

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра загальної та прикладної фізики

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА**

на тему: «**ВЗАЄМОДІЯ ДВОКОМПОНЕНТНИХ  
НАПІВПРОВІДНИКІВ З РАДИКАЛАМИ ГАЗОВОЇ  
ФАЗИ**»

Виконав студент: 2 курсу, групи 8.1052  
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали  
(шифр і назва спеціальності)

предметної спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали  
освітньої програми Прикладна фізика

Д.А. Білецький

(ініціали та прізвище)

доцент кафедри фізико-математичних наук,  
доцент, кандидат фізико-математичних наук,

Керівник

Яновський О. С.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

професор кафедри фізичного матеріалознавства,  
доцент, доктор фізико-математичних наук

Рецензент

Смоляков О. В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Факультет Математичний

Кафедра загальної та прикладної фізики

Рівень вищої освіти Магістр

Спеціальність 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Освітня програма Прикладна фізика

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри  
загальної та прикладної фізики,  
професор, доцент, доктор пед. н.

Андрєєв А.М.

(підпис)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023р.

## ЗАВДАННЯ

### НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Білецькому Данилу Андрійовичу

(прізвище, ім'я та по батькові)

1. Тема роботи Взаємодія двокомпонентних напівпровідників з радикалами  
газової фази.

керівник роботи Яновський Олександр Сергійович канд. фіз-мат. наук, доцент

(прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 01 » травня 2023 року № 642-С

2. Строк подання студентом роботи 27.11.2023

3. Вихідні дані до роботи 1. Постановка задачі.

2. Перелік літератури.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Основні теоретичні відомості;

2. Матеріали та методи дослідження;

3. Результати та їх обговорення;

4. Висновки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): презентація.

## 6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 10.07.2023**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Теоретичні основи мас-спектрометрії	21.06.2023	
2.	Збір вихідних даних. Взаємодія атомарно чистих і реальних поверхонь InP і GaN з частинками газової фази	05.07.2023	
3.	Термічне розкладання та обробка в атомарному водні із газового розряду InP	13.07.2023	
4.	Обробка та узагальнення експериментальних даних	25.08.2023	
5.	Оформлення диплому	01.10.2023	
6.	Оформлення та нормоконтроль кваліфікаційної роботи.	16.11.2023	
7.	Захист кваліфікаційної роботи.	14.12.2023	

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)Д. А. Білецький  
(ініціали та прізвище)Керівник роботи \_\_\_\_\_  
(підпис)О. С. Яновський  
(ініціали та прізвище)**Нормоконтроль пройдено**Нормоконтролер \_\_\_\_\_  
(підпис)О. С. Яновський  
(ініціали та прізвище)

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра з теми: «Взаємодія двокомпонентних напівпровідників з радикалами газової фази.»: 59 с., 19 рис., 35 джерел.

НАПІВПРОВІДНИКИ, МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ, ГАЗОВА ФАЗА, ДВОКОМПОНЕНТНІ НАПІВПРОВІДНИКИ, СПЛУКИ  $A^{III} B^V$ , ФОСФІД ІНДІЮ, НІТРИД ГАЛІЮ, ВОДЕНЬ.

Мета роботи: виконати експериментальне мас-спектрометричне дослідження впливу компонентів газової фази на властивості поверхонь алмазоподібних напівпровідникових сполук типу  $A^{III} B^V$ , які є найближчими ізоелектронними аналогами кремнію і германію.

Об'єкт дослідження – взаємодія двокомпонентних напівпровідників з радикалами газової фази.

Предмет дослідження є взаємодія атомарного водню з поверхнею фосфіду індію. Дослідження адсорбції на поверхні напівпровідників InP та GaN.

Методи дослідження – аналітичний, емпіричний, експериментальний.

В даній роботі проведено експериментальне мас-спектрометричне дослідження впливу компонент газової фази на стан поверхні алмазоподібних напівпровідникових сполук типу  $A^{III} B^V$

## SUMMARY

Master's qualification work on the topic: "Interaction of two-component semiconductors with gas phase radicals": 59 pages, 19 figures, 35 sources.

SEMICONDUCTORS, MAS SPECTROMETRY, GAS PHASE, TWO-COMPONENT SEMICONDUCTORS,  $A^{III} B^V$  COMPOUNDS, INDIUM PHOSPHIDE, GALLIUM NITRIDE, HYDROGEN.

In this work, an experimental mass spectrometric study of the influence of gas phase components on the surface properties of diamond-like semiconductor compounds of type  $A^{III} B^V$  is carried out

The object of research is the interaction of two-component semiconductors with gas phase radicals.

The subject of research is the interaction of atomic hydrogen with the surface of indium phosphide. Study of adsorption on the surface of InP and GaN semiconductors

Research methods are analytical, empirical, experimental.

The subject of research is the interaction of atomic hydrogen with the surface of indium phosphide. Study of adsorption on the surface of InP and GaN semiconductors

The purpose of the work: to carry out an experimental mass spectrometric study of the influence of gas phase components on the surface properties of diamond-like semiconductor compounds of type  $A^{III} B^V$ , which are the closest isoelectronic analogs of silicon and germanium.

## ЗМІСТ

<b>ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ .....</b>	<b>2</b>
<b>РЕФЕРАТ.....</b>	<b>4</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>5</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>7</b>
<b>1 ВЛАСТИВОСТІ ДВОКОМПОНЕНТНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ .....</b>	<b>10</b>
1.1 Об'ємні та поверхневі властивості GaN та InP. Характеристика найбільш важливих сполук $A^{III}B^V$ .....	10
1.2 Сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ , $A^{IV}B^{VI}$ та інші .....	13
1.3 Зонна структура .....	16
1.4 Дослідження властивостей речовин за допомогою мас-спектрометрії .....	19
1.5 Квадрупольний і монополярний електричні фільтри мас .....	27
1.6 Спектр мас і його розшифровка .....	29
<b>2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....</b>	<b>32</b>
2.1 Вакуумна установка для проведення експерименту .....	32
2.2 Конструкція нагрівача .....	33
2.3 Методика проведення експерименту без та з використанням підсилювача струму .....	35
2.3.1 Методика проведення експерименту .....	35
2.3.2 Вдосконалена методика проведення експерименту з використанням підсилювача струму .....	36
<b>3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....</b>	<b>39</b>
3.1 Дослідження хімічного складу InP з використанням контрольованого нагріву .....	39
3.2 Взаємодія атомарного водню з поверхнею фосфіду індію.....	43
3.3 Термічне розкладання та обробка в атомарному водні із газового розряду InP. Водень, що використовувався та особливості його атомізації .....	48
3.4 Дослідження поверхневих шарів зразків .....	51
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>55</b>
<b>ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....</b>	<b>56</b>

## ВСТУП

Тема взаємодії двокомпонентних напівпровідників з радикалами газової фази є дуже актуальною в сучасній науці та технології з кількох причин. По-перше, напівпровідники є ключовими матеріалами для багатьох електронних пристроїв, від сонячних батарей до транзисторів. Тому, покращення їхніх властивостей може привести до розробки більш ефективних та стабільних пристроїв, що може мати значний вплив на технологічний прогрес та економіку. По-друге, радикали газової фази є потужними інструментами для зміни властивостей напівпровідників, оскільки вони можуть реагувати з дефектами та пастками в їхній структурі. Це відкриває можливості для створення нових матеріалів та змінювання їхніх електронних та фізичних властивостей. Взаємодія напівпровідників з радикалами газової фази може бути використана для контролювання різноманітних фізичних процесів, таких як провідність, фотокаталітична активність, термоелектричність та інші. Це може мати велике значення для розробки нових матеріалів для сонячної енергетики, кераміки, каталізу та інших важливих галузей технології.

Даній темі присвячена значна кількість публікацій (наприклад, [1–5]) автори яких проводили теоретичні та експериментальні дослідження взаємодії газових радикалів з напівпровідниками. розглядали вплив газових радикалів на нітрид галія та нітрид індія, виконували «першопринципні» розрахунки взаємодії газових радикалів з кремнієм.

Дослідження взаємодії радикалів з напівпровідниками є важливим напрямком у фізиці напівпровідників та їх застосуванні в різних технологіях. Це може бути використано для контролювання провідності напівпровідників, виготовлення електронних компонентів. Дослідження можуть мати різноманітні наслідки, залежно від хімічної природи самого напівпровідника та радикалу.

Одним з можливих наслідків може бути зміна провідності напівпровідника внаслідок зміни його дефектної структури. Наприклад, радикали можуть реагувати з дефектами напівпровідника, такими як вакансії або міжвузлові дефекти, що може привести до утворення нових порушень або вилучення наявних. Це, в свою чергу, може призвести до зміни кількості вільних носіїв заряду в напівпровіднику та до зміни його провідності.

Іншим наслідком може бути утворення комплексів між радикалами та напівпровідником. Наприклад, радикали можуть вступати у взаємодію з поверхневими групами напівпровідника, такими як карбоксиллові кислоти, аміни тощо, утворюючи стабільні комплекси. Це може вплинути на електронні властивості поверхні напівпровідника та на його реактивність.

Крім того, радикали можуть впливати на процеси дифузії та десорбції на поверхні напівпровідника. Вони впливатимуть на енергетичний бар'єр, необхідний для дифузії носіїв заряду, або збільшуватимуть час життя вільних носіїв заряду на поверхні напівпровідника.

Розглядаючи взаємодію радикалів газової фази з напівпровідниками, які використовуються в сонячних батареях, можна помітити, що радикали мають змогу впливати на ефективність електронного перенесення та дифузії на поверхні фотоелектроду. Також можуть виникати процеси утворення окиснених домішок, що зменшують фотоелектричні властивості матеріалів.

Вивчаючи взаємодію двокомпонентних напівпровідників з радикалами газової фази в різних напрямках вчені зіштовхувались зі схожими проблемами, а саме: недосконалість приладів, складність із контролем реакційної дії та визначенням механізмів взаємодії, досить велика область дослідження і при цьому обмежена кількість наявних експериментальних даних. Для дослідження використовуються такі прилади як: газова камера, спектрофотометр, електронний мікроскоп, імпедансний аналізатор. Більшість з них потребують удосконалення для точної роботи. Також варто зазначити, що деякі методи дослідження застаріли та потребують перероблення, все це



впливає на просування справ у галузі дослідження взаємодії газових радикалів з напівпровідниками.

Отже, взаємодія між двокомпонентними напівпровідниками та радикалами газової фази є складним процесом, який залежить від багатьох факторів. Дослідження цих процесів має важливе значення для розробки нових технологій та виробництва напівпровідникових матеріалів з покращеними електричними властивостями.

В даній роботі виконується експериментальне мас-спектрометричне дослідження впливу компонентів газової фази на властивості поверхонь алмазоподібних напівпровідникових сполук типу  $A^{III} B^V$ , які є найближчими ізоелектронними аналогами кремнію і германію.

Результати дослідження були апробовані на XVI університетській науково-практичній конференції студентів, аспірантів, докторантів і молодих вчених «Молода наука-2023», що проходила 17-22 квітня 2023 року, а також на науково-методичному засіданні кафедри загальної та прикладної фізики ЗНУ (протокол № 4 від 27.11.23).

Кваліфікаційна робота магістра містить: вступ, три розділи, висновки, перелік посилань (35 джерело), 19 рисунка.

# 1 ВЛАСТИВОСТІ ДВОКОМПОНЕНТНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

## 1.1 Об'ємні та поверхневі властивості GaN та InP.

### Характеристика найбільш важливих сполук $A^{III}B^V$

З'єднання  $A^{III}B^V$  служать сполучною ланкою між напівпровідниковими елементами IV групи періодичної таблиці і з'єднаннями  $A^{II}B^{VI}$  і  $A^I B^{VII}$  (із тетраедричною структурою). Таким чином, можна пророчити основні властивості з'єднань  $A^{III}B^V$ , виходячи з властивостей найближче споріднених до них речовин.

Ширина забороненої зони  $E_G$  є одним із головних параметрів напівпровідника. З розгляду ряду алмаз, кремній, германій, сіре олово відомо, що  $E_G$  убуває з ростом атомного номера. Ширина забороненої зони в діаманті дорівнює 5,3 еВ, у кремнії – 1,12 еВ, у Ge – 0,72 еВ і в  $\alpha$ -Sn – 0,08 еВ. Таким чином, у цьому ряду речовин ми маємо перехід від майже ідеального ізолятора, яким є чистий, бездефектний алмаз, до металевого провідника, яким виявляється сильно леговане сіре олово. Ширини забороненої зони в з'єднаннях  $A^{II}B^{VI}$  набагато більше і продовжують зростати при переході до з'єднань  $A^I B^{VII}$ . У ряду з'єднань  $A^{II}B^{VI}$  ширина забороненої зони  $E_G$  також убуває з ростом атомного номера. Для послідовності Zn, ZnSe і ZnTe ширина  $E_G$  дорівнює відповідно 3,5 еВ, 2,8 еВ і 0,85 еВ [6].

Таким чином, варто очікувати, що серед з'єднань  $A^{III}B^V$  найбільш легке, BN, має найбільшу ширину забороненої зони ( $>5,3$  еВ), а найбільш важке, InSb, - найменшу ширину ( $>0,08$  еВ). Отримані на досвіді розміри  $E_G$  рівні приблизно 10 еВ у BN і 0,25 еВ у InSb. Розміри  $E_G$  у всіх інших з'єднаннях  $A^{III}B^V$  лежать між цими граничними значеннями. Їх можна оцінити шляхом «екстраполяції» відповідних значень для елементів IV групи, як у свій час зробив Велькер [6]. Це означає, що варто розглядати з'єднання  $A^{III}B^V$  як утворені з відповідних «ізоелектронних» чотирьохвалентних

елементів шляхом заміни однієї половини чотирьох валентних атомів тривалентними, а другої половини – п'ятивалентними. Приймаючи в увагу таку картину, можна сказати, що з'єднання BN утворюється на основі алмазну, тоді як BP і AlN – на основі Si. BAs, AlP і Ga відповідають кремнію; In, Ga і BSb – твердому розчину  $Ge_{0,5}Si_{0,5}$ ; AlSb, GaAs і In – германію; InAs і GaSb – гіпотетичному з'єднанню GeSn і, нарешті, InSb – сірому олову [9].

Ідея про те, що можна визначити властивості з'єднань, виходячи з властивостей родинних елементів, частково підкріплюється тим фактом, що з'єднання, що відповідають їм, мати майже однаковими постійними решітки. У цьому можна переконатися, якщо порівняти чисельні значення постійних решітки із відповідними розмірами для алмазу (3,56 Å), Si (5,40 Å), Ge (5,65 Å) і  $\alpha$ -Sn (6,48 Å). Навіть у родинних їм з'єднань типу  $A^I B^{VII}$  і  $A^{II} B^{VI}$  постійні решітки змінюються лише незначно. Зокрема, постійна решітки в ізоелектронному ряду Ge (GaAs, ZnSe, CuBr) змінюється менше чим на 1 %.

