая преимущественный вклад оксида галлия ($\beta-Ga_2O_3$) в оксидную фазу.

После вакуумной термической обработки ($T = 673$ К, $p \approx 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па), согласно спектрам

ЭПР [7], степень нарушения стехиометрии составляет $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-1}$.

Фрагменты основных результатов исследований поверхностей полупроводников InV^V представлены на рис. 2–5 и в табл. 2. Обращают на себя внимание сходство в свойствах поверхностей полупроводников InV^V и GaAs, а также определенные закономерности в их изменении.

Так, согласно ИК-спектрам (рис. 2), поверхности поликристаллических пленок InV^V , экспонированных в атмосферных условиях, как и исходная поверхность GaAs, содержат полосы поглощения валентных и деформационных колебаний координационно-связанной воды ($3590 \dots 3520$ или $3390 \dots 3330$ и 1590 см^{-1}), CO_2 (2940 см^{-1}), валентных колебаний связей C–H (2860 см^{-1}), C–O ($1205, 1150 \text{ см}^{-1}$), B–O ($1270 \dots 1220 \text{ см}^{-1}$). После термической обработки образцов в потоке гелия (при 573 К) интенсивность всех полос уменьшается (рис. 2).

На существенное сходство в химическом составе поверхностей полупроводников InV^V и GaAs указывают и масс-спектры десорбированной газовой фазы при $T = 298 \dots 673$ К, $p \approx 10^{-5}$ Па (рис. 3, 4). Они содержат пики, отвечающие массам CO_2 (44), $CO+N_2$ (28), H_2O (18, 17, 16), следам водородных соединений углерода (15, 14, 12). Неодинаковое соотношение этих пиков в масс-спектрах

Таблица 2

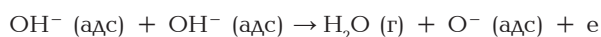
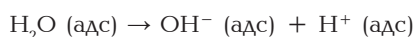
Зависимость концентрации парамагнитных центров (отн. ед.) от условий обработки поверхностей соединений In^{III}V^V (T — температура вакуумирования)

T, К	Среда	[InP]	[InAs]
298	вакуум	0,1	-
673	вакуум	2,2	2,0
673	H ₂	2,6	2,1
673	CO ₂	3,3	2,8
673	CO ₂ + H ₂	2,8	2,4
693	вакуум	4,5	4,1
693	H ₂	5,2	5,0
693	CO ₂	10,3	5,4

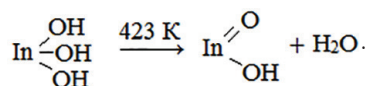
при разных температурах десорбции свидетельствует о различных энергиях связи адсорбированных молекул и различных энергиях активации разложения поверхностных примесей.

В соответствии с уже высказанными соображениями о происхождении масс на поверхности GaAs, можно считать, что и обнаруженные на поверхностях родственных ему соединений In^{III}V^V H₂O, CO₂, CO, частично O₂ находятся в адсорбированном состоянии, попадая на них из окружающей среды в процессе приготовления и хранения образцов. Не исключено также частичное появления CO₂, CO, водородных соединений углерода, атомарного кислорода и гидроксильных групп в результате разложения адсорбированных органических растворителей, травителей, воды.

Сохраняется в данном случае и описанный для GaAs механизм десорбции воды, как основного компонента десорбированной фазы [6]:



с дополнением стадии [9], представленной:



Что касается фазового состава поверхностей соединений In^{III}V^V, то, согласно масс-спектрометрическим (МСВИ), эллипсометрическим, оже-спектроскопическим исследованиям [6, 7], они после хранения на воздухе покрыты слоем собственных оксидов толщиной 5–7 нм.

В его образовании преимущественное участие принимают атомы A^{III} (In).

Здесь отмечается корреляция результатов исследований поверхностей GaAs и соединений In^{III}V^V [6].

При термовакуумировании (T = 623 К ... 673 К, p ≈ 1,33·10⁻⁴ Па) соединений In^{III}V^V, как показали ИК-спектры МНПВО (рис. 2), масс-спектры (включая и МСВИ) десорбированной фазы (рис. 3), с поверхностей удаляются адсорбированные примеси, а также, заметно, оксиды. При этом поверхности

обедняются более летучими атомами V^V с образованием дефектов вакансионного типа. Их присутствие доказывают спектры электронного парамагнитного резонанса (рис. 5). Как и на арсениде галлия [5, 7], парамагнитными центрами являются неспаренные электроны, локализованные на вакансиях V^V-атомов.

Наличие уже на исходной и, тем более, на термовакуумированной поверхности дефектов вакансионного типа, как и остаточной оксидной фазы, естественно, не может не сказаться на координационной ненасыщенности поверхностных атомов [6–8] и их активности по отношению к соответствующим газам-адсорбатам. Это позволяет считать возможным использование указанных полупроводников для изготовления сенсоров-датчиков.

