

06.2;11

©1994

ФОТОДЕСОРБЦИЯ И ФОТОАДСОРБЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДОВ

В.П.Гранкин

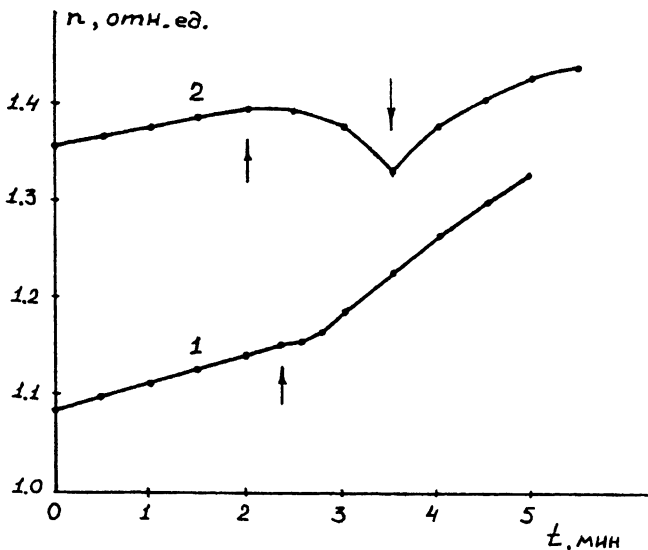
В последнее время эмпирически пришли к выводу о том, что качество пленок, получаемых при эпитаксиальном росте полупроводников, зависит от уровня возбуждения поверхности во время роста. Уменьшение интенсивности возбуждения поверхности во время гетерогенной реакции реагентов можно осуществлять путем последовательного роста монослоя одной компоненты, например Zn или Ga из одного пучка, затем другого — S, As и пр. — из другого пучка. Скорость реакции определяет и уровень электронного возбуждения поверхности вследствие экзотермичности реакций, а также вследствие того, что некоторые адсорбированные атомы в первый момент времени выступают в качестве электронно-возбужденных дефектов. Облучение поверхности светом во время эпитаксиального роста влияет на скорость роста и качество полупроводниковых пленок [1]. Наблюдаемые эффекты объясняются процессами фотоадсорбции или фотодесорбции тех или иных реагентов. Среди механизмов фотодесорбции распространен механизм [2], согласно которому поглощенный частицей квант переводит ее на отталкивательный терм, в результате чего происходит десорбция. Другая трактовка фотодесорбции и фотоадсорбции дается электронной теорией катализа (см. [3] и ссылки там), согласно которой облучение поверхности светом приводит к появлению или исчезновению центров хемосорбции. Влияние неравновесных каналов аккомодации энергии реакции на скорость эпитаксиального роста и качество полупроводников не обсуждается.

На установке, аналогичной описанной в [4], но обладающей устройством для измерения коэффициента рекомбинации γ атомов по методике, представленной в работе [5], исследована реакция рекомбинации атомов водорода на люминофорах ZnS, CdS-Ag; ZnS-Tm в темноте и при воздействии света. Фотовозбуждение осуществлялось ртутной лампой через светофильтры. Спектрально чистый водород получали путем диффузии через нагретый палладий, а атомарный водород с помощью ВЧ разряда или пиролизом на

нагретой нити. Для измерения концентрации атомов Н в реакционном объеме с исследуемым образцом использовался высокочувствительный безынерционный хемилюминесцентный датчик атомов, непосредственно соединенный с реакционным объемом. Люминесценция регистрировалась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-118.

Обнаружено, что освещение поверхности, на которой протекает реакция рекомбинации атомов Н квантами света с энергией меньше ширины запрещенной зоны исследуемых полупроводников, приводит к уменьшению γ . При комнатной температуре ZnS, CdS-Ag γ -атомов Н уменьшался от $9.8 \cdot 10^{-4}$ для необлученного образца до $7 \cdot 10^{-4}$ при освещении поверхности длинноволновым светом. Возбуждение образца во время реакции УФ светом (на восьмой минуте после включения УФ) приводило к росту γ почти в 2 раза (от $6.4 \cdot 10^{-3}$ до $1.2 \cdot 10^{-2}$ при $T = 360$ К). Интенсивность гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) поверхности ZnS, CdS-Ag; ZnS-Tm, возбуждаемой энергией реакции рекомбинации атомов Н, поступающих от импульсного нормированного атомного зонда, зависела от уровня электронного возбуждения образцов светом и увеличивалась пропорционально концентрации электронов на ловушках. Мерой концентрации электронов на ловушках служила величина интенсивности послесвечения образцов. Интенсивность ГХЛ, возбуждаемая атомным зондом, возрастала более чем на два порядка (по сравнению с интенсивностью ГХЛ возбужденных светом кристаллофосфоров) после возбуждения поверхности УФ в течение одной минуты. Это говорит о том, что вероятность электронного возбуждения зона-зона на несколько порядков меньше вероятности возбуждения электрона на ловушке энергий реакции. По мере высвечивания электронов с ловушек после прекращения УФ воздействия γ уменьшался до исходного значения.