Рухливість електронів і дірок є іншою важливою характеристикою напівпровідників. Вона визначається двома чинниками – ефективною масою носіїв струму і їхньої взаємодії з решіткою. Априорі оцінити вплив цих чинників дуже важко. Велькер зазначив на те, що зв'язок у решітці з'єднань  $A^{III} B^V$  сильніше, ніж в елементарних напівпровідниках, внаслідок невеликої домішки іонності. Це могло б привести до ослаблення взаємодії між носіями струму і решіткою і до росту рухливості в з'єднаннях  $A^{III} B^V$  у порівнянні з елементарними напівпровідниками. Варто очікувати, що подальший ріст іонності хімічного зв'язку приведе, зрештою, до зменшення рухливості, тому що вона надзвичайно мала в чисто іонних кристалах. Нижче ми побачимо, що рухливість носіїв струму дійсно досягає деякого максимуму в з'єднаннях  $A^{III} B^V$ , однак це обумовлено в першу чергу малими значеннями ефективної маси.

У ряду напівпровідникових елементів електронна рухливість зростає при переході від алмазу до кремнію і германію, але декілька убиває в сірому

олові. Таким чином, грубо приблизно можна прийняти, що електронна рухливість збільшується з ростом атомної маси. Це виправдується у випадку з'єднань  $A^{II} B^{VI}$ . Серед з'єднань  $A^{III} B^V$  максимальну рухливість варто очікувати в InSb, мінімальну – у BN.

Природа найбільш характерних дефектів решітки у кристалах елементів IV групи й у з'єднаннях  $A^{III} B^V$  зовсім різна. У напівпровідникових з'єднаннях  $A^{II} B^{VI}$  завжди очікується деякі відхилення від стехіометрії. Надлишок однієї або обох компонент приводить до утворення дефектів решітки, що впливають на електропровідність. У випадку одноатомних кристалів таких дефектів бути не може. Це одна з головних причин, чому германій вважався в минулому ідеальним об'єктом для дослідження напівпровідникових властивостей кристалів. Крім того, більшість чужорідних атомів утворюють у германії тверді розчини заміщення і тому міцно зв'язані в решітці. Отже, фізичні властивості германію залишаються незмінними у процесі вимірів у широкому інтервалі температур на відміну від багатьох напівпровідникових з'єднань  $A^{III} B^V$ .

Несподіваним способом опинилося, що й у з'єднаннях  $A^{III} B^V$  майже відсутні відхилення від стехіометрії. Навіть якщо в розплаві є значний надлишок однієї з компонент, що затвердів фаза буде цілком стехіометричною. Головні домішки в кристалах з'єднань  $A^{III} B^V$  також є домішками заміщення, так що ці з'єднання сполучать у собі переваги одноатомних кристалів германію і кремнію зі значно більш широким діапазоном цікавих напівпровідникових властивостей. У цьому криється головна причина їхньої особливої значимості у фізиці і техніці напівпровідників.

Фактично як «аналоги германію» можуть розглядатися не всі з'єднання  $A^{III} B^V$ , а лише тих із них, у яких ширина забороненої зони не дуже велика. У протилежному випадку вони по своїх властивостях починають походити на ізолятори або фотопровідники. Аналоги германію знайдені також і серед з'єднань типу  $A^{II} B^{VI}$  – це з'єднання з великою атомною масою, як

впливає зі сказаного вище. Дійсно, HgSe і HgTe мають властивості, що зближають їх із Ge, Si, GaAs, InSb і іншими аналогічними напівпровідниками [9]. Тому мало би зміст спільно розглядати властивості всіх цих напівпровідників. Однак, незважаючи на єдність цієї групи зі згаданої крапки зору, можна було б зазначити і на ряд інших, не менше важливих особливостей, що диктували б інші способи класифікації.

## 1.2 Сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ , $A^{IV}B^{VI}$ та інші

Напівпровідники  $A^{II}B^{VI}$  характеризуються кристалічною структурою типу сфалериту або вюрциту (рідше – структурою «типу NaCl»). Зв'язок між атомами у ґратках носить ковалентно-іонний характер (частка іонної складової досягає 45 – 60%). Для сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  характерні поліморфізм і наявність політипів кубічної і гексагональної модифікацій. Напівпровідники зі структурою вюрциту мають не тільки п'єзоелектричні, але і піроелектричні властивості. Найважливіші представники цієї групи напівпровідників – кристали CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO та ZnS. Багато сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів, характерними представниками яких є  $Cd_xHg_{1-x}Te$ ,  $Cd_xHg_{1-x}Se$ ,  $CdTe_xSe_{1-x}$ . Фізичні властивості сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  значною мірою визначаються характером власних точкових дефектів структури, що мають низьку енергію іонізації і виявляють високу електричну активність. Сполуки типу  $A^{IV}B^{VI}$  також мають важливе практичне значення. Вони кристалізуються в структуру «типу NaCl» або в орторомбічну структуру і теж характеризуються ковалентно-іонним типом хімічного зв'язку. Найважливіші представники – напівпровідники PbS, PbSe, PbTe і SnTe; серед твердих розчинів найбільш відомі  $Pb_xSn_{1-x}Te$ ,  $Pb_xSn_{1-x}Se$ . Представляють також технічний інтерес сполуки типу  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , багато з яких мають кристалічну структуру типу сфалериту з 1/3 незаповненими катіонними вузлами (типові представники:  $Ga_2Se_3$ ,  $Ga_2Te_3$ ,  $In_2Te_3$ ). Серед

сполук елементів VI групи з перехідними металами і рідкоземельними елементами є багато тугоплавких напівпровідників, що мають іонний характер зв'язку і володіють феромагнітними або антиферомагнітними властивостями. Карбід кремнію SiC – єдина хімічна сполука, утворена тільки елементами IV групи. Карбід кремнію має напівпровідникові властивості у всіх структурних модифікаціях: як для  $\beta$ -SiC (структура сфалериту), так і для  $\alpha$ -SiC (гексагональна структура), що має близько 15 різновидів. Це один з найбільш тугоплавких і широкозонних кристалів серед широко використовуваних напівпровідникових матеріалів [10].

Сполуки типу  $A^{III} B^V$  є алмазоподібними напівпровідниками і найближчими ізоелектронними аналогами кремнію і германію. При утворенні цих сполук в якості елемента  $A^{III}$  виділяють B, Al, Ga, In, а в якості елемента  $B^V$  – N, P, As, Sb. Інші елементи 5 групи періодичної системи (Bi і Te) не утворюють таких сполук. Серед них нітрид бору (BN) та його сполуки є найменш вивченими через технічну складність їх отримання у вигляді ідеальних тривимірних монокристалів або епітаксійних шарів.

Багато з'єднань  $A^{III} B^V$  мають структуру кубічної (сфалерит) або гексагональної (вюрцит) типів ґраток. Фундаментальна комірка сфалериту наведена на рисунку 1.1.

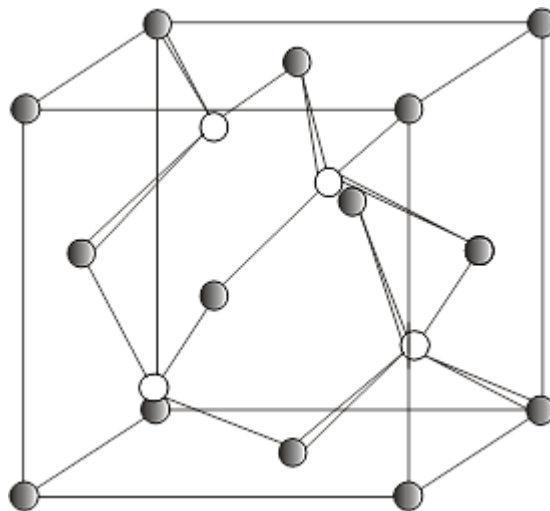


Рисунок 1.1 – Кристалічна структури типу сфалериту[10]

Тетрагональна організація атомів притаманна обом граткам. Структуру сфалериту можна розглядати як дві кубічні комірки з центром у початку координат, ці комірки зміщені на чверть діагоналі куба, і кожна з них має різний склад атомів. Склад сфалериту має нижчий ступінь симетрії, ніж склад алмазу, що характерно для таких напівпровідників, як Ge і Si. Структура алмазу має центр симетрії, який знаходиться посередині між двома сусідніми атомами, тоді як структура сфалериту не має центру інверсії. Оскільки хімічний склад металу ( $A^{III}$ ), як і металоїду ( $B^V$ ), неоднаковий, це, в свою чергу, призводить до різниці в зростанні полярних граней кристала, хімічного травлення, а також шару оксиду.

Структура вюрциту подібна структурі сфалериту, тільки площини  $\{111\}$ , що чергуються повернуті на кут  $180^\circ$  навколо вісі  $[111]$ . Структуру вюрциту можна розглядати як ту, яка складається з двох вставлених одна в одну гексагональних решіток  $[11]$ .

Хімічний зв'язок в сполуках  $A^{III} B^V$  носить в основному ковалентний характер. Для цього типу сполук зв'язок добре описується в рамках моделі донорно-акцепторного зв'язку, відповідно котрій з чотирьох ковалентних зв'язків три створюються неспареними валентними електронами атомів A і B, а четвертий – неподіленою парою s-електронів атомів. При формуванні такого зв'язку енергетично вигідний перехід двох електронів “донора” на рівень, загальний для “донора” і “акцептора”. Такий зв'язок відрізняється від звичайного ковалентного тільки природою четвертої електронної пари. При цьому відбувається  $sp^3$ -гібридизація, і чотири електронні пари намагаються розташуватись по кутам правильного тетраедра. В реальних кристалах такий зв'язок проявляється в утворенні між атомами електронних мостиків, в котрих максимум електронної щільності зміщений в сторону елемента з більшою електронегативністю. Це зміщення в зовнішніх проявах можна розглядати як іонну долю зв'язку. В залежності різниці електронегативності елементів і доля іонного зв'язку різна. Наявність деякої іонності зв'язку обумовлює специфіку властивостей напівпровідників  $A^{III} B^V$ .

Всі з'єднання  $A^{III} B^V$  володіють малою розчинністю власних компонент в твердому стані. Як правило, введення в надлишку одного з компонентів в розплав не оказує впливу на фізичні властивості сполуки. Можливість отримання малих концентрацій носіїв заряду в сполуках  $A^{III} B^V$  обумовлює відсутність значних відхилень від стехіометрії. Завдяки цій властивості (на відміну від нітридів) прості по механізму легування і методам отримання p – n-переходів [11].

Плавлення супроводжується аномальною зміною об'єму. Відносна зміна щільності при плавленні для різних сполук складає 7-13 %. Підвищення щільності розплаву пов'язано зі зміною структури ближнього порядку в сторону більш щільної упаковки на відміну від твердої фази.

Теплопровідність сполук  $A^{III} B^V$  в широкому інтервалі температур наближено підчиняється закону Ейкена, тобто теплопровідність змінюється обернено пропорційно температурі. Вклад електронної складової при кімнатній температурі в чистих сполуках ( $N_{\text{доміж}} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) зневажливо малий. Навіть в вузькозонних напівпровідниках (InSb, InAs, GaSb) електронна складова теплопровідності не перевищує 1...3 % при 300 К. При підвищенні температури в області власної електропровідності значення теплопровідності, обумовленої електронами і електронно-дірковими парами може мати такий же порядок, що і фононна складова (наприклад, в InSb перед плавленням електронна складова теплопровідності досягає 80 % [11].

### 1.3 Зонна структура

Багато електричних і оптичних властивостей чистого напівпровідника можна пояснити в термінах зонної структури, що описується через енергію електрона  $E(k)$  у функції його хвилястого вектора до. Для деяких із з'єднань III-V основні характеристики зонної



структури вивчені досить повно, хоча деталі її настільки докладно, як у випадку германію і кремнію, ще не виявлені.

Однак багато властивостей залежать тільки від форми валентної зони в області максимуму або зони провідності в області мінімуму, так що навіть знання лише цих характеристик уже має велике значення.

Установлено, що з'єднання III-V мають зонну структуру того ж типу, що і напівпровідники IV групи, хоча існує ряд відзнак, обумовлених відсутністю інверсійної симетрії в цих з'єднаннях. Мабуть, у всіх цих з'єднаннях валентні зони мають подібну структуру. Як у германію і кремнії, ця зона вироджена в центрі зони Бриллюена і перебуває з зони важких дірок, зони легких дірок і зони, що відщеплюється внаслідок спін-орбитальної взаємодії. Однак максимуми валентної зони розташовані не точно в центрі зони Бриллюена, а зміщені від нього на малу відстань. Структура зони провідності помітно змінюється від з'єднання до з'єднання. В усіх з'єднаннях мінімуми зони провідності розташовуються в напрямках  $[100]$  і  $[111]$  і в центрі зони Бриллюена, але в з'єднаннях із великим середнім атомним номером у центрі зони Бриллюена знаходиться самий низький мінімум, тоді як у з'єднаннях із меншим середнім атомним номером найнижчі мінімуми розташовуються в напрямках  $[100]$  або  $[111]$ . Розмір ефективної маси електронів у зоні провідності змінюється від з'єднання до з'єднання і менше в з'єднаннях із великим атомним номером. Однак ефективна маса важких дірок, мабуть, мало змінюється від з'єднання до з'єднання. З'єднання з великим атомним номером мають також більш вузьку заборонену зону, а в з'єднаннях із найбільш вузькою забороненою зоною взаємодія між валентною зоною і зоною провідності приводить до того, що форма дна зони провідності відхиляється від параболічної.

Цікаво відзначити, що проста модель напівпровідника, у якому валентна зона і зона провідності мають у центрі зони Бриллюена

сферичну форму, набагато більше підходить до з'єднань III-V (які мають великий атомний номер), чим до германію і кремнію.

Виявляється, що границі енергетичних зон в фосфіді індію аналогічні границям в арсеніді індію: мінімум зони провідності лежить у центрі зони, а максимума валентної зони розташовані дуже близько до цієї крапки. Освальд [10] з оптичних вимірів на змішаних кристалах фосфіда індію й арсеніда індію  $\text{In}(\text{As}_y \text{P}_{1-y})$  визначив, що ширина забороненої зони  $\Delta E$  лінійно змінюється в залежності від атомної концентрації миш'яку в межах від  $\Delta E = 1,42$  еВ для фосфіда індію до  $\Delta E = 0,44$  еВ для арсеніда індію (ці значення екстрапольовані до  $0^\circ\text{K}$ ). Далі, розмір ефективної маси електронів у зоні провідності, визначена по поглинанню на вільних носіях, плавно і монотонно падає від значення, характерного для фосфіда індію, до значення, характерного для арсеніда індію. Така плавна зміна властивостей у всьому діапазоні твердих розчинів означає, що в обох з'єднаннях границі зон мають однакову форму.