Заключение. С использованием комплекса современных методов (ИК-спектроскопических, масс-спектрометрических, электронного парамагнитного резонанса и др.) выполнены исследования химического (примесного и фазового) состава поверхностей полупроводников типа A^{III}V^V (GaAs, InAs, InSb, InP) и его изменения при различных обработках.

На исходных поверхностях как GaAs, так и полупроводников In^{III}V^V присутствуют преимущественно адсорбированные молекулы H₂O, CO, CO₂, H₂, O₂, следы углерода и его водородных соединений, оксидная фаза.

Оксидная фаза представлена в основном оксидами атомов A^{III}.

Термическая вакуумная обработка (T = 623 К ... 673 К, p ≈ 1,33·10⁻⁴ Па) сопровождается практически полным освобождением поверхностей от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидной фазы. Остаточная оксидная фаза не экранирует активную поверхность полупроводников и в адсорбционно-каталитических процессах не участвует.

Удаление наиболее летучих атомов V^V с образованием вакансий, особенно заметное после термической вакуумной обработки, обуславливает нарушение стехиометрии поверхностей.

Наличие на поверхностях вакансий (вакансионных дефектов) и остаточной оксидной фазы способствует повышению координационной ненасыщенности и активности поверхностных атомов по отношению к газам определенной электронной природы, что позволяет говорить о возможности использования исследованных полупроводников в качестве материалов для соответствующих сенсоров-датчиков.

Высказанные на основе выполненных в данной работе исследований принципиально важные положения о химическом составе и «поведении» поверхностей полупроводников типа A^{III}V^V нашли отражение и при исследовании поверхностей полупроводников типа A^{IV}V^{VI} (см., например, [9]).

Библиографический список

1. Палатник Л. С., Сорокин В. К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. М.: Энергия, 1973. 293 с.
2. Касьян В. А., Кетруш П. И., Никольский Ю. А. Тонкие пленки антиминоида индия (получение, свойства, применение). Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
3. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
4. Смыслов Е. Ф. Экспрессный рентгенографический метод определения периода решетки поликристаллических мат-

териалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 5. С. 33–35.

5. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.

6. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Каталог: моногр. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 170 с.

7. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.

8. Зайцев Б. Е. Спектроскопические методы в неорганической химии. Ч. 1. Колебательные и электронные спектры. М.: Изд-во Рос. ун-та Дружбы народов, 1974. 184 с.

9. Кировская И. А., Нор П. Е. Кислотно-основное состояние поверхности полупроводников CdS-CdTe // Журнал Физической химии. 2013. Т. 87, № 11. С. 1904.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химическая технология и биотехнология»; руководитель научно-образовательного центра «Химические исследования» Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

SPIN-код: 6043-3790

ORCID: 0000-0001-5926-8376

AuthorID (SCOPUS): 7003871581

ResearcherID: G-5570-2013

ЮРЬЕВА Алла Владимировна, кандидат химических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Химическая технология и биотехнология»; научный сотрудник научно-образовательного центра «Химические исследования» ОмГТУ.

SPIN-код: 8329-7125

НОР Полина Евгеньевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Промышленная экология и безопасность»; научный сотрудник научно-образовательного центра «Химические исследования» ОмГТУ.

SPIN-код: 4360-5095

ORCID: 0000-0001-7539-7610

AuthorID (SCOPUS): 55935981600

ResearcherID: D-7194-2014

ЭККЕРТ Роберт Владимирович, аспирант кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

SPIN-код: 6673-0334

AuthorID (РИНЦ): 933080

КОЛЕСНИКОВ Лев Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Экспериментальная физика» Кемеровского государственного университета.

SPIN-код: 4074-2171

AuthorID: 20823

МАТЯШ Юрий Иванович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Вагоны и вагонное хозяйство» Омского государственного университета путей сообщения.

AuthorID (РИНЦ): 380261

КОРНЕЕВ Сергей Александрович, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Основы теории механики и автоматического управления» ОмГТУ.

SPIN-код: 8127-1512

ORCID: 0000-0002-0554-5451

ResearcherID: M-4889-2016

Адрес для переписки: kirovskaya@omgtu.ru

Для цитирования

Кировская И. А., Юрьева А. В., Нор П. Е., Эккерт Р. В., Колесников Л. В., Матяш Ю. И., Корнеев С. А. Примесный и фазовый состав поверхностей полупроводников типа A^mB^v — материалов для газовых сенсоров датчиков // Омский научный вестник. 2018. № 5 (161). С. 106–110. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-161-106-110.

Статья поступила в редакцию 24.09.2018 г.

© И. А. Кировская, А. В. Юрьева, П. Е. Нор, Р. В. Эккерт,
Л. В. Колесников, Ю. И. Матяш, С. А. Корнеев