

И. А. КИРОВСКАЯ¹
А. В. ЮРЬЕВА¹
А. О. ЭККЕРТ¹
И. Ю. УМАНСКИЙ¹
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

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $A^{III}B^V$. ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕНСОРНОЙ ТЕХНИКЕ

На основе результатов исследований, выполненных методами гидролитической адсорбции, механохимии, ИК-спектроскопии, квантово-химическим, прослежено за изменением поверхностной активности полупроводников типа $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, InSb, InP), экспонированных на воздухе, термовакуумированных, подвергнутых механохимическому диспергированию в воде, изопропиловом спирте.

Показан слабокислый характер исходных поверхностей, за который ответственны преимущественно координационно-ненасыщенные атомы, повышенная активность свежееобразованных поверхностей; выявлен ряд промежуточных соединений, возникающих на реальных (частично гидратированных) поверхностях полупроводников, а также в условиях адсорбции воды, адсорбции и каталитического разложения изопропилового спирта. Установлены обогащение свежееобразованных поверхностей координационно-ненасыщенными атомами и их явная определяющая роль как активных центров при адсорбции молекул типа H_2O , изо- C_3H_7OH , NH_3 , а также определенные закономерности в изменении активности поверхностей. Даны практические рекомендации по использованию изученных полупроводников в качестве материалов (активных элементов) газовых сенсоров-датчиков.

Ключевые слова: полупроводники, свежееобразованная поверхность, ИК-спектры, механохимия, кислотно-основные свойства поверхностей, сенсоры-датчики.

Введение. Интенсивное развитие ряда областей полупроводниковой техники и химии вызывает все возрастающий интерес к поверхности полупроводников. Причина заложена в необходимости для этих областей всесторонней информации о ее физико-химическом состоянии: идет ли речь об уменьшении параметров существующих приборов современной микро- и оптоэлектроники, о создании и работе новых приборов, действие которых основано на использовании поверхностных

явлений, о применении полупроводников в качестве датчиков и разработке соответствующих методов физико-химического анализа, о подборе катализаторов и др.

Лидерами среди материалов современной полупроводниковой техники, пришедших на смену элементарным полупроводникам (кремнию и германию), по-прежнему остаются полупроводники типа $A^{III}B^V$.

К важным аспектам методологии исследований полупроводников, сформированной за многие годы

творческим коллективом, возглавляемым первым автором, следует отнести комплексное изучение физико-химических свойств реальной поверхности, их регулирование путем различных воздействий, включая термическую обработку, механохимическое диспергирование.

Названные аспекты нашли отражение в описанных ниже исследованиях.

Объектами исследований служили порошки ($S_{yg} = 0,3 - 0,52 \text{ м}^2/\text{г}$) и пленки ($d = 20 - 100 \text{ нм}$) арсенида галлия, антимонида, арсенида и фосфида индия. Порошки получали измельчением монокристаллов, пленки — методом дискретного испарения [1, 2]. Структуру пленок определяли на основе результатов рентгенографических исследований [3, 4]. Согласно таковым, она соответствовала структуре исходных поликристаллических порошков.

Об активности поверхностей судили по кислотно-основным свойствам, для определения которых были использованы методы гидролитической адсорбции (определение рН изоэлектрического состояния — $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимический, ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО), квантово-химический, достаточно полно описанные, например, в [5–7].

Определение $\text{pH}_{\text{изо}}$ состояло в нахождении рН среды, в которой адсорбент-амфолит отщепляет равные (незначительные) количества ионов H^+ и OH^- . В роли адсорбентов-амфолитов (амфотерных соединений) в рассматриваемом случае выступали полупроводники GaAs, InSb, InAs, InP с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости.

По значению $\text{pH}_{\text{изо}}$ можно определить среднюю силу и соотношение кислотных и основных центров.

При использовании механохимического метода открываются возможности иметь дело со свежесформированными поверхностями, следить за их поведением в выбранных реакционных средах (H_2O , изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) по продуктам взаимодействия таковых с поверхностными атомами полупроводников, а отсюда — более четко выявлять природу активных центров, промежуточных соединений и также, что практически важно, возможности механохимической активации поверхностей.

Эти исследования выполняли по следующей методике: поликристаллы полупроводников диспергировали в выбранных реакционных средах до установления постоянного значения рН. Параллельно снимали ИК-спектры МНПВО суспензий «реакционная среда — диспергируемый полупроводник» (на Фурье-спектрометре ИнфраЛюм ФТ-02, в области волновых чисел $800 - 8000 \text{ см}^{-1}$, при комнатной температуре).

На основе квантово-химических исследований оценены значения энергии связи электронов ($E_{\text{св}}$) поверхностных слоев полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ как разности между энергией излучения ($E_{\text{из}}$), равной $238,15 \text{ аДж}$, и кинетической энергией фотоэлектронов ($E_{\text{кин}}$), определенной из РФЭС (рентгенофотоэлектронных спектров) [7]:

$$E_{\text{св}} = E_{\text{из}} - E_{\text{кин}}$$

Для нормировки абсолютных значений $E_{\text{св}}$ использовали линию C_{19} ($46,62 \text{ аДж}$) органических загрязнений поверхностей.

