

06;11;12

# Моделирование кинетики температурно-программированной десорбции воды с поверхности полупроводников $n$ -GaAs(100) и $n$ -GaP(100)

© Е.Д. Скутин

Омский государственный технический университет,  
644050 Омск, Россия  
e-mail: skutin@omgtu.ru

(Поступило в Редакцию 6 июня 2007 г. В окончательной редакции 15 февраля 2008 г.)

Методом температурно-программированной десорбции (ТПД) воды изучен энергетический спектр адсорбционных центров поверхности полупроводников  $n$ -GaAs(100) и  $n$ -GaP(100). Для анализа спектров ТПД использована модель дискретных адсорбционных центров, особенностью которой является наличие слабосвязанного предсостояния. Полученные значения частотных факторов и энергий активации десорбции хорошо согласуются с частотой электронных переходов и энергетическими уровнями поверхностных электронных состояний арсенида и фосфида галлия. Сделан вывод о лимитировании кинетики десорбции воды медленными электронными процессами на поверхности исследованных полупроводниковых материалов.

PACS: 68.43.Vx, 68.43.-h, 73.20.-r

## Введение

Особенности гетерогенных химических процессов на поверхности различных материалов во многом определяются энергетическими характеристиками активных поверхностных центров. Эти характеристики могут выступать как важный фактор каталитической активности в гетерогенном катализе [1] или, например, влиять на чувствительность и селективность полупроводниковых газовых сенсоров [2]. Одним из наиболее информативных средств изучения энергетического спектра активных центров является метод температурно-программированной десорбции (ТПД), заключающийся в измерении скорости десорбции молекул веществ с поверхности исследуемого материала при повышении его температуры. Этот метод давно известен и в настоящее время широко применяется, например, для анализа продуктов износа и окисления новых типов углеродных авиационных материалов [3], исследования фазовых состояний фуллерена  $C_{60}$  в полимерных композитах [4] или уточнения механизма взаимодействия молекулярного водорода с поверхностью системы  $Si_{1-x}Ge_x$  (001) [5].

С поверхности полупроводниковых материалов десорбция многих веществ часто происходит в несколько стадий, различающихся температурной зависимостью скоростей десорбции и соответствующих различным фазовым состояниям адсорбата на поверхности. Наиболее общий подход к описанию таких многофазных ТПД спектров состоит в построении функции распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции, что обычно интерпретируется как непрерывная энергетическая неоднородность поверхности [6,7]. Однако такие функции не всегда удобны при изучении свойств материалов, поскольку они зачастую являются характеристикой всей системы адсорбент-адсорбат в целом и

могут изменяться при смене адсорбата или степени заполнения поверхности. Более того, обычно применяемое в этом подходе приближение молекулярного поля может приводить к качественно неверным результатам при дискретном энергетическом распределении адсорбционных центров [8], характерном для поверхностей большинства монокристаллических полупроводников  $A^3B^5$  [9]. Следует также отметить, что некоторые фазы процесса адсорбции дополнительно могут осложняться наличием для адсорбированных молекул предсостояния [10–11], игнорирование которого может приводить к значительным ошибкам при определении как энергии активации десорбции, так и частотного фактора [12]. Точность получаемых методом ТПД результатов и их последующая интерпретация, таким образом, в значительной мере зависят от степени адекватности применяемой модели десорбционного процесса.

В настоящей работе проведено исследование энергетического спектра адсорбционных центров поверхности монокристаллических  $n$ -GaAs(100) и  $n$ -GaP(100) путем анализа спектров ТПД воды на основе модели дискретных адсорбционных комплексов, включающих адсорбционное предсостояние.

## Методика и результаты эксперимента

Экспериментальные исследования проводились на образцах монокристаллических автоэпитаксиальных пленок  $n$ -GaAs(100) и механически полированных монокристаллов  $n$ -GaP(100), вырезанных в виде прямоугольных пластин размером  $8 \times 15$  mm толщиной 0.3 mm. После последовательного промывания поверхности образцов в кипящем  $CCl_4$ , ацетоне, этаноле и деионизованной воде образцы подверглись химическому травлению (5 min в 10%-м водном растворе HCl при температуре 22–25°C).

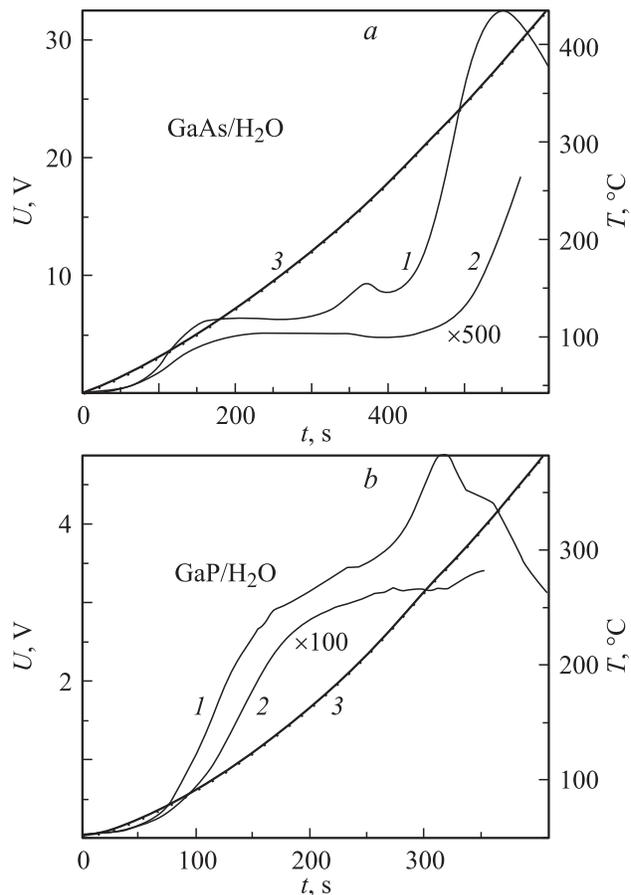
Перед измерением каждого спектра ТПД проводился предварительный вакуумный отжиг образцов в течение 10 min при температуре 400°C и давлении  $10^{-6}$  Pa. Для экспонирования поверхности образцов в адсорбате использовался насыщенный пар воды, дважды дистиллированной и очищенной от газов 3–4-кратным вакуумированием при замораживании жидким азотом.