Зона провідності. З метою вивчення симетрії зони провідності Гліксман [11] проробив виміри магнетоопору фосфіда індію n-типу. Він знайшов, що для матеріалу з концентрацією електронів, меншої приблизно  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  при кімнатній температурі, поперечний магнетоопір постійно при всіх напрямках магнітного поля, що лежать у площині [110], і що подовжній магнетоопір на багато менше поперечного. Звідси можна сказати, що в k-просторі дно зони провідності має сферичну форму. При більш високих концентраціях електронів спостерігається невелика анізотропія поперечного магнетоопору, що може бути обумовлена заповненням другої, анізотропної зони провідності; мінімуми цієї зони розташовані в напрямках [100], але енергетично вони лише трохи вище найнижчого мінімуму. Це погодиться з результатами, отриманими Ньюменом [12] при вимірах оптичних і термоелектричних властивостей матеріалу n-типу. З цих вимірів він оцінив значення ефективної маси й установив, що у фосфіді індію при концентрації усього лише  $5 * 10^{16} \text{ см}^{-3}$  ефективна маса має значення порядку

0,05  $m_0$ , але якщо концентрація електронів дорівнює  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , то ефективна маса стає рівної вже приблизно 0,2  $m_0$ .

Найбільш надійне значення ефективної маси електронів поблизу дна зони провідності приводять, мабуть, Мосс і Уолтон [13], що вимірювали фарадеївське обертання в інфрачервоній області. Для  $m_e$  вони одержали розмір  $(0,073 \pm 0,007) m_e$ .

Валентна зона. Гликсман і Вайзер [10] намагалися визначити розмір ефективної маси дірок у фосфіді індію за допомогою електричних вимірів на матеріалі р-типа. По температурній залежності коефіцієнта Холу вони установили, що для акцепторів енергія активації дорівнює приблизно 0,05 еВ. При розрахунку на основі воднеподібній моделі примісних атомів для ефективної маси в них утворився розмір  $m_h = 0,4m_0$ , коли використовувалося високочастотне значення діелектричної проникності, рівне 10,8, і розмір  $m_h = 0,8m_0$  – коли використовувався її статичне значення, рівне 15,0. Ці автори думають, що краще користуватися високочастотним значенням, оскільки енергія електрона в основному стані декілька більше, ніж енергія основних коливань решітки, рівна 0,041 еВ. Однак із температурної залежності рухливості в тих же зразках для ефективної маси дірок утворюється розмір порядку 0,2  $m_0$  [13].

#### **1.4 Дослідження властивостей речовин за допомогою мас-спектрометрії**

*Мас-спектрометрія (mass spectrometry)* – метод дослідження речовин, який заснований на іонізації атомів і молекул, що входять до складу проби речовини і реєстрації спектру мас утворених іонів.

У 1953 р. зазначалося [7]: "Практичне значення поверхні твердих тіл таке ж велике, як і чисто наукове. Хоч ми справно користуємося властивостями поверхні, більшість наших успіхів базується на удачі або

інтуїції, а найцікавіші задачі залишаються нерозв'язаними". Це твердження в основному є справедливим і зараз, не зважаючи на те, що дослідження в галузі хімії поверхні й каталізу активно продовжувались уже більше, ніж 80 років. Це не означає, що ми не досягли значного прогресу. Навпроти, як пише у своєму огляді Робертс: "Зараз ми можемо задати значно більше питань, ніж у 1953 р., і це безумовно прогрес". Починають розкриватися таємниці зірочки, отримано численні термохімічні дані стосовно взаємодії майже всіх металів із простими двоатомними молекулами; детальні кінетичні дані, відомості про роль структури поверхні і впливу ступенів заповнення поверхні на реакційну здатність щодо простих молекул, змога визначати структуру й хімічний склад поверхні, а для деяких систем отримувати безпосередню інформацію про природу зв'язку з поверхнею – це лише деякі приклади, що описують сучасний стан хімії поверхні. Достовірні експериментальні дані стимулюють розвиток теоретичних концепцій. За будь-якими критеріями безумовно йде прогрес. Проте варто мати на увазі застереження, зроблене Кемболом [6][8]: "...при захопленні надвисоким вакуумом та роботою із монокристаллами я прошу пам'ятати про небезпеку бути ув'язненими у їх власних вежах із слонової кістки..." Труднощі тут справді є, але можна сподіватися, що найсучасніші тенденції стратегії досліджень полягають в об'єднанні різних підходів, ніж у збереженні їхньої ізоляції.

Використовуючи мас-спектрометрію можна отримати спектри мас іонів. Цей метод нині використовується в тисячах лабораторій і підприємств світу, його основою є фундаментальні знання природи речовини, а також основні фізичні принципи явищ. Прилади, що використовуються в цьому методі, називаються мас-спектрометрами або мас-спектрометричними детекторами. Ці прилади мають справу з матеріальною речовиною, що складається з маленьких частинок – молекул і атомів. Використовуючи мас-спектрометричні дослідження можна встановити будову молекул, їхню молекулярну масу, структуру, ізотопний склад. Суттєвою відмінністю мас-спектрометрії від інших аналітичних фізико-хімічних методів є те, що вони

мають справу з самими частинками речовини, у той час, як оптичні, рентгенівські і деякі інші методи детектують випромінювання або поглинання енергії молекул чи атомів. У мас-спектрометрії використовується закони руху заряджених частинок матерії в магнітному або електричному полях. Відповідно, для того, щоб отримати мас-спектр, потрібно перетворити нейтральні молекули й атоми в заряджені частинки – іони.

Схема мас-спектрометра відносно проста та включає три головні елементи – джерело іонів, аналізатор і детектор. При використанні різних методів іонізації речовин у джерелі іонів одержуються пучки як позитивно, так і негативно заряджених іонів залежно від поставленого завдання, а іноді ті й інші одночасно. Ці пучки іонів, які складаються з іонів різних мас, направляються далі в аналізатор, де під впливом полів різної природи формуються пучки іонів визначеної маси. Реєстрація пучка іонів у колекторі іонів дозволяє отримати спектр мас іонів. Іонізацію речовин у методах мас-спектрометрії проводять тому, що існують ефективні методи керування пучками заряджених частинок за допомогою магнітних та електричних полів.

Мас-спектроскопія є одним з високоефективних методів експрес-аналізу і встановлення будови як індивідуальних сполук (природних і синтетичних), так і їх сумішей. Завдяки високій чутливості (для аналізу необхідно всього  $10^{-9}$ – $10^{-6}$  г досліджуваної речовини, навіть тоді, коли її частка становить  $10^{-6}$  %), можливості використовувати в комбінації з газовою і рідинною високоефективною хроматографією цей метод набув широкого застосування.

### **Теоретичні основи методу мас-спектрометрії.**

Метод мас-спектроскопії базується на явищі іонізації (грецьк. *іон* – той, що іде) – перетворенні нейтральних атомів або молекул в іони, яке протікає за час  $10^{-15}$ – $10^{-17}$  с, і викликається дією іонізуючого випромінювання, високих температур, під впливом хімічних реакцій, електричного поля та ін [14].

Для того, щоб одержати мас-спектр, досліджувана речовина іонізується (переводиться у газоподібний стан), тобто нейтральні молекули і атоми, що

входять до складу будь-якої органічної або неорганічної речовини перетворюють у заряджені частки – іони. Іонізація здійснюється при бомбардуванні електронами молекул в газоподібному стані. Зв'язки в молекулах розриваються і утворюються іони. Вид і кількість фрагментів, що утворилися, характерні для даної молекули. Іонізація здійснюється по різному для органічних і неорганічних речовин. Процес відбувається у вакуумі, інакше електрони швидко зарядять молекули, що входять до складу повітря і іони знову перетворяться в нейтральні молекули.

Іони, які утворюються при іонізації молекул, називаються молекулярними іонами з масовими числами  $M^+$ . Вони мають «час життя» біля  $10^{-5}$  с. Масове число ( $m/e$ ) таких однозарядних іонів дорівнює молекулярній масі молекули речовини, що досліджується. Утворені молекулярні іони мають відношення маси до заряду  $m/e$ , яке відповідає масі молекул речовини. Низька енергія електронів, що викликають іонізацію молекул, зменшує вірогідність іонізації певної частини молекул, потенціал іонізації яких за різних причин може бути вищим. Частіше досліджуються позитивні іони, тому що наявні методи іонізації дозволяють одержувати їх більш простими шляхами й у більших кількостях, ніж негативні.

Розділяють іони, що утворилися в просторі, за допомогою електричного або магнітного поля, частіше у вакуумі. Результатом іонізації молекул, поділу іонів і детектування іонів є спектр, за яким можна визначити молекулярну масу і навіть отримати деяку інформацію про будову речовини.

Мас-спектр – це набір піків відсортованих за величиною відношення маси заряджених фрагментів молекул до їх заряду. Висота піка це інтенсивність сигналу, що залежить від величини відношення маси часток, що утворилися при іонізації молекул, до їх заряду ( $m/z$ ). Сукупність значень  $m/z$  і величин струмів цих іонів, представлена у вигляді графіка, називається мас-спектром речовини. Система координат – по абсцис відкладають значення  $m/e$ , які калібровані відносно значення  $m/e$  іона вихідної речовини (у мас-спектрі пік, що відповідає найбільшій масі, основний пік), а по вісі

ординат – значення у відсотках амплітуди інтенсивності піків відносно амплітуди основного піка. На рисунку 1.2 представлено вигляд мас-спектру бензену [8]. Крім наданої вище графічної форми, мас-спектри можуть бути представлені алгебраїчно у вигляді  $m/z$  (I), наприклад, спектр метилсаліцилату: 153(3), 152(60), 121(31), 120(98), 93(12), 92(59), 65(18), 64(12), 63(9), 53(2), 33339(14).

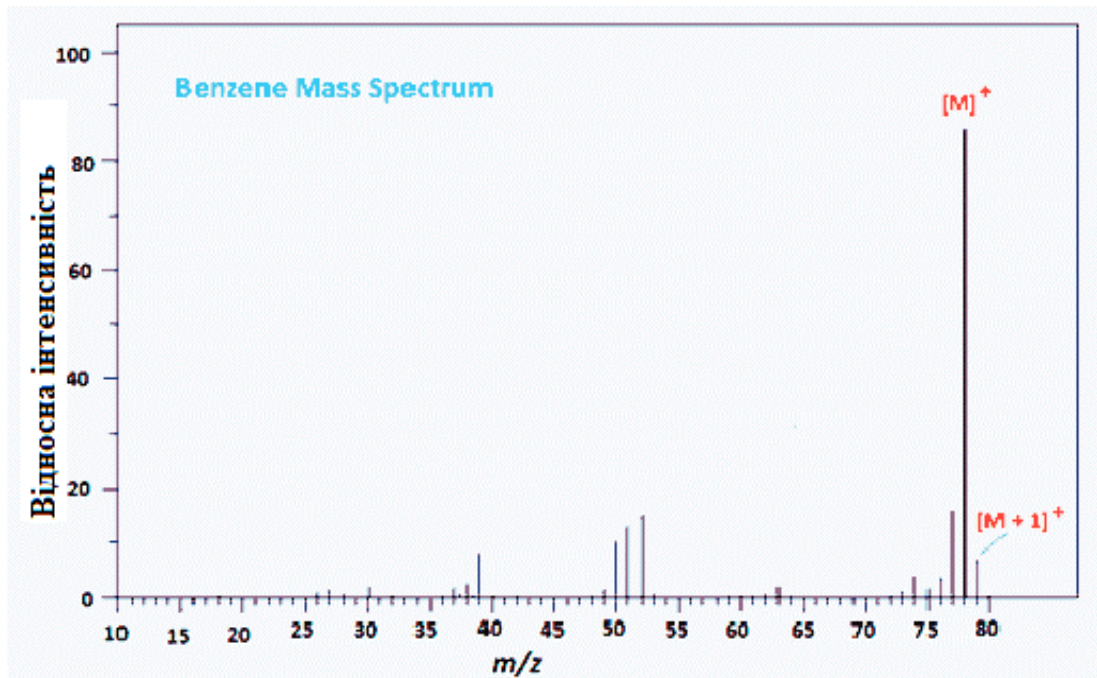


Рисунок 1.2 – Мас-спектру бензену [14]

Перше із значень у спектрі характеризує відношення  $m/z$  частинки, а інше (у лапках) – відносний вміст частинок, які характеризуються даним відношенням. Для рішення багатьох задач достатньо скороченої форми мас-спектру, на якому представлені найбільш інтенсивні сигнали (5-10), розташовані за зменшенням інтенсивності. При кількісному визначенні проводять відповідні перерахунки на результати дослідів з еталонами.

Здатність мас-спектрометра розділяти іони залежить від конструкції і описується величиною  $R$ , яка називається *роздільною здатністю*, вона визначається як:  $R = M/\Delta M$ , де  $M$  – максимальна маса, для якої перекриття піків менше, ніж за 10%, а  $\Delta M$  – одна атомна одиниця маси. Ця величина визначає максимальну масу іонів, які відрізняються на одну атомну одиницю,

для яких прилад розділяє піки не менш, ніж на 90%. Ділянка значень  $R$  зазвичай знаходиться в інтервалі між 100 і 500 000. Роздільна здатність є важливою характеристикою мас-спектрів. У залежності від роздільної здатності розрізняють спектрометри низької ( $R \approx 5000/1$ ) і високої (10 000/1 – 100 000/1) роздільної здатності. *Чутливістю* в мас-спектроскопії є величина, що показує, яку кількість речовини потрібно ввести в мас-спектрометр для того, щоб її можна було із високою мірою достовірності виявити.

### **Апаратура і особливості досліджень методом мас-спектрометрії.**

Кожен мас-спектрометр незалежно від деталей конструкції складається з наступних основних елементів:

- 1) системи введення речовини в прилад;
- 2) джерела іонів, призначеного для отримання іонів з аналізованих речовин;
- 3) мас-аналізатора, призначеного для поділу іонів за масами (вірніше, по відношенню маси до заряду –  $t/z$ );
- 4) детектора і пристрою реєстрації кількості іонів різної маси.

Існують мас-спектрометри з одинарним і подвійним фокусуванням. Останні більш чутливі, їх схема (основні пристрої) наведена на рисунку 1.3.

Для того, щоб іони досліджуваної речовини не взаємодіяли з молекулами повітря і не утворювали внаслідок цього побічні продукти, дослідження проводять у високому вакуумі (тиск не більш  $10^{-5}$  Па). Зразки малолетких речовин вміщують безпосередньо в іонізаційну камеру і там їх випаровують електроспиральним методом [14].

Після іонізації іони, що виникли прискорюють електричним полем, а потім подають в магнітне поле, де вони відхиляються від своєї першопочаткової орбіти. При зміні напруженості магнітного поля і прискорюючого електричного поля змінюється траєкторія іонів і на щілину детектора (приймача) потрапляють іони з певним значенням  $m/e$ . При скануванні потоку іонів у поперечній його площині отримують весь спектр іонів.



