АДСОРБЦИЯ АММИАКА НА ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ GaAs-ZnSe

Юрьева А.В., Кировская И.А.
Омский государственный технический университет, Омск, Россия

Для контроля за состоянием окружающей среды и газового анализа перспективно использование сенсоров-датчиков на основе полупроводниковых материалов, генерирующих аналитический сигнал, интенсивность которого зависит от концентрации определяемого вещества в объекте. При этом важно иметь сведения о состоянии поверхности таких материалов и ее изменении вследствие взаимодействия с различными газами.

В данной работе рассмотрены результаты исследований взаимодействия аммиака с поверхностью твердых растворов (наряду с исходными бинарными компонентами) системы GaAs-ZnSe. Эта система образована изоэлектронными аналогами и относится к твердым растворам гетеровалентного замещения [1]. Ранее были изучены ее взаимодействия с такими газами как кислород, водород, пары воды [2], поэтому целесообразным представлялось расширить их арсенал, включить в него – аммиак типичный донор электронов и важнейший компонент окружающей среды.

Твердые растворы GaAs-ZnSe с соотношением компонентов 3:1, 1:1, 1:3 получали методом изотермической диффузии тщательно перемешанных компонентов в эвакуированных до 0,1 Па ампулах из оптического кварца при 1473 К. Аммиак получали разложением сульфата аммония свежеприготовленным оксидом кальция с последующей очисткой. Адсорбцию изучали в вакуумной установке [3] в интервале температур 293 – 623 К с привлечением метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре "Рубин" с рабочей частотой 9,4 ГГц. Образцы перед адсорбцией подвергали стандартной тренировке при 653 К в вакууме 0,00013 Па в течение 20 часов. Термодесорбцию адсорбированного на стандартно оттренированных образцах аммиака проводили в линейном режиме нагрева на установке, содержащей проточную и статическую части. Анализ продуктов термодесорбции осуществляли масс-спектрометрическим и хроматографическим методами.

Проведенные исследования показали: величина адсорбции аммиака уменьшается в ряду: GaAs>0,5GaAs-0,5ZnSe>0,75GaAs-0,25ZnSe>ZnSe> 0,25GaAs-0,75ZnSe. Зависимости величины адсорбции от температуры в интервале 293-623 К имеют вид нисходящих кривых, указывая на обратимость процесса. Однако несовпадение кривых при проведении его в прямом и обратном направлении говорит о некотором вкладе необратимой химической адсорбции. Об этом же свидетельствуют и величины теплот адсорбции, составляющие в рассмотренном интервале температур и заполнений от 13 до 42 кдж/моль, что соответствует химической природе процесса в системах "газ–полупроводник ряда германия" [2].

По величинам теплот адсорбции можно оценить прочность адсорбционного взаимодействия: она меняется плавно, уменьшаясь от арсенида галлия к селениду цинка:GaAs>0,75GaAs-0,25ZnSe>0,5GaAs-0,5ZnSe>0,25GaAs-0,75ZnSe>ZnSe.

С увеличением степени заполнения поверхности происходит падение теплот адсорбции, то есть центры адсорбции по отношению к данному газу энергетически неоднородны.

Об этом же свидетельствуют и данные термодесорбционных измерений: на хроматограммах образцов присутствуют три пика: один при температуре 303 К, другие два, более слабо разрешенные, в интервале 353 – 393 К. Эти пики соответствуют трем формам адсорбированного аммиака, отличающимся энергией активации десорбции.

В масс-спектрах продуктов термодесорбции также проявляется не менее трех форм адсорбированного на данных образцах аммиака. При этом обращает на себя внимание некоторое различие в поведении поверхностей компонентов системы GaAs-ZnSe. Так, в масс-спектре арсенида галлия присутствует масса 17, которую можно отнести к адсорбированному аммиаку, и в небольших количествах масса 18, обусловленная примесью воды в газообразном аммиаке. В масс-спектре селенида цинка и твердого раствора 0,25GaAs-0,75ZnSe кроме масс 17 и 18 наблюдается проявление массы 28 (оксид углерода + азот). Ее присутствие логично связать с частичным разложением аммиака (в контрольном опыте без предварительной адсорбции аммиака эта масса не проявляется). Причем на твердом растворе 0,25GaAs-0,75ZnSe разложение начинается при более низких температурах, чем на селениде цинка и максимумы выделения массы 28 примерно совпадают по температурам с максимумами массы 17. Такое различное поведение поверхности образцов обусловлено их различной химической природой, а для твердых растворов – значительной неупорядоченностью структуры. Интенсивность и, соответственно, площадь пиков термодесорбции аммиака, особенно при температурах близких к комнатным, на арсениде галлия больше, чем на селениде цинка и твердых растворах. Это согласуется с результатами прямых адсорбционных измерений.

На частичное разложение аммиака указывают порядок и энергия активации десорбции: при низких температурах термодесорбция подчиняется уравнению первого порядка, энергия активации составляет 12 – 21 кДж/моль; при высоких – уравнению второго порядка (энергия активации 63 – 67кДж/моль). При низких температурах, скорее всего, происходит взаимодействие аммиака с остаточной адсорбированной водой и группами ОН, при высоких – с координационно-ненасыщенными атомами поверхности.

Эти соображения подтверждают результаты исследования акцепторных характеристик поверхности твердых растворов данной системы методом электронного парамагнитного резонанса. Спектры ЭПР на термовакуумированных образцах представляют собой симметричные синглеты с g-фактором, равным 2,00 и шириной 6,5 Эрстед. Форма сигнала близка к лоренцевой. Эти особенности сигнала позволяют предположить, что ответственными за него

выступают так называемые F-центры. Такими центрами на алмазоподобных полупроводниках являются электроны, локализованные на вакансиях атомов металлоида [4]. Концентрация последних возрастает при термовакуумировании образцов за счет испарения поверхностных атомов мышьяка и селена, а также за счет удаления примесей, «гасивших» F-центры. После адсорбции аммиака форма сигнала сохраняется, а интенсивность возрастает, то есть растет концентрация парамагнитных центров. Это возможно при донорно-акцепторном взаимодействии аммиака с поверхностью образцов.

Таким образом, учитывая адсорбционную активность компонентов полупроводниковой системы GaAs-ZnSe по отношению к аммиаку, можно использовать их как материалы для сенсорных элементов в газовом анализе.

Библиографический список

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984. – 116 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1984. – 148 с.
3. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1995. – 304 с.
4. Кировская И.А.,Пименова Л.Н. Магнитные исследования адсорбции на поверхности алмазоподобных полупроводников. – Сорбция и хроматография. – М.: Наука, 1979, с.54 – 57.