Спектры ТПД измерялись на статическом масс-спектрометре МИ-1201 (МС) при ионизации продуктов десорбции электронным ударом. Прогреваемая вакуумная система прибора с магниторазрядной откачкой обеспечивала вакуум  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Pa. Калибровка интегральной чувствительности МС при ионизирующем напряжении 110 V и настройке ионно-оптической системы на разрешающую способность 2300 проводилась напуском насыщенного пара воды из калиброванного объема  $0.01 \text{ cm}^3$ . Для проведения измерений исследуемый образец закреплялся с помощью пружинных зажимов на шлифованной поверхности медного нагревателя размером  $8 \times 15 \times 3 \text{ mm}$  и размещался в источнике ионов МС на расстоянии 0.2–0.5 mm от бокового окна ( $6 \times 12 \text{ mm}$ ) ионизационной камеры открытого типа. Удаление исследуемой поверхности от области ионизации в центре камеры составляло при этом 10–12 nm. Программирование температуры образцов осуществлялось линейным повышением во времени питающего напряжения вольфрамовой нити, размещенной в продольном канале нагревателя с диаметром 1.5 mm. Нагрев проводился в квазилинейном режиме со средней скоростью 0.5 K/s, а температура нагревателя с точностью 0.1 K измерялась термопарой хромель-копель.

Максимальный нагрев полупроводниковых образцов был ограничен началом интенсивной десорбции с их поверхности мышьяка или фосфора при температуре 400°C. Превышение этой температуры кроме нежелательного разложения материала образцов могло также приводить к искажению спектров ТПД, связанному с геттерным поглощением газов распыляемыми компонентами полупроводников. Наличие такого поглощения отмечалось, например, по снижению интенсивности основной массовой линии ( $m/e = 28$ ) в фоновом масс-спектре при нагреве образца GaAs до температуры 450°C. Можно также отметить, что десорбция мышьяка с поверхности GaAs при указанной температуре происходила преимущественно в виде молекул  $\text{As}_4$ , поскольку интенсивность массовой линии для ионов  $\text{As}_4^+$  ( $m/e = 300$ ) превышала интенсивность линии для  $\text{As}_2^+$  ( $m/e = 150$ ) более чем на порядок.

Регистрация спектров ТПД проводилась по массовой линии молекулярного иона воды  $\text{H}_2\text{O}^+$  ( $m/e = 18$ ) как наиболее интенсивной среди линий ее характеристического масс-спектра, содержащего дополнительно линии осколочных ионов  $\text{H}^+$  с  $m/e = 1$ ,  $\text{H}_2^+$  –  $m/e = 2$ ,  $\text{O}^+$  –  $m/e = 16$  и  $\text{HO}^+$  –  $m/e = 17$ .

Экспериментальные спектры ТПД воды для арсенида (a) и фосфида (b) галлия показаны на рис. 1, где



**Рис. 1.** Спектры ТПД воды с поверхности GaAs (a) и GaP (b): 1 — при экспозиции в парах воды  $3 \cdot 10^9 \text{ L}$ ; 2 — при экспозиции в парах воды  $5 \cdot 10^6 \text{ L}$ ; 3 — ход температуры.

спектральные кривые  $U(t)$  представляют собой временную зависимость выходного сигнала МС в ходе десорбции. Спектры (1) получены после напуска в отключенный источник ионов МС паров воды и экспонирования в них поверхности образцов при давлении 100 Pa и температуре 25–30°C в течение 1 h, что соответствует экспозиции  $3 \cdot 10^9 \text{ L}$  в единицах Лэнгмюр ( $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$ ). Последующее получасовое вакуумирование до давления  $10^{-4}$  Pa было необходимо для достижения верхней границы рабочего диапазона давлений МС. Спектры (2) получены при экспозиции в парах воды  $5 \cdot 10^6 \text{ L}$  ( $1 \text{ Pa} \cdot 600 \text{ s}$ ), а вакуумирование производилось в течение 4 h до давления  $10^{-6}$  Pa. Кривыми (3) в градусах Цельсия показано изменение температуры образцов в ходе их программированного нагрева.