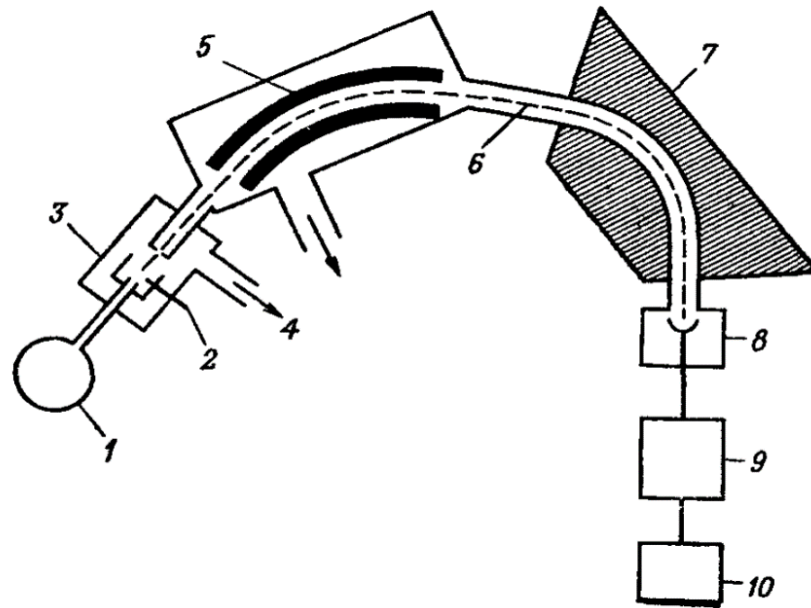


Рисунок 1.3 - Схема будови мас-спектрометра: 1 – резервуар з парою зразка; 2 – твердий зразок; 3 – іонізаційна камера; 4 – вакуумний насос; 5 – електростатичне поле; 6 – траєкторія іонів; 7 – магніт; 8 – детектор (приймач); 9 – помножувач; 10 – реєструвальний пристрій (самописець, комп’ютер); 11 – ЕОМ, яка містить банк мас-спектрів та програми їх автоматичної інтерпретації [15]

Роздільна здатність мас-спектрометрів, крім способів приготування зразків для дослідження, умов в іонізаційній камері, напруженості магнітного поля і прискорюючого електричного поля, способів фокусування іонів на щілину детектора тощо, залежить також від розміру цієї щілини – чим вона менша, тим ця здатність більша. Але при зменшенні ширини щілини детектора знижується чутливість приладу, оскільки зменшується кількість іонів, які потрапляють у детектор. Тому, необхідно з урахуванням мети і поставлених завдань обирати оптимальні розміри щілини детектора. Детекторами мас-спектрометрів є спеціальні електронні помножувачі. Електричний струм після детектора підсилюється і реєструється самописцем, а також дані вводяться в комп’ютер де, як вже відмічалось, проводиться аналіз (порівняння з банком мас-спектрів) цілого ряду речовин. Сучасні мас-спектрометри наділені мікропроцесорами комп’ютерів, які керують роботою

спектрометра та проводять обробку спектрів. Ідентифікація речовини методом мас-спектроскопії проводиться порівнянням отриманого спектра з банком спектрів, що введені в пам'ять комп'ютера. Даний спосіб не придатний для встановлення будови нових сполук, які синтезовані або виділені з природних джерел. Для правильної інтерпретації мас-спектрів важливо, щоб речовини, які досліджуються, були чистими. Для цього мас-спектрометри, як правило, поєднують з газорідними хроматографами.

*Хромато-мас-спектрометрія* (chromato-mass-spectrometry) – гібридний метод аналізу сумішей головним чином органічних речовин та визначення слідових кількостей речовини в об'ємі рідини, заснований на комбінації двох самостійних методів – *хроматографії* та *мас-спектрометрії* [9]. Спочатку сполуки розділяються на колонці хроматографа з послідовним виходом компонентів з колонки в іонне джерело мас-спектрометра, де відбувається їх іонізація (див. рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 - Будова газового хромато-мас-спектрометра [15]

Процеси розділення та аналізу тут протікають абсолютно незалежно один від одного. Відомо 2 варіанти хромато-мас-спектрометрії, що

представляють собою комбінацію мас-спектрометрії з газовою хроматографією (gas chromatography-mass spectrometry), або з високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ, high-performance liquid chromatography, HPLC).

Хроматографічні детектори забезпечують отримання інформації про аналізовані речовини за часом утримування, амплітудою та площі піків. Мас-спектрометричний детектор розширює можливості аналізу за рахунок отримання додаткової спектральної інформації про хроматографічні піки. Метод хромато-мас-спектрометрії використовують при структурно-аналітичних дослідженнях в органічній хімії, нафтохімії, біохімії, медицині, фармакології, для охорони навколишнього середовища та ін.

### **1.5 Квадрупольний і монополярний електричні фільтри мас**

Основними перевагами квадрупольного мас-спектрометра на відміну від інших газоаналізаторів, є велика роздільна здатність, висока чуттєвість і дуже широкий діапазон робочих тисків, а також відсутність магнітного поля. Принципова схема приладу (див. рисунок 1.5).

Досліджуємих газ іонізується в іонізаторі (джерелі іонів) і виштовхується в вигляді іонного пучка через діафрагму в простір аналізатора.

В аналізаторі розділення іонів по масам відбувається під дією квадрупольного електричного поля, яке створене чотирма паралельними циліндричними стрижнями.. Протилежні електроди з'єднані попарно, і між ними прикладена напруга  $\pm (U + V \cos \omega t)$  [10].

Іони, що рухається вздовж вісі електродів, будуть розкачуватись високочастотним полем, а амплітуда коливань буде залежати як від масового числа іонів  $M$ , так і від величини напруг на електродах.

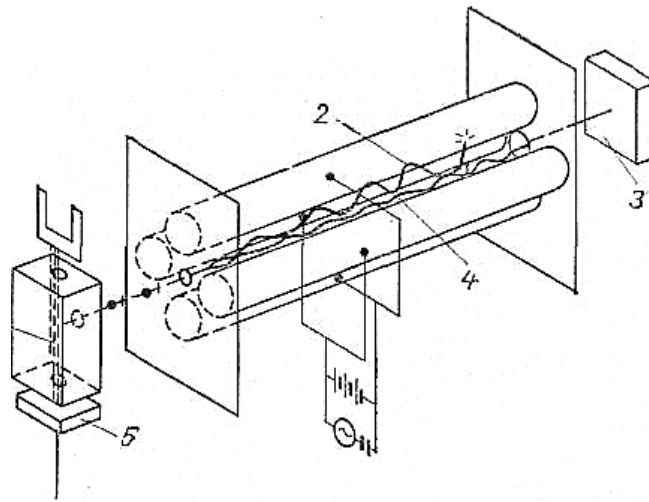


Рисунок 1.5 - Принципова схема квадрупольного мас-спектрометра: 1 – іонізуючий пучок електронів; 2 – іон, що розкачується; 3 – колектор іонів; 4 – іон, що не розкачується; 5 – колектор електронів [18]

Іони, амплітуда коливань котрих остається меншою відстані  $r_0$  від центральної вісі квадруполя до електроду, можуть безперешкодно проходити через квадрупольне поле. Можливо підібрати параметри поля так, що в залежності від напруги на електродах через аналізатор будуть проходити іони одної визначеної маси.

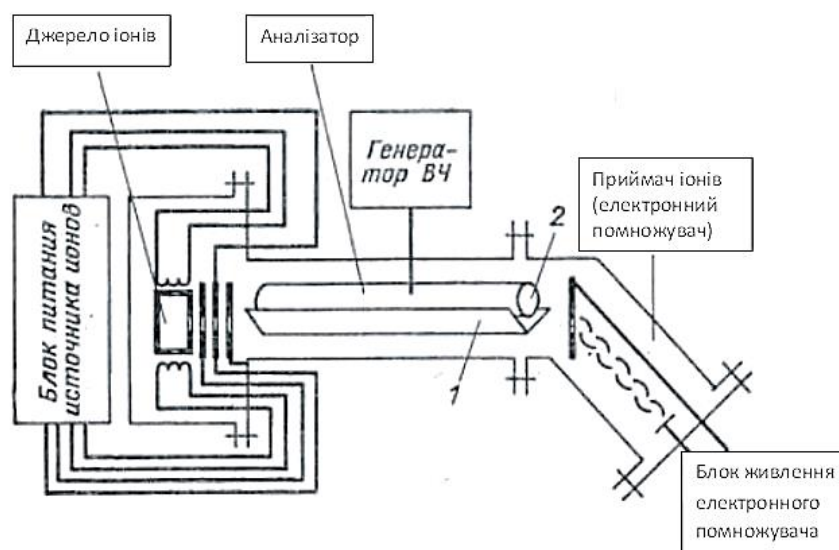


Рисунок 1.6. – Принципова схема монополярного фільтру мас [18]

Відфільтровані в аналізаторі іони визначеної маси дають в колі колектора струм, пропорційний парціальному тиску.

Монополярний мас-спектрометр до якого належить мас-спектрометр MX7304A представляє собою одну четверту частину квадрупольного мас-спектрометра. Пристрій іонного джерела і приймача іонів монополярного мас-спектрометра аналогічний пристрою вузлів квадрупольного мас-спектрометра.

Аналізатор датчика складається з круглого електроду 2 и пластини 1 уголкового профілю (див. рисунок 1.6). Уголок 1 знаходиться під потенціалом землі, а на електрод 2 подається напруга вигляду [10]:

$$\pm (U + V \cos \omega t) \quad (1.1)$$

В зазорі між електродами розподіл потенціалів має такий же вигляд, як і для квадрупольного мас-спектрометра (кут може служити, як би дзеркалом).

Іони з джерела запускаються в зазор між електродами. На шляху в залежності від їх маси і заряду вони розкачуються в полі і попадають на кутовий електрод. Пройти аналізатор можуть тільки ті іони, в яких довжина хвилі коливань більша довжини аналізатора.

## 1.6 Спектр мас і його розшифровка

На рисунку 1.5 представлений спектр монополярного мас-спектрометра. На ньому представлена залежність вихідного сигналу газоаналізатора  $I_i$  від масового числа  $M$  деяких газів. Мас-спектр отриманий при плавній безперервній розгортці по масах і записі вихідного сигналу на самописці.

Амплітуди піків іонних струмів пропорційні парціальним тискам окремих компонентів, іонізуючому електронному струму і чутливості газоаналізатора до відповідного компоненту:

$$I_i = s \beta_m I_e p_m \quad (1.2)$$

де  $I_i$  – амплітуда піку;  $s$  – чутливість по азоту;  $\beta_m$  – відносна чутливість;  $I_e$  – електронний іонізуючий струм;  $p_m$  – парціальний тиск компоненту [19].

В деяких мас-спектрометрах, наприклад омегатронах, піки іонів певних масових чисел виділяються над рівнем невеликого флуктуаційного, тобто неупорядкованого, фонового струму. Фоновий струм має місце через багато причин: розсіяння іонів в камері аналізатора, недостатнього фокусування електронного і іонного потоків, нестабільності живлення, наведень, шумів в колі підсилення та інше. Відлік величини піку проводиться від середнього рівня фону.

Відносна чутливість мас-спектрометричних газоаналізаторів до різних газів практично співпадає з відносною чутливістю іонізаційних манометричних датчиків. Розгортка по масових числах виділяє піки, які характеризуються відношенням маси іона до його заряду.

Явища, що впливають на вигляд спектрограми. Електронний промінь і розжарений катод проводять дисоціацію складних молекул газу на більш прості складові, які також іонізуються і дають в спектрі відповідні піки іонів. Наприклад, в спектрі  $\text{CO}_2$  спостерігаються піки  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  [10].

Пік з одним і тим же масовим числом може належати різним речовинам. Масове число 16 властиво як метану  $\text{CH}_4^+$ , так і атомарному кисню  $\text{O}^+$ , масове число 28 – азоту і окислу вуглецю  $\text{CO}^+$ . Розрізнити їх можна по наявності додаткових відповідних компонентів в мас-спектрі.

Органічні сполуки дають велике число осколкових піків. У складних з'єднань переважають осколкові піки, по яких можна з відомим ступенем

наближення скласти лише уявлення про початковий продукт. Погане видалення органічних розчинників після миття апаратури дає найбільший пік для етилового спирту і діетилового (сірчаного) ефіру в районі 31 маси, а для ацетону – в районі 43 маси.

Мінеральні масла дифузійних насосів дають серії піків, які мають в своєму складі вуглець, починаючи з метанових похідних до молекулярної маси самих масел. Найбільші по амплітуді піки відповідають, як правило, етан-пентановим похідним (2-5 вуглецевих атомів).

Наявність кисню в спектрі залишкових газів герметичних високовакуумних систем не характерний. Кисень утворює в приладі з вуглецевими забрудненнями різні з'єднання, переважно окисел вуглецю CO (масове число 28) і двоокис вуглецю CO<sub>2</sub> (масове число 44). Натікання повітря через течу дає паралельне зростання піків азоту (28), кисню (32) і аргону (40).

Після установки робочого режиму газоаналізатора проводиться його калібрування, що полягає у визначенні чутливості приладу до різних газів. В систему датчиком газоаналізатора послідовно напускається ряд відомих газів. При декількох значеннях тиску впущеного газу визначається чутливість – відношення приросту вихідного сигналу газоаналізатора відповідному приросту тиску даного газу. Тиск газу в діапазоні  $0,1 \cdot 10^{-8}$  Па найбільш зручно визначати по іонізаційному манометру [20]. Визначивши вказаним чином середню чутливість мас-спектрометричного газоаналізатора по одному газу, можна підрахувати його орієнтовну відносну чутливість для деяких інших газів.

Одночасно відмічаються місця піків іонів даного газу на мас-спектрі або робочі параметри (частота, напруга), відповідні цим пікам. Знаючи місцеположення або робочі параметри приладу для піків іонів з відомими масовими числами, можна визначити місця появи або робочі параметри піків іонів з іншими масовими числами.

## 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Вакуумна установка для проведення експерименту

Експериментальна установка побудована по двокамерній схемі з диференціальною системою відкачування (див. рисунок 2.1) [21]. Камера R (реактор) призначена для обробки досліджуваного зразку газовим середовищем. В камері S (камера мас-спектрометру) встановлено аналізатор мас. Добір проб газової фази із реактору в камеру мас-спектрометру з метою аналізу їх складу здійснюється через діафрагму, яка забезпечує молекулярний режим протікання газу. Розрідження в камері мас-спектрометру утворюється за допомогою системи відкачування СОМ-1 з високовакуумним дифузійним насосом ND і уловлювача на рідкому азоті BL. Максимальний тиск залишкових газів в камері мас-спектрометру з неохолодженим уловлювачем складає  $10^{-4}$  Па, охолодженим –  $10^{-5}$  Па. Реактор відкачується за допомогою ротаційного вакуумного насосу NL1. Тиск залишкових газів в ньому складає менше 0,6 Па.

Для отримання атомарних часток використовується безелектродний високочастотний розряд, який утворюється в боковій розрядній трубці DT за допомогою генератору високої частоти GHF і ємнісної комірки на трубці. Розрядна трубка має зовнішній електромагнітний екран із заземленням. Робоча частота генератору складає 40 МГц, а потужність 20, 40 і 70 Вт [21]. Подача атомарних часток до зразку здійснюється шляхом дифузії. Для зменшення швидкості рекомбінації атомарних часток на внутрішніх поверхнях системи всі деталі реактору виготовлені із дюралюмінію або скла і мають фторопластову оболонку. Мідні вводи струму і деталі нагрівача для зразків мають фторопластове покриття або покриття із пасти на основі порошку  $Al_2O_3$ .