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллель-

ных измерений с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat-2, Microsoft Excel и Origin.

При изучении природы активных центров, ответственных за кислотно-основные и, соответственно, за адсорбционно-каталитические свойства поверхности, зондами на предпочтительно ожидаемые центры — центры Льюиса [6] были выбраны молекулы воды и изопропилового спирта, способные к образованию координационных связей. Такая способность указанных и подобных молекул была доказана нами ранее [8] и дополнительно подтверждена на основе результатов ИК-спектроскопических, механохимических, квантово-химических исследований систем «GaAs, InBV- H_2O », «GaAs, InBV-изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ » (рис. 1–4, табл. 1).

Преимущественно координационно-ненасыщенные атомы (при естественном влиянии структурных дефектов) отвечают за силу кислотных центров на исходных поверхностях GaAs и полупроводников InBV.

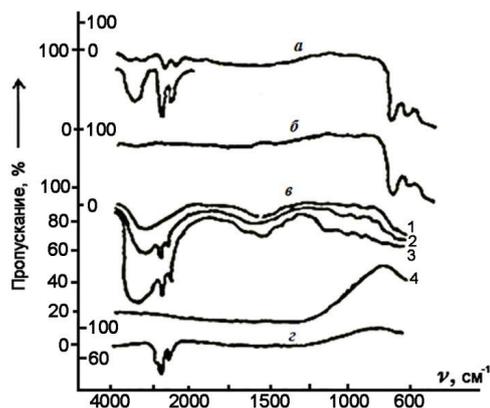


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО GaAs: а — шлифованного; б — протравленного в смеси (2 ч 9 % KOH+1 ч 30 % H_2O_2); в — выдержанного в воде (16 ч) и прогретого в гелии (1,2 — от 573 до 723 К, 2,3 — от 323 до 573 К, 4 — при 773 К); г — после прогрева в кислороде при 773 К (45 мин), d — 200А

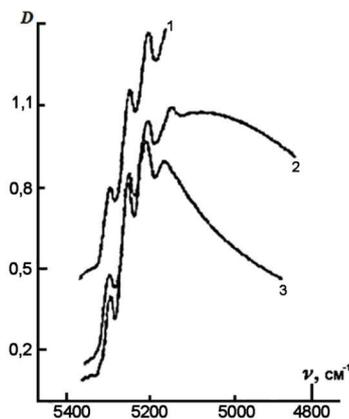


Рис. 2. Спектр системы «диспергируемый фосфид индия — вода» при различных рН среды: 1 — 4,0; 2 — 5,9; 3 — 9,1

снимались дополнительные спектры, нашедшие отражение на рис. 3 (см. спектры *a, б, в, г, г*).

Сравнительный анализ всех этих спектров позволил заключить, что пик в области 3690 см^{-1} обусловлен поглощением ОН-групп из объемных слоев образца и спирта. Уширение и смещение полосы 3690 в область более низких частот (3660 см^{-1}), а также наличие широкой размытой полосы в области $1750\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре, снятом через неделю после диспергирования арсенида галлия в изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, свидетельствует об образовании водородных связей между компонентами суспензии.

Механохимические исследования систем «диспергируемый полупроводник $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ – изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ » также показали: для всех изученных полупроводников наиболее активна свежесформированная поверхность, что выражается в наибольшей степени разложением изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и проявляется соответственно в наибольшем уменьшении относительной интенсивности полосы 1705 см^{-1} (или 1715 см^{-1}), наибольшей относительной интенсивности полосы 1650 см^{-1} (или 1690 см^{-1}) (см., например, рис. 3).

Термически обработанные поверхности по активности уступают свежесформированным, но превосходят экспонированные на воздухе.

По активности свежесформированных поверхностей соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ располагаются в последовательности:



противоположной их последовательности по $\text{pH}_{\text{изо}}$.

В обратной последовательности возрастает активность термовакuumированных поверхностей, совпадающей с последовательностью по $\text{pH}_{\text{изо}}$:



При этом неодинаковую активность соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ можно объяснить их неодинаковой способностью к образованию вакансий B^{V} -элементов при термовакuumировании, что отражается на интенсивности сигналов ЭПР (рис. 5а, б).

Полученные на основе выполненных исследований данные о средней силе кислотных центров ($\text{pH}_{\text{изо}} < 7$), о поведении свежесформированных поверхностей в таких средах, как H_2O , изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ позволяют говорить о повышенной чувствительности изученных полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ к молекулам типа H_2O , изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, NH_3 и возможности их использования в качестве материалов для соответствующих сенсоров-датчиков.

Заключение. Определены поверхностная активность полупроводников типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (GaAs , InAs , InSb , InP) и ее изменения при различных обработках (экспонирование на воздухе, термовакuumирование, механохимическое диспергирование).

По средней силе активных (кислотных) центров поверхности имеют слабокислый характер ($\text{pH}_{\text{изо}} < 7$), ответственными за который являются преимущественно координационно-ненасыщенные поверхностные атомы.