Как видно из представленных данных, спектральные кривые для обоих полупроводников содержат несколько перекрывающихся фаз десорбции. Температурное положение максимумов всех фаз практически не зависит от величины экспозиции, что указывает на первый порядок кинетики десорбции. Особенностью низкотемпературных фаз на представленных спектрах является плоская вершина пика в виде плато. Подобная форма

пика при моделировании кинетики десорбции на основе общепринятого уравнения Поляни–Вигнера может быть получена только с учетом замедленной откачки [13]. Однако значение постоянной времени откачки, измеренное по скорости снижения давления паров воды при выключении нагрева образцов, не превышало 1.5–2 с. Появление плато на расчетной десорбционной кривой возможно лишь для значений постоянной времени выше 100–120 с, но при этом вопреки экспериментальным данным происходит значительное сглаживание резких пиков. Особенности указанных фаз десорбции следует, таким образом, связывать с усложнением механизма взаимодействия молекул воды с поверхностью GaAs и GaP и учитывать это при моделировании кинетики десорбции.

## Модель десорбционного процесса

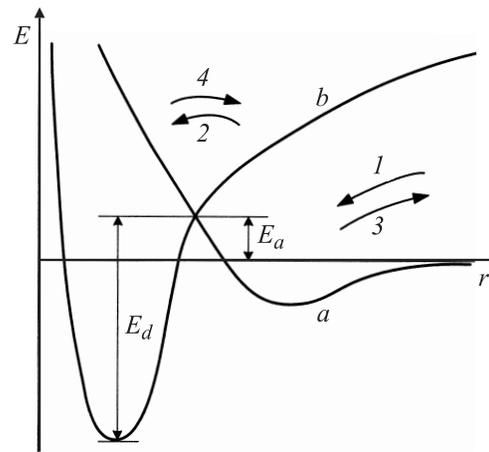
Анализ полученных экспериментальных спектров ТПД проведен на основе модели независимых адсорбционных центров с дискретным энергетическим распределением. Спектры ТПД с ее помощью представляются суммой независимых десорбционных комплексов, каждый из которых связан с определенным типом центров и формирует отдельную фазу десорбции в виде единичного пика. Общая скорость десорбции  $v(t)$  при этом может быть представлена как

$$v(t) = N_m \sum_i d\theta_i/dt, \quad (1)$$

где  $N_m$  — концентрация молекул в монослой;  $\theta_i = N_i/N_m$  — заполнение комплекса;  $N_i$  — поверхностная концентрация адсорбата в  $i$ -м комплексе.

Под независимостью комплексов понимается частный случай, когда нет перераспределения адсорбированных частиц между центрами разных типов. Такое предположение об отсутствии поверхностной диффузии адсорбированных частиц не всегда правомерно, и при достаточно высокой подвижности частиц более реалистичным может оказаться их равновесное распределение между центрами. Однако для модели с дискретным распределением центров пренебрежение поверхностной диффузией в большинстве случаев приводит лишь к неточности при определении их начального заполнения (оно в значительной мере зависит от длительности и температуры предварительного вакуумирования), не влияя на точность остальных более важных энергетических и кинетических характеристик.

Особенностью использованной модели является введение в состав десорбционных комплексов слабосвязанного адсорбционного предсостояния [14–16]. Это вызвано необходимостью моделирования замедленного спада десорбционных кривых, наблюдаемых в ряде фаз в экспериментальных спектрах. Следует отметить, что подобная форма кривых десорбции может быть связана с диффузией частиц из объема материала к поверхности,



**Рис. 2.** Энергетическая диаграмма адсорбированной молекулы при наличии предсостояния:  $a$  — предсостояние;  $b$  — хемосорбированное состояние; 1–4 — возможные переходы адсорбированных частиц.

но такие процессы обычно характерны для высокотемпературной десорбции водорода, имплантированного в металлы [17] или углеродные наноматериалы [18].

На энергетической диаграмме адсорбированной молекулы (рис. 2) потенциальной кривой  $a$  представлено предсостояние, соответствующее „слабой“ форме адсорбции. Переход в „прочное“ состояние хемосорбции, представленное на рис. 2, кривой  $b$ , может сопровождаться диссоциацией молекул на различные частицы, их заряджением и другими превращениями. Пренебрежение адсорбцией из газовой фазы (переход 1) и учет возможных потоков адсорбированных частиц между предсостоянием и хемосорбированным состоянием приводят к следующему кинетическому уравнению для скорости изменения концентрации адсорбированных молекул в предсостоянии отдельного комплекса [19]:

$$dN'/dt = -K_2(1 - \theta)^\beta N' - K_3N' + K_4\theta^\beta N_m, \quad (2)$$

где  $N'$  — концентрация молекул в предсостоянии;  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  — константы скоростей для потоков частиц из предсостояния в хемосорбированное состояние, из предсостояния в газовую фазу и из хемосорбированного состояния в предсостояние, соответственно номерам переходов на рис. 2;  $\beta$  — порядок кинетики десорбции (для неассоциативной десорбции  $\beta = 1$  и для ассоциативной  $\beta = 2$ ). Константы скоростей для каждого из потоков имеют вид

$$K = A \exp(-E/kT),$$

где  $A$  и  $E$  — соответствующие частотный фактор и энергия активации, а  $kT$  — фактор Больцмана.