на половину ширини пічки і закінчується в центрі корпусу пічки. В цей отвір поміщена термопара для контролю температури нагріву зразка. Для щільного прилягання зразка до поверхні пічки використовується зажим виготовлений з вольфрамової проволочки.

Корпус печі кріпиться на двох мідних утримувачах за допомогою алюмінієвого стакана. Тримачі одночасно виконують роль струмопідводів для живлення пічки, до них, за допомогою мідних зажимів приєднані виводи ніхромової проволочки.

Всі відкриті місця контактів, кріплення та деталі нагрівача мають фторопластову оболонку для забезпечення ізоляції від впливу газової фази.

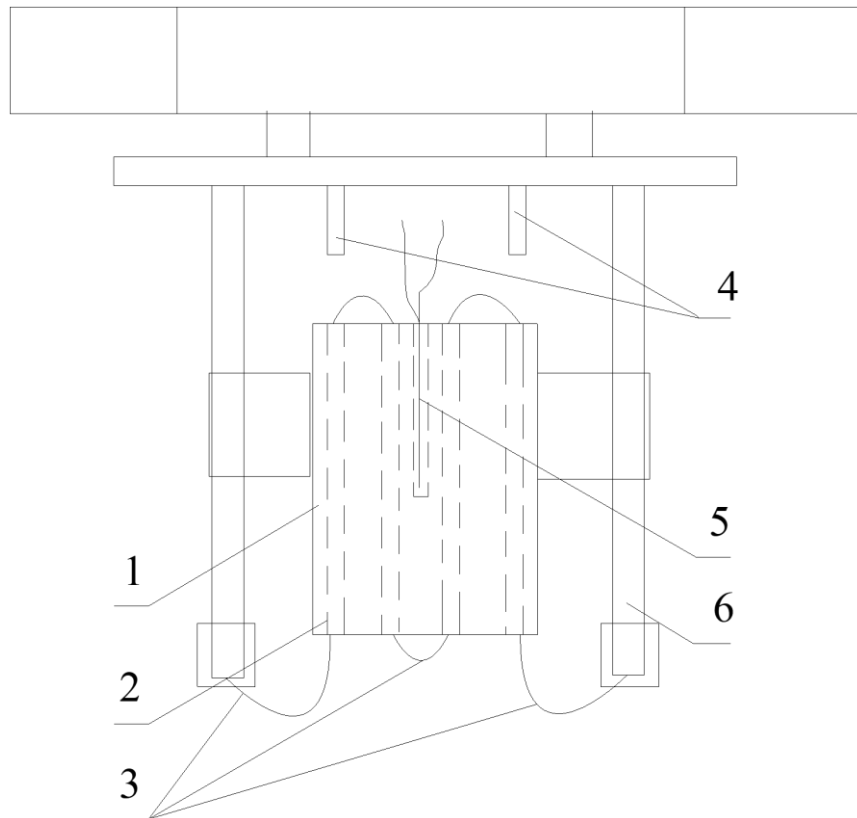


Рисунок 2.2 – Конструкція нагрівача: 1 – алюмінієва пластина; 2 – керамічні трубки; 3 – ніхромовою нитка; 4 – резервні виводи; 5 – термопара; 6 – мідні виводи [22]

## 2.3 Методика проведення експерименту без та з використанням підсилювача струму

### 2.3.1 Методика проведення експерименту

Для виконання експерименту з дослідження впливу атомарних частинок на хімічний склад поверхні твердих тіл використовується наступна методика: зразок, який досліджується поміщується в реактор R (див. рисунок 2.1). В реакторі знаходиться нагрівальний елемент – алюмінієва пластина, до якої зразок міцно кріпиться за допомогою зажиму. Через пластину проходить ніхромова нитка, пропускаючи через яку струм відбувається прогрів самої пластини та зразка. Температура фіксується термопарою. Далі до нагрівального елемента під'єднуємо блок живлення та за допомогою регулятора встановлюємо напругу на елементі відповідного значення якій відповідає певна температура прогріву. При цій температурі мас-спектрометром знімаємо спектр того, що при цьому утворилося на поверхні, тим самим фіксуємо її хімічний склад. Після цього вся система охолоджується до кімнатної температури. Далі знову прогриваємо зразок, але до температури на декілька градусів вищої ніж попереднього разу та знову знімаємо мас-спектр. Так відбувається 5-6 разів до температури 873 К починаючи зі 373 К [23].

Така методика має два суттєвих недоліки: по-перше, ми не маємо змоги достатньо точно прогрівати зразок до необхідної температури – можливо або не догрівати або перегрівати зразок, точність встановлення температури складає  $\pm 323$  К. По-друге, неможливо точно встановити температуру при якій спостерігається утворення або виліт з поверхні зразка того чи іншого елемента.

### 2.3.2 Вдосконалена методика проведення експерименту з використанням підсилювача струму

Для вдосконалення експерименту дослідження впливу атомарних частинок на поверхні твердих тіл був побудований пристрій який дозволив автоматизувати хід експерименту.

Ідея вдосконалення полягає в наступному – ми маємо блок тимчасової розгортки на виході якого напруга змінюється лінійно в часі від 0 до 9В, а швидкість її зростання регулюється і складає 0,54 V/хв. при швидкості розгортки 25 с/см . Необхідно було розробити такий пристрій, напруга на виході якого змінювалась пропорційно напрузі на його вході, а струм при навантаженні 1,5Ом був не менше 4А [23]. Так як струм на виході блоку тимчасової розгортки малий і складає тому необхідно його підсилювати. Отже основою створеного пристрою є підсилювач струму виконаний на базі потужного біполярного транзистору КТ827В ввімкненого за схемою з загальним колектором (рисунок 2.3). Послідовно з базою транзистора ввімкнений резистор номіналом 4 кОм, призначений для недопускання попадання вихідного сигналу до блоку тимчасової розгортки. Живлення приладу відбувається від блоку живлення напругою 22В змонтованого з підсилювачем в одному корпусі.

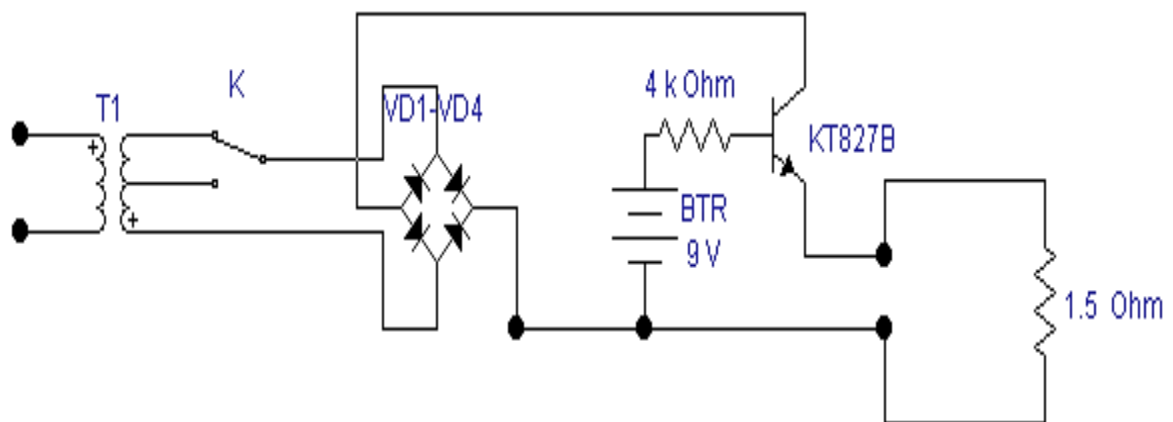


Рисунок 2.3 – Схема підсилювача струму [11]

Під'єднавши блок тимчасової розгортки через підсилювач струму до пічки реактору здійснюємо поступовий її прогрів. При швидкості розгортки, яка становить 25с/см на виході блоку тимчасової розгортки, знімаємо температуру пічки – вона змінюється поступово від 293 К до 836 К згідно графіку, зображеного на рисунку 2.4.

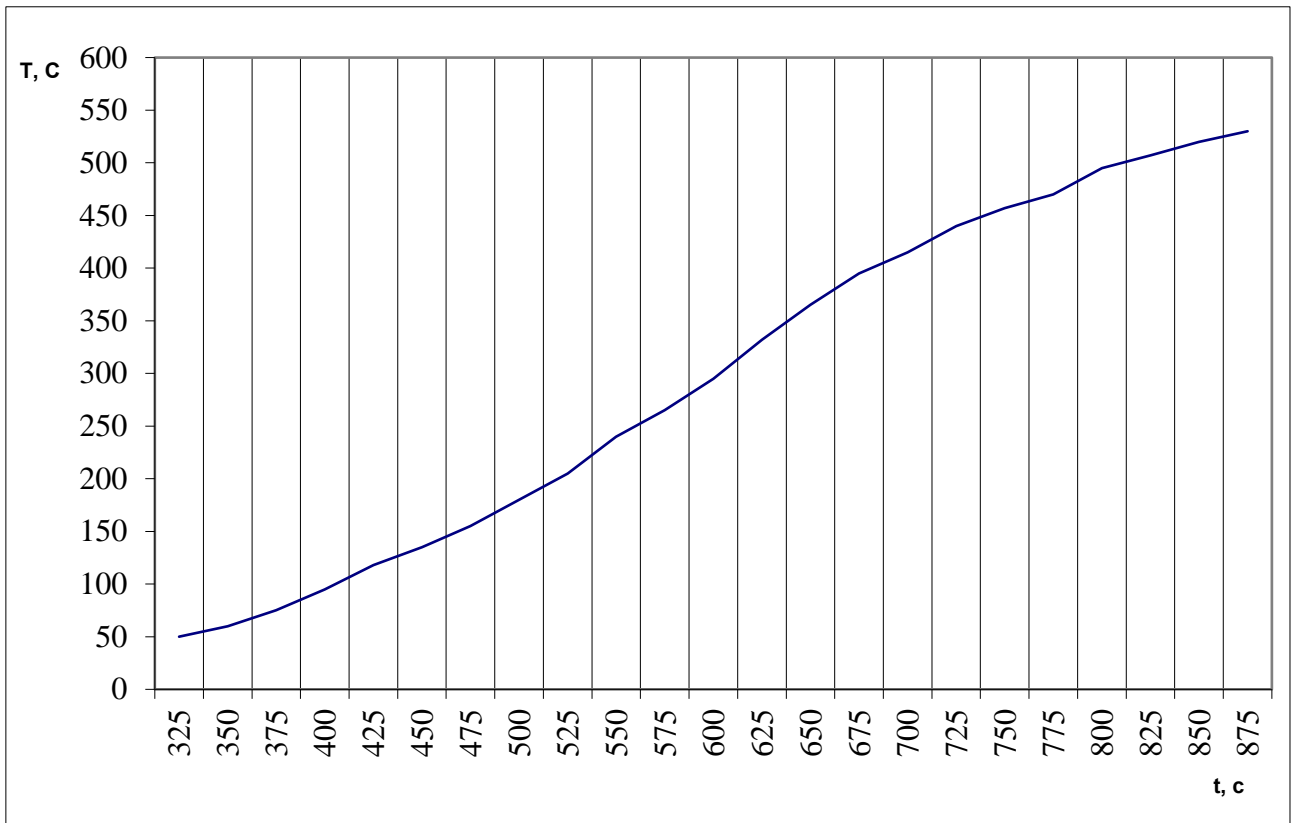


Рисунок 2.4 – Залежність температури від часу [21]

Послідовно процесу нагрівання зразка відбувається процес зняття мас-спектру складу газової фази. Піки на спектрі відповідають певній температурі на графіку зображеному на рисунку 2.4.

Накладаючи графік залежності температури від напруги на мас-спектр газової фази ми маємо змогу напряму контролювати появу того чи іншого елементу або хімічної сполуки у реакторі.

Отже, застосування підсилювача струму при виконанні експерименту з дослідження хімічного складу поверхні надає декілька беззаперечних переваг в порівнянні зі звичайною методикою:

- 1) Автоматизація процесу;
- 2) Значна економія часу при виконанні досліджень;
- 3) Точність фіксування температури.

### 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Дослідження хімічного складу InP з використанням контрольованого нагріву

Для проведення експерименту по дослідженню хімічного складу InP використовувався двокомпонентний напівпровідник – монокристалічний фосфід індію. Зразки виготовлювали розміром  $5 \times 10 \times 0,5$  мм. Перед розміщенням у реактор, зразки проходили підготовку травленням в розчині трьох кислот:  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl}$  у співвідношенні 3:2:1, відповідно, або у бром-метанолі протягом 60-120 секунд. Після обробки зразки промивались у бідистильованій та деіонізованній воді і сушінні.

Приповерхневі шари зразків досліджували та фіксували на оптичних мікроскопах МИМ 8 та МБС 9.

У експериментальній установці для одержання молекулярного водню використовувався найбільш відомий і добре досліджений метод - електроліз води [10]. Він має такі позитивні якості: висока чистота одержуваного водню (більш 99%); простота технологічного процесу, його безперервність, загальнодоступна сировина - вода; можливість одержання водню безпосередньо під тиском; фізичний поділ водню і кисню в ході процесу електролізу. Джерела молекулярного водню, побудовані на основі електролізу, є дуже зручними для систем, що вимагають безперервного і рівномірного підведення водню.

Дослідження хімічного складу InP з використанням контрольованого нагріву проводились за наступною методикою. Після проведення попередньої обробки, зразок розміщувався в реакторі дослідницької установки. Далі проводили відкачку системи протягом години, по закінченню якої в розрядну трубку реактора починали напуск газової суміші "водень-пари води" і регулювали співвідношення між компонентами в ній.

Досягнувши необхідного співвідношення парів води і водню, а також його стабільності протягом не менше 10 хвилин, вмикали підсилювач струму та здійснювали нагрів зразка.

Визначення складу поверхневих шарів InP здійснювали за допомогою мас-спектрометра. Перед початком проведення експерименту, дослідження зразків, був знятий мас-спектр залишкової атмосфери (рисунок 3.1), за допомогою якого ми зможемо аналізувати про зміни газової фази в системі при знятті наступних спектрів.