Роль таковых наиболее явно обнаруживается на свежесформированных поверхностях, обладающих, по сравнению с исходными и термовакuumированными, повышенной активностью по отношению к молекулам типа H_2O , изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, NH_3 .

Показана возможность использования изученных полупроводников для изготовления соответствующих газовых сенсоров-датчиков.

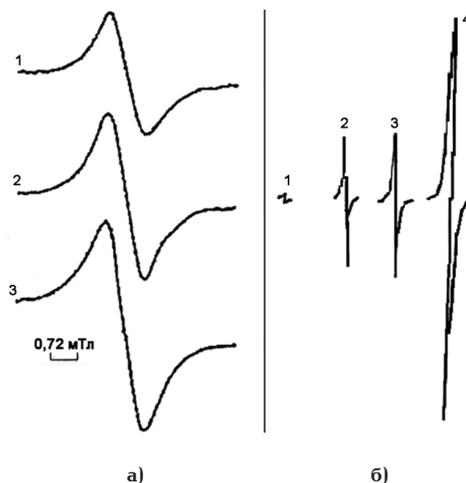


Рис. 5

- а) спектры ЭПР термовакuumированных антимионида (1), арсенида (2) и фосфида (3) индия;
 б) спектры ЭПР тонкодисперсного образца GaAs , неотожженного (1), термовакuumированного ($T=370\text{ }^\circ\text{C}$, $P=1,33\cdot 10^{-4}\text{ Па}$) (2), после адсорбции кислорода ($T=300\text{ }^\circ\text{C}$, $P=533\text{ Па}$) с откачкой его из газовой фазы при температуре жидкого азота (3), после адсорбции водорода ($T=200\text{ }^\circ\text{C}$, $P=533\text{ Па}$) (4)

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 антимионида индия (получение, свойства, применение). Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с. ISBN 5-376-00071-0.
3. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. 2-е изд. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
4. Смыслов Е. Ф. Экспрессный рентгенографический метод определения периода решетки поликристаллических материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 5. С. 33–35.
5. Майдановская Л. Г. О водородном показателе изоэлектрического состояния амфотерных катализаторов // Каталитические реакции в жидкой среде. Алма-Ата: АН КазССР, 1963. С. 212–217.
6. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ: моногр. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 170 с.
7. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
8. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
9. Кировская И. А., Хомич В. А. Исследование каталитической активности соединений InX в реакции разложения изопропилового спирта. Черкассы. 1986. 6 с. Деп. в ОНИИТЭХим. № 229 хп-86 Деп.
10. 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.
11. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 111 с.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химическая технология и биотехнология»; руководитель научно-образовательного центра «Химиче-

ские 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

ЭККЕРТ Алиса Олеговна, аспирантка кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

УМАНСКИЙ Илья Юрьевич, аспирант кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

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 «Ва-

гоны 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., Эккерт А. О., Уманский И. Ю., Колесников Л. В., Матяш Ю. И., Корнеев С. А. Исследование активности поверхности полупроводников типа А^{III}В^V. Возможности их использования в сенсорной технике // Омский научный вестник. 2018. № 5 (161). С. 111–115. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-161-111-115.

Статья поступила в редакцию 28.09.2018 г.

© И. А. Кировская, А. В. Юрьева, А. О. Эккерт,

И. Ю. Уманский, Л. В. Колесников, Ю. И. Матяш,
С. А. Корнеев

УДК 621.382

DOI: 10.25206/1813-8225-2018-161-115-118

Р. Б. БУРЛАКОВ

Омский государственный
университет им. Ф. М. Достоевского,
г. Омск

ПРОСТОЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ ТОЛЩИНЫ НАНОМЕТРОВОЙ ПРОЗРАЧНОЙ ПЛЕНКИ SiO В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ТЕРМОВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Рассмотрен модифицированный простой способ оценки толщины нанометровой прозрачной пленки SiO в процессе ее термовакuumного осаждения. Для оценки толщины пленки на рабочей подложке используется интерференционная окраска прозрачной пленки, одновременно осаждаемой на контрольной подложке, расположенной на значительно меньшем расстоянии от малого испарителя по сравнению с расстоянием от малого испарителя до рабочей подложки. Использование этого способа позволяет упростить технологию изготовления нанометровых прозрачных пленок.

Ключевые слова: нанометровые пленки, термовакuumное осаждение, оценка толщины нанометровой пленки.

Введение. Производство современных микроэлектронных изделий основано на использовании тонких полупроводниковых, диэлектрических и металлических слоев на поверхности полупроводниковых или диэлектрических пластин. Поэтому контроль толщины поверхностных слоев в процессе их создания является важной задачей при изготовлении качественных и надежных микроэлектронных устройств. Полупроводниковая технология требует применения бесконтактных и неразрушающих ме-

тодов контроля, исключающих загрязнение и повреждение микроэлектронных структур. С этой точки зрения, наиболее удобны оптические методы, которые могут применяться в широком диапазоне температур, в условиях вакуума и при высоких давлениях.

Достоинством оптических методов также является принципиальная возможность автоматизации процесса измерения и совместного использования их с другими методами измерения.