Если скорость изменения числа молекул в предсостоянии  $dN'/dt$  мала и между предсостоянием и хемосорбированным состоянием существует квазиравновесие, то применимо приближение квазистационарности, позволяющее исключить неизвестную концентрацию молекул в

предстоянии  $N'$ . В этом случае скорость десорбции  $v(t) = K_3 N'$  определяется уравнением

$$d\theta/dt = -K_4 \theta^\beta / [1 + (1 - \theta)^\beta K_2 / K_3]. \quad (3)$$

При  $K_2 \ll K_3$  уравнение (3) переходит в уравнение Поляни-Вигнера:

$$d\theta/dt = -A\theta^\beta \exp(-E_d/kT), \quad (4)$$

и кинетика десорбции определяется скоростью выхода частиц из хемосорбированного состояния (переход 4) через потенциальный барьер  $E_4 = E_d$ , являющийся энергией активации десорбции. При достаточно большом значении  $K_2$  на кинетике десорбции могут отразиться обратные переходы молекул из предстояния в хемосорбированное состояние (переход 2), а скорость десорбции дополнительно будет зависеть от соотношения  $A_a = A_2/A_3$  и разности потенциальных барьеров  $E_a = E_2 - E_3$ , согласно уравнению

$$d\theta/dt = -A\theta^\beta \exp(-E_d/kT) / [1 + (1 - \theta)^\beta \times A_a \exp(-E_a/kT)]. \quad (5)$$

Следует отметить, что разность  $E_a$  совпадает по величине с энергией активации адсорбции. Переход 2 от „слабой“ формы адсорбции к прочному состоянию химической адсорбции может оказаться активированным ( $E_a > 0$ ) или неактивированным ( $E_a < 0$ ), что определяется взаимным положением потенциальных кривых  $a$  и  $b$  относительно вертикальной оси на рис. 2.

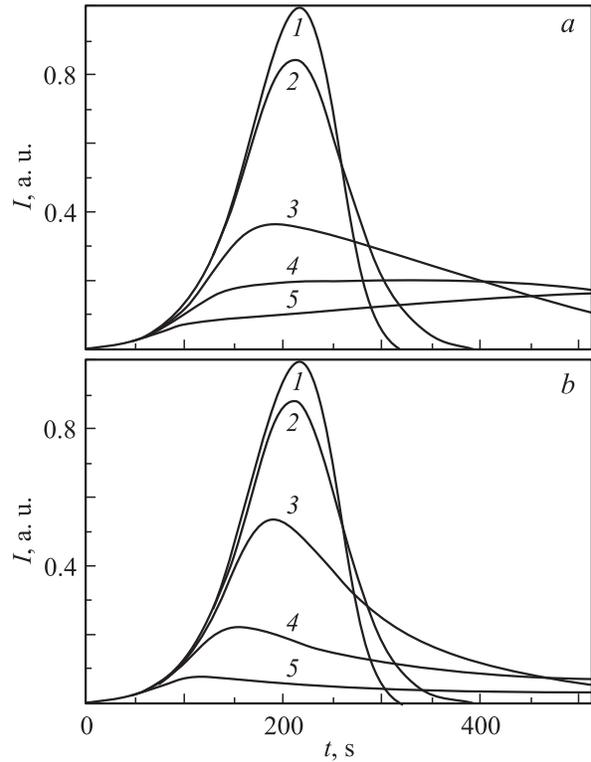
Возможные трансформации формы пика ТПД при изменении параметров предстояния десорбционного комплекса показаны на рис. 3. Эти данные в определенной мере дополняют результаты ранее опубликованных работ [20,21]. Как видно из рис. 3,  $a$ , при снижении потенциального барьера  $E_a$  происходит расширение пика десорбции с образованием плато. Качественно такое замедление десорбции можно объяснить увеличением числа обратных переходов из предстояния в хемосорбированное состояние (переход 2, рис. 2). Рост соотношения частотных факторов  $A_a$  ускоряет десорбцию, смещая максимум пика в область низких температур и удлиняя спадающую ветвь кривой адсорбции (рис. 3,  $b$ ).

В рамках рассмотренной модели десорбционного процесса построение расчетных спектров ТПД, моделирующих экспериментальные данные, проведено на основе уравнения (1) для суммарной скорости десорбции с учетом того, что в режиме быстрой откачки величина сигнала МС пропорциональна скорости десорбции:

$$U = z v(t), \quad (6)$$

где  $z$  — калибровочный коэффициент чувствительности.

При этом для каждого из парциальных десорбционных комплексов производилось численное интегрирование уравнений вида (5) методом Рунге-Кутты 4-го порядка.



**Рис. 3.** Влияние на форму пика ТПД величин энергии активации адсорбции  $E_a$  ( $a$ ) и соотношения частотных факторов  $A_a$  ( $b$ ) при  $\beta = 1$ ,  $E_d = 0.73$  eV,  $A = 10^6$  s $^{-1}$  и скорости нагрева 0.5 K/s.  $a$  — значения  $E_a$  (eV): 1 — 0.7, 2 — 0.6, 3 — 0.5, 4 — 0.4, 5 — 0.3, при  $A_a = 10^6$  s $^{-1}$ ;  $b$  — значения  $A_a$  (s $^{-1}$ ): 1 —  $10^6$ , 2 —  $10^7$ , 3 —  $10^8$ , 4 —  $10^9$ , 5 —  $10^{10}$ , при  $E_a = 0.7$  eV.