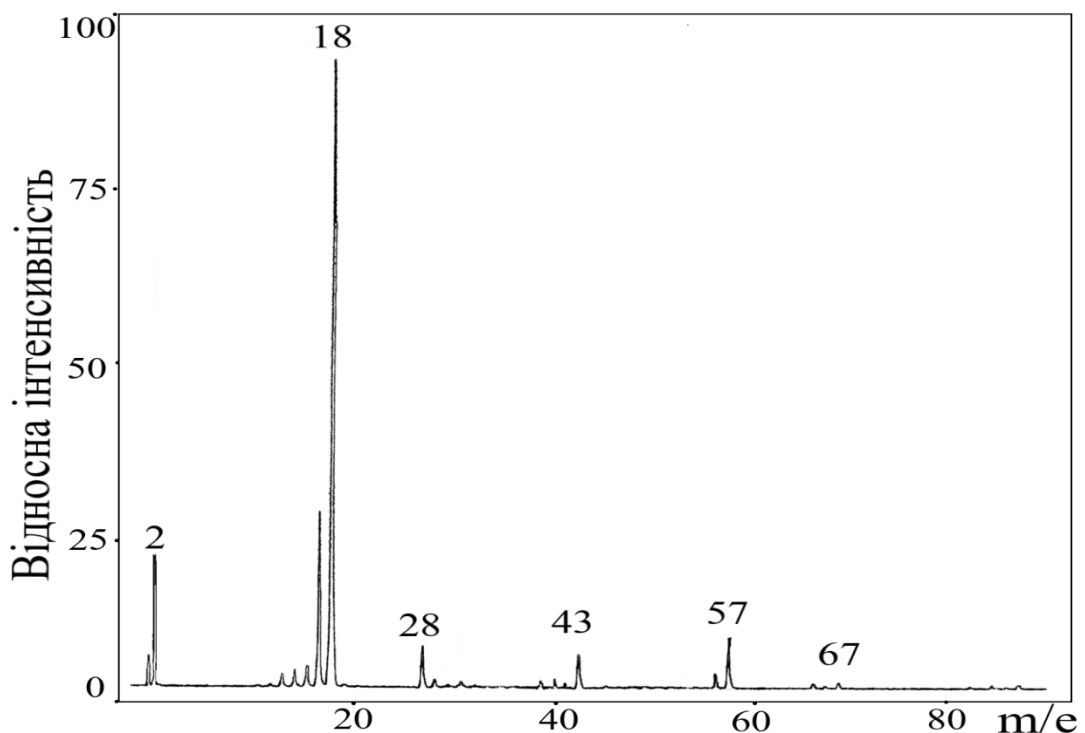


Рисунок 3.1 – Оглядовий мас-спектр реактора і камери спектрометра

Перший зразок помістили в реактор R установки (рисунок 2.1), де відбувалося його термічне розкладання в атмосфері молекулярного водню. Зразок оброблявся при температурі 900К, яка фіксувалася за допомогою термопари. Тиск в реакторі R становив 100 Па, а в камері S -  $10^{-4}$  (рисунок 2.1). Експеримент тривав 90 хв. За допомогою мас-спектрометра фіксувався склад газової фази наведений на рисунку 3.2.



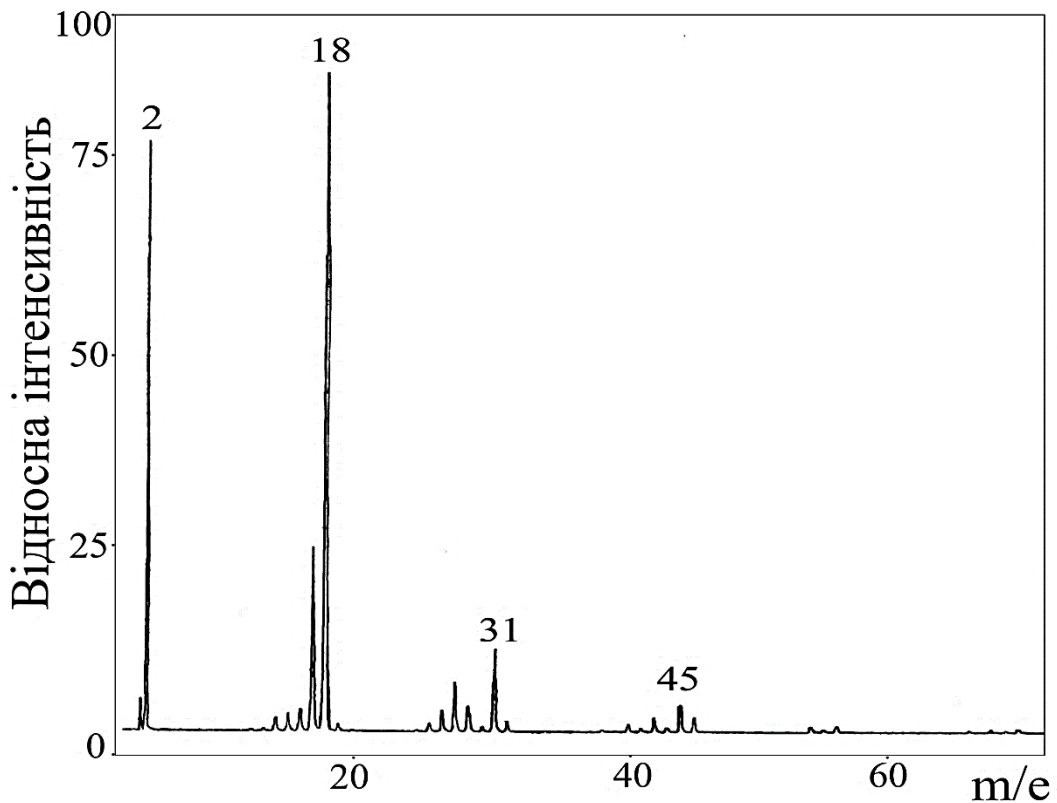


Рисунок 3.2 – Мас-спектр газової фази з підвищеним вмістом молекулярного водню після нагріву першого зразку

На мас-спектрі бачимо збільшення інтенсивності піку з масою  $m = 2$ , яка відповідає молекулярному водню відносно мас-спектра залишкової атмосфери, наведеного на рисунку 3.1.

Далі в реакторі, після того як звідти був видалений перший зразок, було розміщено другий зразок, який оброблявся в атмосфері атомарного водню при тих же температурі і тиску, при яких оброблявся перший зразок, і на протязі того ж часу. Дослідження виконувались з застосуванням підсилювача струму. Швидкість розгортки на БТР була встановлена 25 с/см. Така ж швидкість встановлювалась і під час зняття мас-спектра. Мас-спектрометр було налаштовано на масу фосфору. За допомогою мас-спектрометра був знятий мас-спектр (рисунок 3.3). З цього мас-спектра видно збільшення піку з масою  $m = 1$ , який відповідає атомарному водню, відносно мас-спектра залишкової атмосфери.

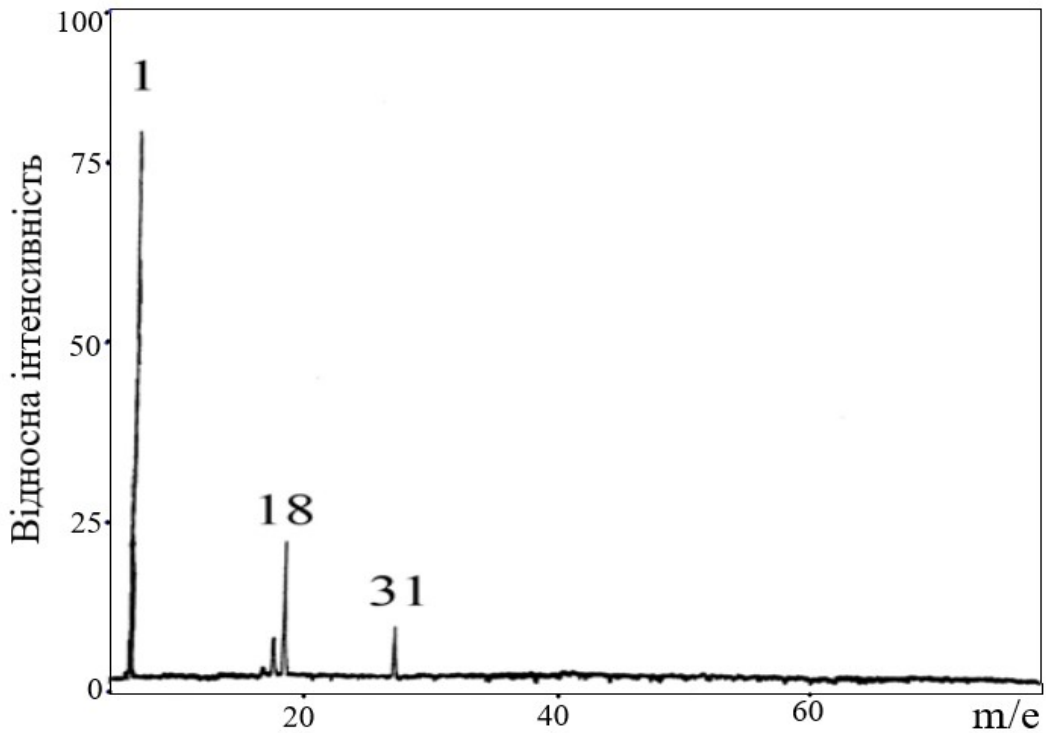
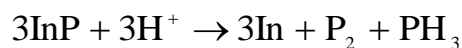


Рисунок 3.3 – Мас-спектр газової фази з підвищеним вмістом атомарного водню після нагріву першого зразка

Обробка зразків у газовому середовищі, утвореному в результаті збудження розряду високої частоти в суміші молекулярного водню і парів води, із початковим вмістом останніх у кількості не менше 15% призвела до суттєвих змін у складі поверхневих шарів. На спектрі, зображеному на рисунку 3.4 видно, що з поверхні, починаючи з температури 573К, починає утворюватись діфосфор, отже можна зауважити що на поверхні відбувається реакція



Також можливе утворення гідридів  $\text{InH}$ ,  $\text{InH}_2$ ,  $\text{InH}_3$ . Розривання зв'язків між атомами індію і фосфору призводить до вивільнення атомів P, які під час дифузії по поверхні можуть утворювати молекули діфосфора  $\text{P}_2$ . Молекули  $\text{P}_2$  утворюються на поверхні зразка, при цьому, звільняються атоми індію, з яких формується деякий приповерхневий шар.

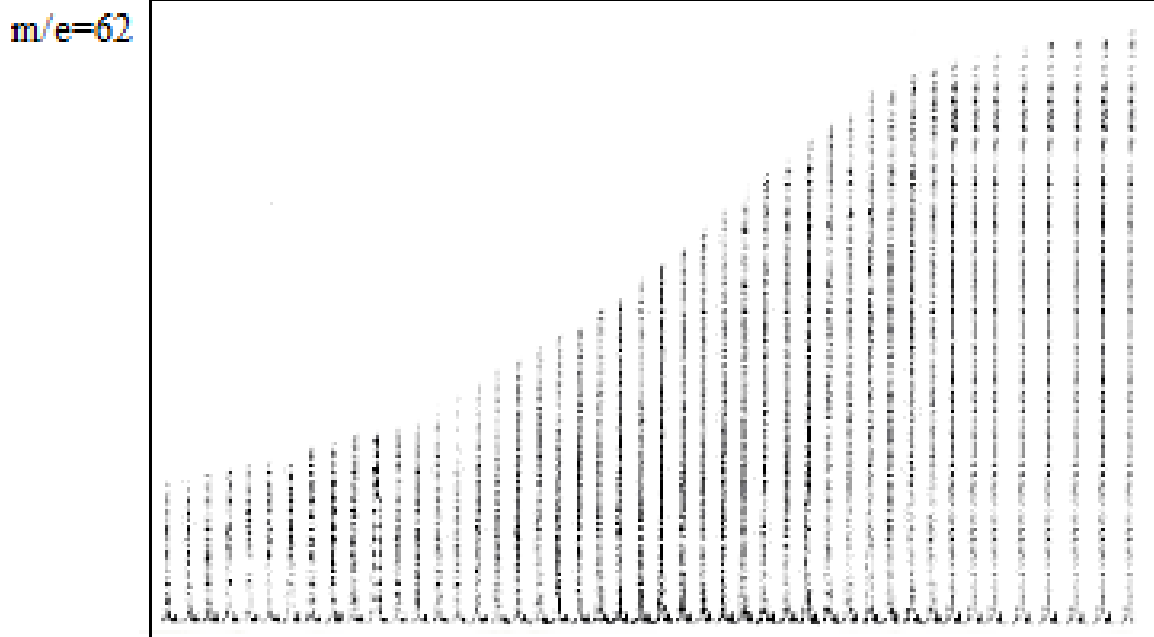


Рисунок 3.4 – Динаміка зміни інтенсивності піків діфосфора залежно від температури

### 3.2 Взаємодія атомарного водню з поверхнею фосфіду індію

В даний час, елементарні акти взаємодії атомарного водню з поверхнею фосфіду індію добре вивчені. При дослідженнях застосовувалися різноманітні методи, основними з яких були дифракція повільних електронів (ДПЕ), Оже-електрона спектроскопія (ОЕС), спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів (СХВЕЕ), фотоемісійна спектроскопія (ФЕС). Названі методи використовуються в умовах надвисокого вакууму, тому процедура експозиції зразків InP принципово відрізняється від застосовуваної в технологічному процесі. Перед розміщенням у високовакуумній установці зразки піддавалися хімічному поліруванню, наприклад, у бром-метанолі і промиванні у деіонізованій воді. У вакуумній системі, при тисках порядку

$10^{-10}$  тор, зразки бомбардували іонами  $\text{Ag}^+$  з енергією 200-1000 eV і відпалювали протягом 20-30 хвилин при температурі 300-350°C. Хімічна обробка дозволяла видалити шари, зруйновані при механічній обробці поверхні. При бомбардуванні іонами видалявся шар газів, що адсорбувались з атмосфери, прогрівання призначалося для видалення слабо зв'язаних поверхневих атомів фосфору, що з'являлися в результаті іонного бомбардування. Дисоціацію молекулярного водню здійснювали на розігрітому до 1700-2000°C вольфрамовому дроті, що розташовували у фронті зразка на відстані 50-70 мм.

Взаємодія атомарного водню з поверхнею фосфіду індію проходить у дві стадії: перша – адсорбційна, протягом якої відбувається утворення ковалентних зв'язків між атомами водню і поверхні напівпровідника, друга – декомпозиція підкладки.

Невелике число атомів водню, що адсорбуються, істотно не впливає на структуру поверхні. При збільшенні дози експозиції дифракційна картина значно змінюється. Насамперед, відзначається існування двох типів піків: перший тип – виникає після відколу і спостерігається аж до етапу декомпозиції, другий – із збільшенням дози поступово слабшає до зникнення. Вважається, що перший тип пов'язаний із дифракцією на площинах, а другий – обумовлено реконструкцією в поверхневому і приповерхневому шарі.

Імовірно, утворення зв'язку, у першу чергу, між атомами In і H призводить до переміщення поверхневих атомів. Зберігаючи загальну структуру  $1 \times 1$  атом In піднімається, а атом P опускається. Це підтверджується спостереженнями ДПЕ. Як тільки вільні зв'язки поверхневих катіонів насичуються воднем, тоді зникають дифракційні плями, обумовлені релаксованою структурою сколеної поверхні. Виконані оцінки показали, що при експозиції  $3 \cdot 10^3$  L кількість адсорбованих на поверхні атомів водню відповідає половині моношару. Це достатньо добре узгоджується зі згадуваними вище результатами досліджень СХВЕЕ. Таким чином, у початковій стадії адсорбції на поверхню (ПО) водень зменшує ефект

регібридації,, встановлюючи зв'язок з атомом металу. Переміщення поверхневих атомів, що відбуваються при цьому, призводять до структури достатньо близької до об'ємної, із тетрагональними зв'язками подібними  $sp^3$  – гібриду .

Виміри методом Оже-електроної спектроскопії показали відсутність на першій стадії взаємодії яких-небудь помітних змін в інтенсивності ліній фосфору (120 eV) і індію (404 eV). Це також знаходиться в добрій згоді з механізмом відновлення релаксованої поверхні.