Данные результаты свидетельствуют о том, что для возбужденных образцов основным каналом аккомодации энергии реакции является электронный, а не фононный канал, как считается в настоящее время. Вклад электронного канала аккомодации на скорость реакции оказался неожиданно очень высоким. Этим определяется и существенное уменьшение γ при освещении поверхности длинноволновым светом, когда происходит высвечивание электронов с ловушек, запасенных во время реакции. О том, что реакция может приводить к электронному возбуждению и заселять электронные ловушки, свидетельствует ГХЛ и люминесценция люминофоров после выключения атомов в газовой фазе. То есть электронное возбуждение твердого тела во время реакции дополнительно ускоряет реакцию (электронный автокатализ). В случае эпитаксиального роста полупроводни-



Зависимость от времени концентрации атомов водорода в колбе с образцом ZnS, CdS-Ag при включении (стрелки вверх) и выключении (стрелки вниз) фотовозбуждения.

1 — желтый свет, 2 — ультрафиолет. $T = 298$ К.

ков уровень электронного возбуждения поверхности выше, и электронный канал может определять скорость реакции.

Одновременно с измерениями γ производилось измерение концентрации n атомов Н в газовой фазе. Включение возбуждения образца ZnS, CdS-Ag УФ светом приводило к монотонному уменьшению n в течение нескольких минут, а выключение УФ — к росту n . При этом кинетика n была антибатна концентрации электронов на ловушках. Освещение длинноволновым светом, наоборот, приводило к росту n (высвечивание ловушек), а выключение — к уменьшению n . Когда атомы были включены над незаполненной Н и Н₂ поверхностью и еще установилось адсорбционно-десорбционное равновесие, освещение поверхности приводило к изменению скорости роста n в газовой фазе. На рисунке представлены зависимости изменения n при включении освещения поверхности. Освещение длинноволновым светом приводило к увеличению скорости роста n в несколько раз, тогда как воздействие УФ — к уменьшению скорости роста n и даже уменьшению n по величине.

Наблюдаемая фотоадсорбция и фотодесорбция атомов Н связана с изменением скорости реакции рекомбинации атомов водорода за счет обнаруженного явления гигантской электронной гетерогенной аккомодации (ГЭГА) энер-

гии реакции. Освещение УФ светом приводит к увеличению концентрации электронов на ловушках (исследуемые образцы n -типа), являющихся центрами ГЭГА, следствием чего является наблюдаемое в опыте увеличение в несколько раз скорости реакции рекомбинации атомов H на поверхности. Это приводит к уменьшению n — фотоадсорбции. Наоборот, воздействие длинноволновым светом выключает ГЭГА за счет освобождения электронов с ловушек поглощенными квантами (электроны на ловушках были запасены в процессе возбуждения образца атомами до момента включения освещения). Это приводит к увеличению скорости роста n в газовой фазе — фотодесорбции. Для экзотермической адсорбции ГЭГА может позволить непосредственно управлять сечением адсорбции (увеличение или уменьшение его за счет “введения” центров электронной аккомодации теплоты адсорбции или исключением (высвечиванием) этих центров из процесса аккомодации энергии адсорбции).

Из рассмотренного следует, что на возбужденных образцах электронная аккомодация управляет скоростью гетерогенной реакции даже при относительно низком уровне электронного возбуждения (не лазерное воздействие). Следует ожидать, что применение селективного лазерного излучения даст широкие возможности в управлении скоростью нужной реакции на поверхности за счет ГЭГА (заселение или высвечивание ловушек, разных по глубине), а следовательно, стехиометрией и дефектностью полупроводника в процессе эпитаксиального роста. На пути управления электронной подсистемой полупроводника в процессе роста можно ожидать создание уникальных по свойствам полупроводников.

Обнаруженные явления важны также при рассмотрении экзоэлектронной эмиссии, в гетерогенном катализе и адсорбции, адсорбционном разделении изотопов и др.

Список литературы

- [1] *Ohishi M., Saito H., Torihara H.* // J. Cryst. Growth. 1991. V. III. P. 792-796.
- [2] *Molinari E., Cramarosa F., Paniccia F.* // J. Catal. 1965. V. 4. P. 415-418.
- [3] *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М., 1987. 432 с.
- [4] *Гранкин В.П., Гранкина Н.Д., Стыров В.В.* // ЖФХ. 1993. Т. 67. В. 8. С. 1669-1673.
- [5] *Гранкин В.П., Семкина Л.И., Стыров В.В., Тюрин Ю.И.* А.с. 1783405 России. 1992. Б.И. № 47. С. 163.

Приазовский государственный
технический университет
Мариуполь

Поступило в Редакцию
24 марта 1994 г.