Параметры комплексов получены оптимизацией по алгоритму симплекс-метода Нелдера-Мида [22] следующего среднестепенного функционала:

$$F(\mathbf{P}) = \sum_k [U_k - U(\mathbf{P}, t_k, T_k)]^{2m}, \quad (7)$$

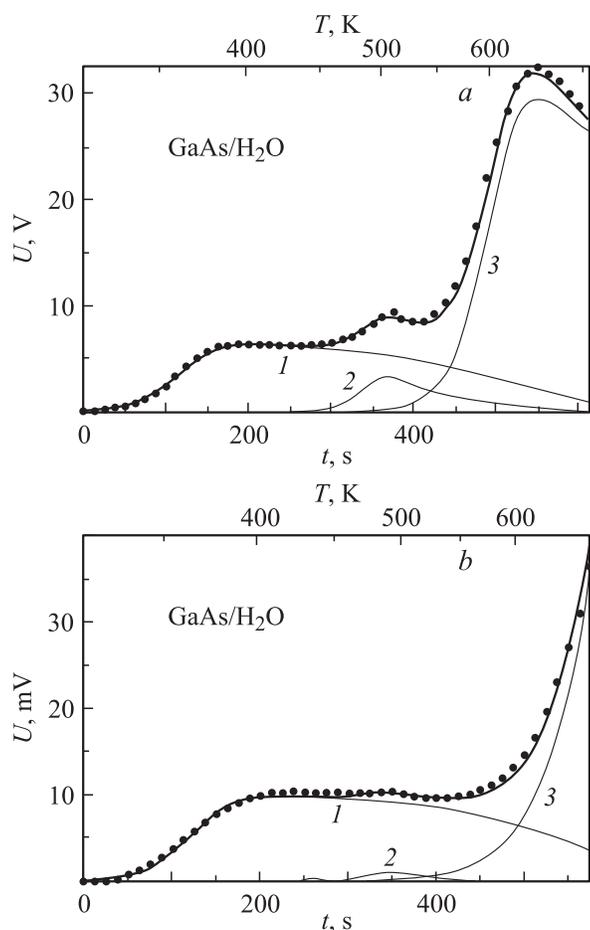
где  $\mathbf{P}$  — матрица из векторов параметров  $i$ -х комплексов вида  $\mathbf{P}_i = \{\beta_i, E_{di}, A_i, E_{ai}, A_{ai}, \theta_{0i}\}$ ;  $U_k$  — значения экспериментального ТПД-спектра в  $k$ -е моменты времени  $t_k$ ;  $U(\mathbf{P}, t_k, T_k)$  — значения расчетного спектра в моменты  $t_k$  при соответствующей температуре  $T_k$ ,  $m$  — степень функционала, которая повышалась в ходе оптимизации для улучшения сходимости метода.

Расчеты выполнены на персональном компьютере с использованием авторской программы на алгоритмическом языке „Visual Basic 6.0“. Для повышения качества оптимизации работа с программой проводилась в интерактивном режиме с многократным изменением начальных условий и числа оптимизируемых параметров. Величина относительной погрешности полученных при этом значений параметров соответствовала точности экспериментальных измерений и не превышала 1%. Такой уровень погрешности исходно задавался как критерий остановки процедуры оптимизации при

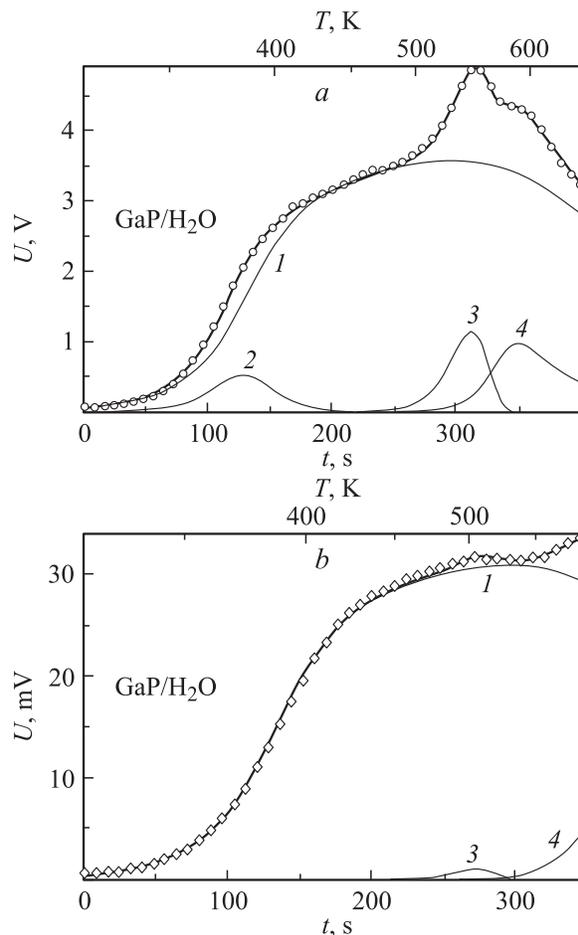
уменьшении величины функционала  $F$  в „худшей“ из вершин симплекса до значения, равного сумме величин  $(0.01U_k)^{2m}$ . Поскольку в большинстве случаев оптимизация завершилась путем сжатия симплекса вокруг оптимальной точки, где значение функционала  $F$  меньше, чем в любой из вершин, то указанная выше верхняя граница погрешности была гарантирована даже для наименее точных параметров. Необходимо отметить, что такая оценка не учитывает возможной функциональной связи параметров десорбционных комплексов, наличие которой способно в ряде случаев приводить к росту их погрешности.

## Обсуждение результатов

Полученные для GaAs и GaP расчетные кривые спектров ТПД линиями показаны на рис. 4, 5, где точками также представлены соответствующие им экспериментальные значения. Вклады парциальных десорбционных комплексов в расчетный спектр помечены цифрами, а оптимальные значения кинетических параметров для



**Рис. 4.** Расчетные и экспериментальные спектры ТПД  $H_2O$ , а также парциальные десорбционные комплексы 1–3 на поверхности  $n$ -GaAs (100): *a* — при экспозиции в парах воды  $3 \cdot 10^9$  L; *b* — при экспозиции в парах воды  $5 \cdot 10^6$  L.