Атом In на поверхні має один вільний зв'язок, а атом P – спарену орбіталь. Невеликі експозиції в атомарному водні (1 -50 L) ніяких змін у картині ДПЕ не дають. Методом СХВЕЕ виявляється утворення тільки зв'язку In-H. У спектрах СХВЕЕ другою похідною сигналу, що дозволяє спостерігати за змінами плазмонів, зміни не спостерігалися до доз  $10^3$  L. Це дозволило зробити висновок що як і для поверхні (110), протягом адсорбційної стадії водень утворює зв'язок з атомами індію, аж до насичення усіх висячих зв'язків. Атоми фосфору знаходяться дещо опущеними в глиб кристалічної ґратки, у порівняння з атомами індію. Інтенсивності сигналів від індію і фосфору в Оже-спектрах поверхонь (110) і (100) мають різноманітні співвідношення. Для (110) відношення відповідних ліній дорівнює  $In (401 \text{ eV})/P (120 \text{ eV}) = 0.94$ , а для (100) –  $In (401 \text{ eV}) / P (120 \text{ eV}) = 1.15$ . Співвідношення зберігаються аж до  $10^3$  L [28].

Стадія декомпозиції фосфіду індію починається з доз експозиції в атомарному водні  $10^4$  L. Для поверхні (110) із збільшенням дози інтенсивність плям дифракційної картини поступово слабшає, а після  $10^6$  L вони стають нерозрізненими, що дозволяє зробити висновок про повне її розупорядкування.

Про істотні зміни в складі поверхневого шару свідчать Оже-спектри. Як для поверхні (110), так і для (100) інтенсивність піка фосфору (120 eV) значно знижується. Після експозиції  $10^6$ L співвідношення  $In (401 \text{ eV}) / P (120 \text{ eV})$  може бути близько 5-6. Змін форми ліній не спостерігалось, тому такий

результат інтерпретувався як зменшення долі атомів фосфору на поверхні на користь атомів In.

Чітко спостерігалися зміни в спектрі плазмонів, отриманого методом СХВЕЕ. Лінії при 8.8 eV та 11.2 eV, що відповідають об'ємним і поверхневим плазмонам металевого In, у спектрі атомарно-чистої поверхні InP виявлялися дуже слабо. Після експозиції  $10^5$  L ці лінії ставали домінуючими. і підвищення доз експозиції зменшувало величину ліній при 19.3 eV, що обумовлювались переходом чотирьох електронів атому In, зв'язаного в сполуку фосфіду індію, в зону провідності. Одночасно з цим з'являлася і збільшувалася лінія при 17.5 eV, що відповідає подібним переходам, але для атомів індію у стані металу. Після експозицій  $4 \times 10^6$  L лінія при 17.5 eV домінувала над лініями при 19.3 і 22.8 eV. Підтвердженням утворення металевого шару індію є також результати вимірів методом УФЕС [29].

Достатньо цікавими є результати вимірів методом СХВЕЕ, виконані для зв'язків In-H і P-H. При експозиціях порядку  $10^3$  L сигнал від осциляцій зв'язку In-H визначався як найбільш інтенсивний. При продовженні експозицій у водні до  $5 \times 10^3$ - $10^4$  L у спектрі з'являлася лінія при 281 MeV, що відповідає частоті осциляцій зв'язку P-H. Раніше така лінія виявлялася тільки після бомбардування поверхні фосфіду індію іонами. Передбачалося, що іони руйнують деякі зв'язки між атомами і з'являються центри адсорбції, пов'язані з атомами фосфору. Отже, поява ліній при 281 MeV після експозиції у водні також повинна зв'язуватися з виникненням нових зв'язків, що на початку не існували на поверхні. Очевидно це початок процесу розривання зв'язків між атомами індію і фосфору на поверхні. Атоми індію, вільні від зв'язків із фосфором, об'єднуються в кластери, що мають характерні металам властивості. Однією із таких властивостей є відсутність "висячих" зв'язків на поверхні. Підтвердженням цього є значне зниження інтенсивності лінії In-H (208 eV). Після експозицій  $10^5$  L також зменшувалася інтенсивність сигналу від зв'язку P-H, що інтерпретувалася як ознака десорбції гідридів фосфору.

Утворення на поверхні гідридів фосфору слідує також із результатів вимірів методом УФЕС. Цей висновок був заснований на модифікації ліній у валентній зоні. Зроблено припущення, що домінуючою є сполука  $\text{PH}_2$ . Що має зв'язки подібні молекулярним, на відміну від P-H. Проте не заперечується можливість існування на поверхні молекул фосфіну, тому що енергії іонізації  $\text{PH}_2$  і  $\text{PH}_3$  достатньо близькі (11.07 eV і 10.6 eV, відповідно).

Достатньо інформативним, при вивченні стадій взаємодії атомарного водню з поверхнею фосфіду індію, виявилось застосування методу ФЕС, що використовує для збудження випромінювання ксенонову лампу. Енергія фотонів у такому випромінюванні знаходилася в діапазоні 3.8-6.7 eV.

На стадії адсорбції (до  $10^3$  L) істотних змін у спектрі поверхні (100) не відбувається. Значення роботи виходу, отримане з поведінки ліній спектра в області низьких енергій, близька до значення роботи виходу In - 4.17 eV, що добре узгоджується з моделлю структури поверхні (100). Цілком іншою є картина для поверхні (110). Для поверхні, підготованої за допомогою відколу має значення тип провідності. Визначена з ФЕС спектра робота виходу для n-InP мала значення 4.4 eV, а для p-InP - 5.8 eV. Проте, уже після експозиції 10 L величини вимірюваних робіт виходу ставали близькі до 4.9 eV і при збільшенні доз експозиції змінювалися однаково. До 10 L значення роботи виходу, отримане для поверхні (110), залишалось на рівні 4.8-4.9 eV. Подальша експозиція призводила до різкої зміни її значення: після  $10^4$  L – 4.3 eV, а після  $10^5$  L – біля 4.2 eV. Останнє значення дуже добре узгоджується з роботою виходу In, тому результат зв'язувався з утворенням поверхневого металевого шару [25].

Утворення на поверхні фосфіду індію сполук фосфору і водню обумовлює проявлення так званого ефекту "чорної діри", що спостерігається в спектрі фотоемісії електронів. Подібний ефект спостерігався й у ході взаємодії атомарного водню з GaAs. Передбачається, що ефект пов'язаний із поглинанням потоку фотонів, що йдуть від джерела збудження. Поглинання відбувається шаром гідридів металоїдної компоненти, утворених у результаті

взаємодії атомів водню з поверхнею сполуки на стадії декомпозиції. Поки гідриди будуть залишатися на поверхні, у спектрі фотоemisії електронів буде спостерігатися істотне зниження сигналу в області, визначеної типами гідридів. Для підтвердження гідридного механізму ефекту, що спостерігається, були проведені цикли відпал-експозиція у водні. Було показано, що відпал у вакуумі після експозиції, що забезпечила ослаблення сигналу, призводить до його відновлення. Нова експозиція такого ж порядку, знову обумовлює послаблення сигналу і т.д. Паралельно проводилися виміри методами СХВЕЕ і ОЕС. Експозиція обумовлює послаблення сигналу об'ємного плазмону, характерного для сполуки InP [29], а відпал дозволяє його відновлювати. У результаті експозиції у водні пік фосфору в спектрах Оже-електронів зменшується, а його інтенсивність частково відновлюється в результаті відпалу. Відпал обумовлює дифузію атомів фосфору з об'єму сполуки до поверхні. Утворені при експозиції у водні сполуки фосфору десорбуються і відкривають поверхневий шар напівпровідника, що відновлює сигнал у спектрах, подібно тому, що був до експозиції у водні. Проте, варто зауважити, що прямі докази утворення гідридів фосфору на поверхні і наступної їх десорбції відсутні.

### **3.3 Термічне розкладання та обробка в атомарному водні із газового розряду InP. Водень, що використовувався та особливості його атомізації**

У експериментальній установці для одержання молекулярного водню використовувався найбільш відомий і добре досліджений метод – електроліз води [9]. Він має такі позитивні якості: а) висока чистота одержуваного водню (більш 99%) забезпечується в одну технологічну ступінь; б) простота технологічного процесу, його безперервність, можливість найбільш повної автоматизації, відсутність частин, що рухаються,



в електролітичній комірці; в) загальнодоступна сировина – вода; г) гнучкість процесу і можливість одержання водню безпосередньо під тиском; д) фізичний поділ водню і кисню в ході процесу електролізу. Джерела молекулярного водню, побудовані на основі електролізу, є дуже зручними для систем, що вимагають безперервного і рівномірного підведення водню.

Основними домішками одержуваного газу є пари води і молекулярний кисень. Ці домішки, з одного боку, неминучі у вакуумних системах такого класу, а з іншого боку є необхідними для збільшення і стабілізації виходу атомарного водню. Тому одержуваний водень вимагав не стільки більш повного очищення від них, скільки суворого контролю і управління їх вмістом у газовій суміші.

Для досягнення атомізації молекулярного водню можуть бути використані різноманітні методи [24]. В основі кожного з них лежить певний спосіб передачі енергії молекулі водню, достатньої для її дисоціації. По суті, спосіб, що використовується для передачі енергії обумовлює позитивні якості і недоліки методу. Останнім часом, для високовакуумних систем широко використовується дисоціація молекул водню на нагрітому вольфрамовому дроті. Особливо інтенсивного розвитку цей метод дістав із початком застосування його в системах молекулярне променевої епітаксії [25]. Його ефективність істотно залежить від температури дроту, швидкості надходження і тиску водню в камері [26]. Зрозуміло, що різноманітні конструкції джерел атомарного водню, що використовують термічну дисоціацію, будуть забезпечувати різну інтенсивність потоку Н-атомів до поверхні зразка, величина якої може коливатися від  $10^{15}$  до  $10^{20}$  атомів/(м<sup>2</sup>·с). Як правило, конструкції, що здатні забезпечити найбільш інтенсивний потік атомів водню є нетривіальними з інженерної точки зору, і достатньо дорогими.

Найбільше прийнятним у нашому випадку виявилось використання електричного розряду, що швидко і надійно реалізується в лабораторних умовах. Відомо чотири способи збудження електричного розряду в газах:

постійним електричним полем, змінним електромагнітним полем низької, високої і надвисокої частоти. Перші два способи не отримали переваги, тому що вимагають безпосереднього контакту електродів і газу, у якому відбувається розряд. Це, по-перше, призводить до неминучого забруднення системи речовинами з електродів, а, по-друге, знижує продуктивність виходу радикалів, унаслідок їхньої рекомбінації на поверхні електродів. Високочастотний і надвисокочастотний типи розрядів позбавлені цих недоліків і тому одержали достатньо широке застосування в промисловій і лабораторній техніці [27].

Першопричиною утворення радикалів у високочастотному розряді є взаємодія електронів і частинок газової суміші. Теорія цієї взаємодії досить добре розвинена [27]. Проте, незважаючи на всю логічність теоретичних досліджень існують експериментальні дані, що і дотепер, не одержали єдиного загальноновизнаного пояснення. Одним із таких явищ є вплив парів води на продуктивність одержання атомарного водню в електричному розряді.

Ще в перших роботах з електричним розрядом у водні Вуд помітив, що зволоження системи призводить до підвищення виходу атомів водню [31]. Він припустив, що це пов'язано зі зниженням каталітичної активності стінок реакційної посудини в результаті утворення на них плівки адсорбованого газу. Ця гіпотеза явилася початком цілого напрямку досліджень, присвячених пошуку інгібітору рекомбінації атомарного водню на склі [31]. У результаті, було знайдено декілька особливо ефективних покриттів, серед яких найбільше поширення одержав так званий «драйфілм» – суміш діметилдіхлорсілану і метілтрихлорсілану. Незважаючи на це, процедури зволоження і зневоднювання водню продовжували впливати на вихід атомів водню з розряду. Так, було виявлено, що в розрядній трубці, стінки якої покриті «драйфілмом», зневоднювання водню в уловлювачі, що охолоджується рідким азотом приводило до зменшення виходу атомів водню в 10-30 разів. При цьому було помічено, що зменшення відбувалося поступово, приблизно протягом 2 хвилин. Очевидно, що спостерігається ефект обумовлений процесом

десорбції молекул води зі стінок розрядної трубки і стан системи стає стабільним тільки після загального її зневоднювання.

Інший погляд на роль води в процесі дисоціації молекулярного водню запропонувала дослідна група, керована професором Фінчем [26]. В результаті проведення численних експериментів із розрядом у зневодненому молекулярному водні, у парах води й у газовій суміші молекулярного водню і парів води дослідники дійшли висновку, що молекулярний водень не дисоціює у тліючому безелектродному високочастотному розряді. На противагу цьому, якщо розряд пропускали тільки через пари води, то вихід атомів водню був «достатньо значним». Була також досліджена залежність виходу атомарного водню від співвідношення водню і парів води в суміші. Встановлено, що найбільша концентрація атомів досягалася при рівних кількостях молекул води і водню. Основними механізмами утворення атомів водню Фінч вважав, дисоціацію молекули води на гідроксил OH і H-атом, а також реакцію утвореного гідроксилу з молекулою водню:  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  [26].

Таким чином, вміст в газовій фазі парів води є, з одного боку, неминучим фактом вакуумних систем, а, з іншого, процедура зволоження молекулярного водню, що подається в розрядну трубку, необхідна для підвищення і стабілізації концентрації атомарного водню, який отримується за допомогою розряду.

### 3.4 Дослідження поверхневих шарів зразків

Досліджувалась поверхневі шари зразків після термічної обробки в атмосфері молекулярного водню (при температурі 900К) за допомогою мікроскопів МИМ 8 і МБС 9. На рисунку 3.5 наведено вид поверхні першого зразка до та після обробки в атмосфері молекулярного водню. З наведених рисунків добре видно, що поверхня першого зразка після обробки в молекулярному водні істотних змін не зазнала.