**Рис. 5.** Расчетные и экспериментальные спектры ТПД  $H_2O$ , а также парциальные десорбционные комплексы 1–4 на поверхности  $n$ -GaP (100): *a* — при экспозиции в парах воды  $3 \cdot 10^9$  L; *b* — при экспозиции в парах воды  $5 \cdot 10^6$  L.

соответствующих комплексов приведены в таблице. Порядок кинетики десорбции  $\beta$  для всех комплексов был принят за единицу, поскольку в экспериментальных спектрах отсутствует высокотемпературное смещение пиков при уменьшении начального заполнения  $\theta_0$ . Использовать для определения порядка десорбции форму пика в данном случае не позволило значительное перекрывание фаз адсорбции.

Как видно из представленных данных, одинаковыми комплексами за счет изменения одной только величины начального заполнения  $\theta_0$  удастся достаточно хорошо описывать спектры ТПД для GaAs, различающиеся экспозицией почти на три порядка. В случае GaP это удастся сделать только с помощью добавки (комплекс 2), которая моделирует низкотемпературную фазу десорбции воды, оставшуюся на поверхности после предварительного вакуумирования при большой величине экспозиции. Необходимо заметить, что полученные значения  $\theta_0$  следует рассматривать только как относительные оценки начального заполнения комплексов, поскольку в данной разновидности метода ТПД (с постоянной откачкой)

Параметры десорбционных комплексов для  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности  $n = \text{GaAs}$  (100) и  $n = \text{GaP}$  (100)

$i$	$A, \text{s}^{-1}$	$E_d, \text{eV}$	$A_a$	$E_a, \text{eV}$	$\Theta_0, N_m$	
					$a$	$b$
$n = \text{GaAs}$ (100)						
1	$2.3 \cdot 10^7$	0.73	$2.3 \cdot 10^7$	0.49	$8.7 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
2	$10^{13}$	1.47	$10^{13}$	1.32	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$
3	$1.1 \cdot 10^8$	1.25	$1.1 \cdot 10^8$	0.84	$2.8 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$
$n = \text{GaP}$ (100)						
1	$1.2 \cdot 10^6$	0.66	$1.2 \cdot 10^6$	0.39	$6.3 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$
2	$10^{13}$	1.09	$10^{13}$	0.99	$1.8 \cdot 10^{-3}$	—
3	$10^{13}$	1.55	—	—	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$
4	$10^{13}$	1.69	$10^{13}$	1.47	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$

Примечание:  $i$  — номер комплекса; начальное заполнение  $\theta_0$  приведено в долях монослоя  $N_m$  с числом атомов  $6.26 \cdot 10^{14}$  и  $6.73 \cdot 10^{14} \text{ cm}^2$  для поверхности  $\text{GaAs}$  (100) и  $\text{GaP}$  (100) соответственно; вариантам  $a$  и  $b$  соответствуют экспозиции в парах воды  $3 \cdot 10^9$  и  $5 \cdot 10^6 \text{ L}$ .

абсолютные значения  $\theta_0$  могут иметь существенные систематические погрешности.

Из теории абсолютных скоростей реакций [23] следует, что в большинстве случаев частотные факторы должны быть величинами порядка  $\sim kT/h$  ( $k$  и  $h$  — постоянные Больцмана и Планка) и иметь значение  $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Но из-за особенностей строения поверхностных активированных комплексов это правило может нарушаться. Частотные факторы могут, например, возрасти до  $10^{19} \text{ s}^{-1}$  [24] из-за больших моментов инерции молекул  $n$ -алканов при их десорбции с поверхности  $\text{MgO}$  (100) или значительно уменьшаться из-за участия термически возбужденных носителей заряда в реакциях галогенов с поверхностью  $\text{Si}$  (100) [25].

Полученные в настоящей работе величины частотных факторов, как видно в таблице могут быть разбиты на две группы: со значениями  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  для обычной и  $A \sim 10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$  для замедленной десорбции. Одной из возможных причин замедленности десорбции воды в некоторых фазах является замедленность электронных процессов на поверхности арсенида и фосфида галлия. Рассмотрим это более детально.

Исследования электронных свойств „реальной“ поверхности бинарных полупроводников  $A^3B^5$  показывают [26,17], что в запрещенной зоне  $n$ - $\text{GaAs}$  и  $n$ - $\text{GaP}$  располагаются акцепторные поверхностные электронные состояния (ПЭС), связанные с собственными структурными дефектами и имеющие энергетические уровни  $E_t$ , лежащие соответственно на 0.72 и 0.64 eV ниже дна зоны проводимости  $E_c$  (рис. 6). Оксидные слои, адсорбированные молекулы и другие вариации состава и структуры поверхности приводят лишь к искажению исходного спектра ПЭС, обусловленного преобладающим типом структурных дефектов. Полученные в настоящей работе значения энергии активации  $E_d$  для первых десорбционных комплексов воды на  $\text{GaAs}$  и  $\text{GaP}$  практически совпадают с энергетическими уровнями ПЭС этих полупроводников относительно  $E_c$ . Величина  $E_d$  для второго

десорбционного комплекса на  $\text{GaAs}$  близка к ширине его запрещенной зоны ( $E_g = E_c - E_v = 1.43 \text{ eV}$  при 300 К). Третий и четвертый комплексы на  $\text{GaP}$  имеют значения энергии активации, очень близкие к энергетическому зазору между уровнем ПЭС и потолком валентной зоны  $E_d \approx E_t - E_v = 1.6 \text{ eV}$  ( $E_g = 2.24 \text{ eV}$  при 300 К).

В рамках рассмотренной модели совпадение значений энергии активации десорбции с положением уровней ПЭС означает, что переход частиц из заряженного „прочного“ хемосорбированного состояния в нейтральное „слабое“ предсостояние может быть связан с эмиссией (захватом) электроном или дырок поверхности [28]. Кинетика десорбции при этом оказывается лимитированной медленными поверхностными электронными процессами. В данном случае, даже формально, кинетическое уравнение процесса десорбции (3) содержит абсолютное значение константы скорости только одной его стадии  $K_4$ , которая и должна являться лимитирующей. Следует заметить, что само понятие лимитирующей стадии применимо лишь в том диапазоне условий, в котором можно использовать метод квазистационарных концентраций [23].

Для дальнейшего анализа электронных процессов как лимитирующей стадии десорбции необходимо рассмотреть кинетику процесса перезарядки ПЭС в полупроводниках. В соответствии со статистикой Шокли–Рида скорость изменения степени заполнения поверхностного

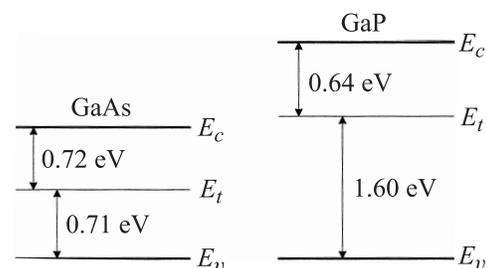


Рис. 6. Схема энергетических уровней ПЭС  $\text{GaAs}$  и  $\text{GaP}$ .

электронного центра при его обмене только с зоной проводимости определяется разностью интенсивностей захвата и эмиссии электронов [29]:

$$df/dt = V_T S_n (1 - f) n_s - V_T S_n f n_1,$$

где  $f = n_t/N_t$  — степень заполнения центров;  $n_t$  — концентрация электронов на центрах,  $\text{cm}^{-2}$ ,  $N_t$  — концентрация центров,  $\text{cm}^{-2}$ ,  $V_T = (3kT/m_e)^{1/2}$  — тепловая скорость свободного электрона;  $m_e$  — масса свободного электрона,  $q$  — заряд электрона;  $S_n$  — сечение захвата электрона на центр;  $n_s = n \exp(qV_s/kT)$  — концентрация электронов вблизи поверхности;  $V_s$  — поверхностный потенциал;  $n$  — объемная концентрация электронов;  $n_1 = N_c \exp[-(E_c - E_t)/kT]$  — фактор Шокли–Рида;  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости,  $\text{cm}^{-3}$ .

Благодаря большой плотности акцепторных ПЭС приповерхностные области  $n$ -GaAs и  $n$ -GaP сильно истощены основными носителями [9]. Если при десорбции происходит нейтрализация молекул, то для их перевода из хемосорбированного состояния в предсостояние необходима эмиссия электронов с уровней ПЭС. Сравнение эмиссионной части уравнения (8) с уравнением Поляни–Вигнера (4) показывает, что роль энергии активации при такой десорбции будет играть электронный энергетический барьер  $E_c - E_t$ , а роль частотного фактора — фактор электронной эмиссии  $V_T S_n N_c$ . Оценка величины этого фактора, например для GaAs, показывает, что при тепловой скорости носителей  $V_T \sim 10^7$  cm/s, плотности состояний  $N_c \sim 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  и сечениях захвата  $S_n \sim 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ , сравнимых для нейтральных центров с поперечным сечением атома, ориентировочное значение эмиссионного фактора должно быть порядка  $10^8$   $\text{s}^{-1}$ . Это значение хорошо согласуется с полученными в настоящей работе величинами частотных факторов для замедленной десорбции.

Десорбция может оказаться лимитированной также и процессами захвата электронов на ПЭС. В этом случае ее кинетика будет определяться фактором электронного захвата  $n_s V_T S_n$ . Поверхностная концентрация электронов  $n_s$  зависит от положения уровня Ферми на поверхности, а ее температурная зависимость определяется величиной поверхностного потенциального барьера  $V_s$  и шириной запрещенной зоны  $E_g$ , способных при определенных условиях играть роль активационных барьеров десорбции.

Параметры предсостояния  $E_a$  в настоящей работе использованы как подгоночные, и их значения были оптимизированы при условии равенства частотных факторов  $A_a$  и  $A$  для каждого из десорбционных комплексов. Следует при этом отметить, что за счет известного эффекта „компенсации“ [28] десорбционная модель допускает в пределах погрешности оптимизации довольно широкий интервал для варьирования связанных пар значений параметров  $E_a$  и  $A_a$  и при сохранении величины соответствующей константы скорости в области

максимума пика десорбции. Это позволяет при построении более детальной картины механизма поверхностных процессов уточнить полученные для предсостояния значения энергетических уровней и частотных факторов, например, с помощью квантово-химического расчета поверхности потенциальной энергии для миграции адсорбированных частиц [30].