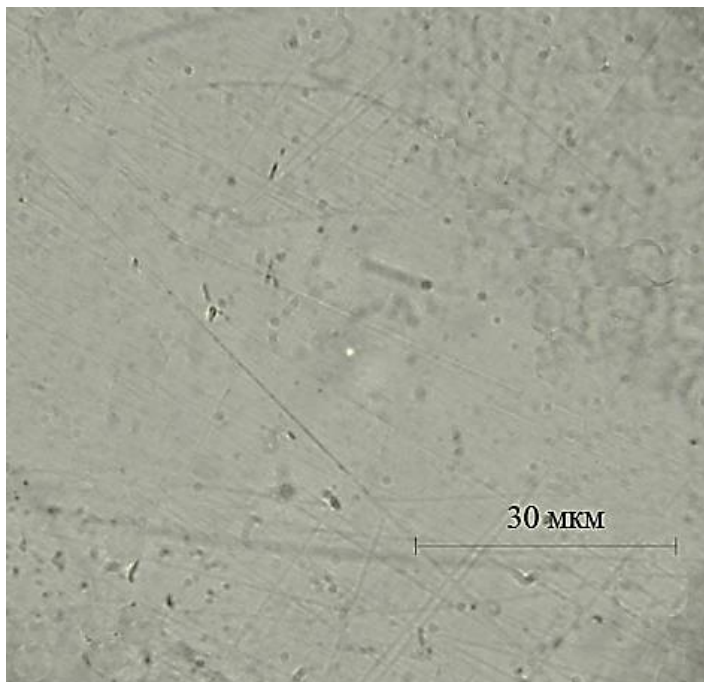
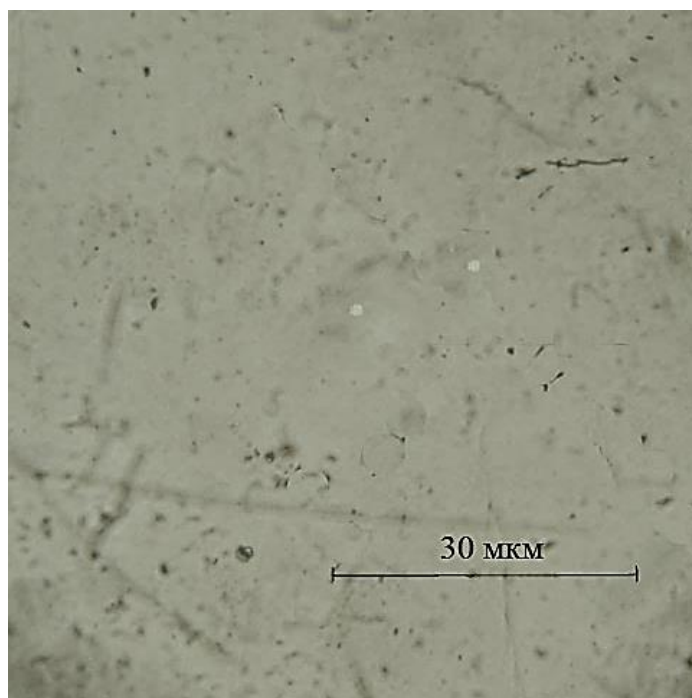
*a**б*

Рисунок 3.5 – Вид поверхні першого зразку після обробки в молекулярному водні при температурі 900К: а –до обробки; б –після обробки

Поверхня другого зразка, який оброблявся в атомарному водні (рисунок 3.6, а, б) істотно змінилась.

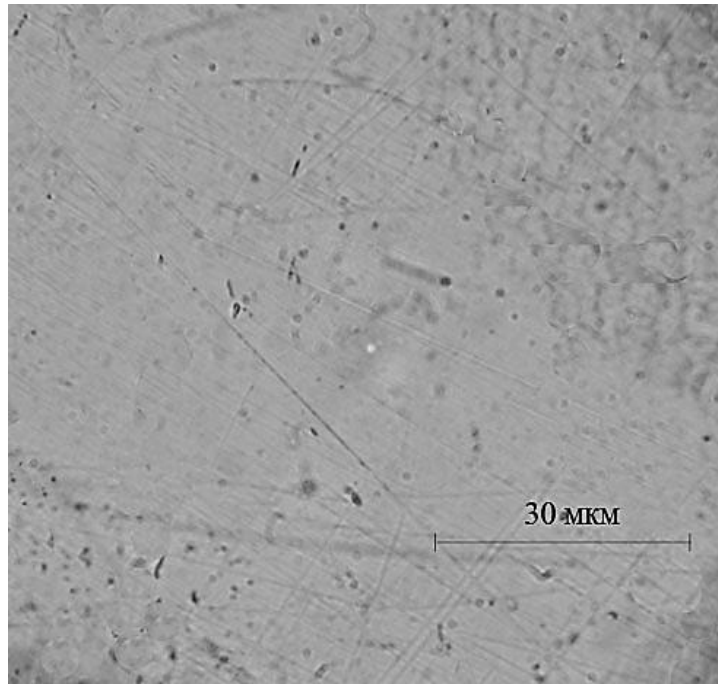
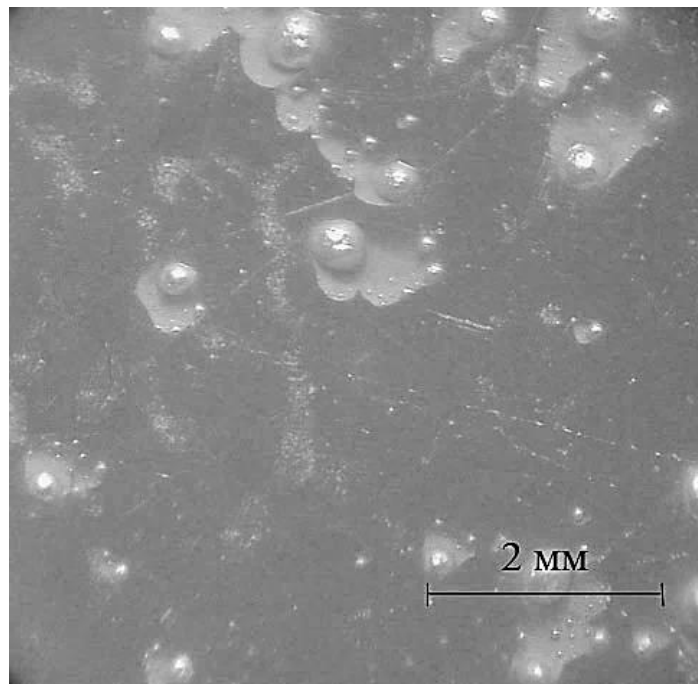
*a**б*

Рисунок 3.6 – Вид поверхні другого зразку після обробки в атомарному водні при температурі 900К: а - до обробки; б –після обробки

Як видно на рисунку 3.6 б, на поверхні утворилися островки сріблясто-білого кольору. Це дає нам змогу припустити, що при взаємодії поверхні зразка з газовою фазою зі збільшеною концентрацією атомарного водню в

наслідок утворення сполук фосфору з воднем та десорбції його молекул на поверхні залишаються молекули індію, які формують краплі індію In (рисунок 3.7).

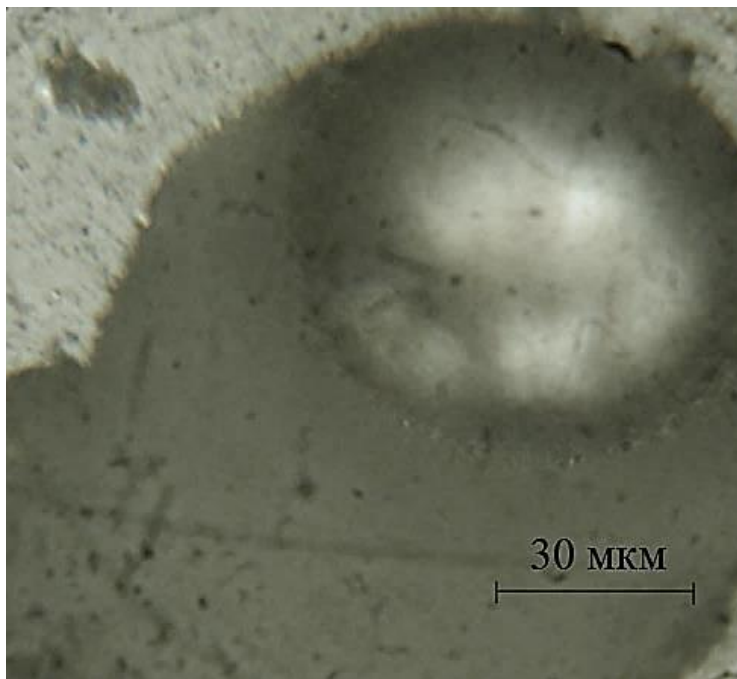


Рисунок 3.7 – Вид краплі індію In на поверхні другого зразку після обробки в атомарному водні при температурі 900К

## ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень можна зробити наступні висновки

1. Проаналізовано особливості фізичних та хімічних властивостей напівпровідника InP. Показано, що поверхні такого типу напівпровідників мають специфічні адсорбційні властивості, які проявляються при взаємодії з радикалами газової фази.

2. Розглянуто теоретичні основи мас-спектрометрії, яка була використана для аналізу взаємодії радикалів газової фази з поверхнею напівпровідників.

3. Розроблена експериментальна установка та методика проведення експериментів. Установка дозволяє проводити дослідження в широкому діапазоні умов експериментів.

4. Доведено, що взаємодія атомарного водню з поверхнею фосфіду індію проходить у дві стадії: адсорбційну та декомпозиційну. Адсорбційна стадія триває при експозиції менше ніж  $10^4$  L. Під час цієї стадії атоми водню утворюють летючі продукти з фосфором. Декомпозиційна стадія починається після доз експозиції більше ніж  $10^4$  L, коли відбувається десорбція летучих гідридів фосфору, а поверхня збагачується індієм.

**ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ**

1. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл – газ. Москва. – Москва: Мир, 1981. – 544 с.
2. Вилков И. В. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. – Москва: Высш. шк., 1987. Т. 1. – 368 с.
3. Пека Г.П., Стріха В.І. Поверхневі та контактні явища унапівпровідниках. – К.: Либідь, 1992. – 235 с.
4. Скіцько І.Ф., Скіцько О.І. Загальна фізика та основи зонної теорії твердих тіл. Навчально-методичний посібник для самостійної роботи з фізики, ч. 2. – К.: ІСЗЗІ НТУУ «КПІ», 2010. – 400 с.
5. Попик Ю.В. Фізика напівпровідників. – Ужгород: ТОВ «ІВА», 2014. – 820 с.
6. Барнард Дж. Современная масс-спектроскопия. – Москва: Мир, 1957. – 416 с.
7. Химсум К., Роузінс А. Полупроводники типа АЗВ5. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. – 324 с.
8. Мокроусов Г. М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. – Томск: Издательство томского университета, 1990. – 230 с.
9. Volkert C. A. Gas-phase radicals and their interactions with surfaces: from clean surfaces to realistic catalysts. / Chemical reviews, 2019. Vol. 119, № 22. P. 12184–12229.
10. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. – Москва: Государственное издательство физико–математической литературы. 1961. – 464 с.
11. Liu A. M. Microstructure and photoluminescence spectra of porous InP / Nanotechnology, 2001. Vol. 12(3), PP. 1–3.



12. Langa S., Carstensen J., Christophersen M., Föll H., Tiginyanu I. M. Observation of crossing pores in anodically etched n-GaAs // *Appl. Phys. Lett.*, 2001. Vol. 78(8), PP. 1074-1076
13. Langa S., Tiginyanu I. M., Carstensen J., Christophersen M., Föll H. Formation of porous layers with different morphologies during anodic etching of n-InP // *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000. Vol. 3(11), PP. 514–516.
14. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхность и границы раздела полупроводников. – Москва: Мир, 1990. 488 с. Ohno T. Control of semiconductor properties through surface organic chemistry. / *Journal of materials chemistry*. 2004. Vol. 14, № 14. С. 2099–2112.
15. Serpone N. Semiconductor photocatalysis: General principles and a case study of TiO<sub>2</sub>. / *Journal of physical chemistry*, 2006. Vol. 110, № 44. P. 22065–22075.
16. Botsula O. V., Prykhodko K. H. Static characteristics of the graded gap and heterojunction diodes containing the cathode static domain / *UWBUSIS'2016 : 8th Intern. Conference Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals, September 5–11, 2016: Conference Paper. Odessa, Ukraine, 2016. P. 163– 166.*
17. 166 – Oral. DOI: 10.1109/UWBUSIS.2016.7724178 Qi Y. Understanding and designing the properties of heterostructured semiconductor photocatalysts. *Accounts of chemical research*. 2013. Vol. 46, № 6. P. 1267–1276.
18. Orton J.W., Lacklison D.E., Baba-ali N. et al. *J. of Electronics Materials*. 1994. Vol. 24. N 4. P. 263-268.
19. Горбенко В. І. Дослідження змін властивостей поверхневих шарів фосфіду індію під дією атомів водню теплових енергій. – Запоріжжя: ЗІДМУ, 2000, 175 с.
20. Schaefer J. A. Hydrogen interaction with semiconductor surfaces. / *Surface Science*. 1986. №178. P. 90 – 100.
21. Proix F., M'hamedi O., Sebenne C. A. Interaction of atomic hydrogen with cleaved InP. The decomposition stage. / *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1988. Vol. 6, №2. P. 199 – 203.

22. Горюнова Н. А. Семейство алмазоподобных полупроводников. – Москва: Знание, 1970. – 48 с.
23. Nakamura S., Mukai T., Senoh M., Iwasa N. Thermal Annealing Effects on p-Type Mg-Doped GaN Films. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. Vol. 31. PP. 139–142.
24. Pearton, S. J., Abernathy C. R., Overberg M. E., Thaler G. T., Norton D. P., Theodoropoulou N., Hebard A. F., Park Y. D., Ren F., Kim J. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. / J. Appl. Phys, 2003. P. 1–13 .
25. Яновський О. С. Білецький Д. А. Взаємодія двокомпонентних напівпровідників з радикалами газової фази. Збірник наукових праць студентів, аспірантів, докторантів і молодих вчених «Молода наука-2023»: у 5 т. / Запорізький національний університет. – Запоріжжя: ЗНУ, 2023. – Т.3. – 399 с.
26. Фреїк Д. М., Горічок І. В., Прокопів В.В. Термодинаміка власних точкових дефектів кадмій телуриду на межі області гомогенності. / Хімія металів і сплавів. 2011. – Т. 12, № 3/4. С. 223–228.
27. Фреїк Д. М., Криськов Ц. А., Горічок І. В., Люба Т. С., Туровська Л. В., Криницький О. С., Матківський О. М., Яремій І. П., Маковишин В. І. Термодинамічні властивості і дефектна підсистема твердих розчинів PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Фізика і хімія твердого тіла. - 2013. - Т. 14, № 3. - С. 572-576. - Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/PhKhTT\\_2013\\_14\\_3\\_22](http://nbuv.gov.ua/UJRN/PhKhTT_2013_14_3_22).
28. Загальна та неорганічна хімія. Практикум : навч.посібник для студ.хіміч.і нехіміч.спец. вузів. / М. С. Слободяник, Н. В. Улько, К. М. Бойко, В. М. Самойленко. – Київ: "Либідь", 2004. – 336с.
29. Луцик, В.И. Физико-химические методы анализа: учебн. пос. /В.И. Луцик, А.Е. Соболев, Ю.В. Чурсанов. 1-е изд. – Тверь: ТГТУ, 2008. – 208 с.
30. Отто М. Современные методы аналитической химии. Москва: Техносфера, 2008. – 543 с.

31. Химсум К., Роузинс А. Полупроводники типа АЗВ5. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. – 324 с.

32. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Москва: Мир, ООО Издательство АСТ, 2003. – 683 с.

33. Торосян В.Ф. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Практическое руководство: учебно-методическое пособие/В.Ф. Торосян. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 195 с.

34. Иванова М.А., Белоглазкина М.Б. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. – Москва: РИОР, 2006. – 315 с.

35. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебн. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова и др. Под ред. Ю.А. Золотова. – Москва: Высш. шк., 2000. – 351 с.