Установление истинного механизма поверхностных процессов, как и окончательное решение вопроса о природе электронных состояний и активных центров поверхности полупроводников  $A^3B^5$ , в настоящее время затруднено недостаточностью имеющихся литературных сведений. Происхождение энергетических уровней ПЭС в современных исследованиях связывается либо с насыщенными связями поверхностных атомов [31], либо с вакансиями на поверхности [32], либо с антиструктурными дефектами [33]. Несмотря на значительный объем накопленных экспериментальных данных нет единой точки зрения на механизм явлений, сопровождающих адсорбцию различных молекул на поверхности полупроводников  $A^3B^5$ . Трудности при интерпретации результатов адсорбционных исследований также могут возникать из-за перестройки структуры поверхности под воздействием атомарного кислорода [34], многомаршрутности поверхностных химических реакций [30] или, как в данном случае, тесной взаимосвязи с электронными процессами на поверхности.

## Заключение

Таким образом, исследование энергетической структуры адсорбционных центров поверхности монокристаллических  $n$ -GaAs (100) и  $n$ -GaP (100) методом ТПД выявило дискретный характер энергетического спектра центров адсорбции. В рамках модели дискретных адсорбционных комплексов с предсостоянием для кинетики десорбции  $\text{H}_2\text{O}$  показана лимитирующая роль стадий электронного обмена между ПЭС и разрешенными зонами полупроводников. Полученные результаты можно рассматривать как дополнение к имеющимся экспериментальным подтверждениям электронной теории хемосорбции Ф.Ф. Волькенштейна [28].

Следует также отметить, что существует ряд прикладных задач, где взаимосвязь адсорбционных явлений с медленными электронными процессами на поверхности представляют самостоятельный интерес. На этом, например, основана работа кондуктометрических газовых сенсоров, кинетика отклика которых определяется реакцией ПЭС на адсорбцию молекул анализируемых газов.

## Список литературы

- [1] Larsen J.H., Chorkendorff I. // Surf. Sci. Rep. 1999. Vol. 35. N 5–8. P. 163–222.
- [2] Скутин Е.Д., Буданова Е.М., Лецинский С.С. // Журн. аналит. хим. 2004. Т. 59. № 12. С. 1259–1263.

- [3] *Francois M., Joly J.P., Kapsa P., Jacquemard P.* // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 124–131.
- [4] *Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Маричева Т.А.* и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 12. С. 2239–2245.
- [5] *Li Q., Tok E.S., Zhang J., Kang H.C.* // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. N 4. P. 044706 (15).
- [6] *Шкилев В.П.* // Журн. физ. хим. 1999. Т. 73. № 8. С. 1437–1442.
- [7] *Koch K., Hunger B., Klepel O., Heuchel M.* // J. Catalysis. 1997. Vol. 172. N 1. P. 187–193.
- [8] *Tovbin Yu.K., Votyakov E.V.* // Langmuir. 1999. Vol. 15. N 18. P. 6070–6082.
- [9] *Viswanatha R., Sapra S., Saha-Dasgupta T., Sarma D.D.* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. N 4. P. 045333 (10).
- [10] *Ehrlich G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1956. Vol. 1. N 1–1. P. 3–13.
- [11] *Barth J.V.* // Surf. Sci. Rep. 2000. Vol. 40. N 3–5. P. 75–149.
- [12] *Alnot M., Cassuto A.* // Surf. Sci. 1981. Vol. 112. N 3. P. 325–342.
- [13] *Агеев В.Н.* // Поверхность. 1984. № 3. С. 5–26.
- [14] *Kisliuk P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1975. Vol. 4. N 1–2. P. 95–101.
- [15] *Kisliuk P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1958. Vol. 5. N 1–2. P. 78–84.
- [16] *Wang J., Burghaus U.* // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. N 18. P. 184716 (12).
- [17] *Wilson K.L., Baskes M.I.* // J. Nucl. Mater. 1978. Vol. 76–77. P. 291–297.
- [18] *Zhao X., Outlaw R.A., Wang J.J.* et al. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. N 19. P. 194704 (6).
- [19] *Schönhammer K.* // Surf. Sci. 1979. Vol. 83. N 2. P. L633–L636.
- [20] *King D.A.* // Surf. Sci. 1977. Vol. 64. N 1. P. 43–51.
- [21] *Cassuto A., King D.A.* // Surf. Sci. 1981. Vol. 102. N 2–3. P. 388–404.
- [22] *Банди Б.* Методы оптимизации. Вводный курс. М.: Радио и связь, 1988. 128 с.
- [23] *Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984. 463 с.
- [24] *Tait S.L., Dohnálek Z., Campbell C.T., Kay B.D.* // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122. N 16. P. 164708 (13).
- [25] *Trenhaile B.R., Antonov V.N., Xu G.J., Nakayama K.S., Weaver J.H.* // Surf. Sci. 2005. Vol. 583. N 1. P. L135–L141.
- [26] *Spicer W.E., Lindau I., Skeath P., Su C.Y., Chye P.* // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 44. N 6. P. 420–423.
- [27] *Chiaradia P., Fanfoni M., Nataletti P.* et al. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 8. P. 5128–5131.
- [28] *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
- [29] *Ржанов А.В.* Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. 482 с.
- [30] *Лебедев М.В.* // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 1. С. 152–158.
- [31] *Ebert Ph., Engels B., Richard P.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 14. P. 2997–3000.
- [32] *Semmler U., Simon M., Ebert Ph., Urban K.* // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. N 1. P. 445–451.
- [33] *Ebert Ph., Quadbeck P., Urban K.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. N 18. P. 2877–2879.
- [34] *Sexton J.Z., Yi S.I., Hale M.* et al. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119. N 17. P. 9191–9198.