ФГБОУ ВПО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

На правах рукописи

Котов Геннадий Иванович

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ТИПА А^{III}₂В^{VI}₃/А^{III}В^V С БАРЬЕРОМ ШОТТКИ

Специальность 01.04.10 - «физика полупроводников»

диссертации на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

Научный консультант:

д.ф.-м.н., профессор

Безрядин Н.Н.

Воронеж 2014

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ
Глава 1 ГЕТЕРОСИСТЕМЫ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВ КЛАССА А2 ^{III} B3 ^{VI}
$\mathbf{\mathbf{\mathbf{\mathbf{\mathcal{I}}}}}$ А ^{III} $\mathbf{B}^{\mathbf{V}}$
1.1 Кристаллографические и электрофизические свойства халькогенидов
типа А ₂ ^{III} В ₃ ^{VI} 12
1.2 Твёрдые растворы в гетеросистемах $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$ 19
1.3 Наноструктуры на основе полупроводников $A^{III}B^V$ и гетеровалентное
замещение
1.4 Физико-химические основы метода гетеровалентного замещения в
системах халькоген – полупроводник А ^Ш В ^V
Глава 2 ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР А2 ^{III} B3 ^{VI} -А ^{III} B ^V 49
2.1 Методы подготовки подложек $A^{III}B^V$ и образование собственных
оксидов на поверхности полупроводников А ^Ш В ^V
2.2 Топология поверхности слоёв фазы A ₂ ^{III} B ₃ ^{VI} в гетероструктурах
$A_2^{III}B_3^{VI}/A^{III}B^V63$
2.3 Определение толщины слоёв фазы $A_2^{III}B_3^V$ нанометрового диапазона.74
2.3.1 Методика эллипсометрических измерений74
2.3.2 Комплексное применение методов эллипсометрии,
рентгеноспектрального микроанализа и атомно-силовой микроскопии
для определения толщины слоёв полупроводников нанометрового
масштаба75
2.4 Кинетика формирования гетероструктур $A_2^{III}B_3^{VI}/A^{III}B^V$ 81
2.5 Механизм гетеровалентного замещения и получение атомно-гладкой
поверхности полупроводников А ^Ш В ^V 96
Глава 3 РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
А ^Ш В ^V И ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ И ТОНКИХ СЛОЁВ
$\mathbf{A_2}^{\mathbf{III}}\mathbf{B_3}^{\mathbf{VI}} \dots $
3.1 Реконструкция атомарно-чистой поверхности полупроводников А ^Ш В ^V

3.2 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв $A_2^{III}B_3^{VI}(100)$ на
поверхности полупроводников А ^Ш В ^V (100)103
3.2.1 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв $A_2^{III}B_3^{VI}(100)$ на
поверхности GaAs(100)103
3.2.2 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв $A_2^{III}B_3^{VI}(100)$ на
поверхности InAs(100)118
3.2.3 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв $A_2^{III}B_3^{VI}(100)$ и на
поверхности GaP(100)124
3.3 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A ₂ ^{III} B ₃ ^{VI} (111) на
поверхности полупроводников А ^{III} В ^V (111)128
3.3.1 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A ₂ ^{III} B ₃ ^{VI} (111) на
поверхности GaAs(111)132
3.3.2 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A ₂ ^{III} B ₃ ^{VI} (111) на
поверхности InAs(111)136
3.3.3 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A ₂ ^{III} B ₃ ^{VI} (111) на
поверхности GaP(111)142
3.4 Закономерности образования поверхностных упорядоченных фаз и
тонких слоёв $A_2^{III}B_3^{VI}$ на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ 146
3.5 Электронная микроскопия наногетероструктур
GaAs/(Ga ₂ Se ₃)/GaAs(100)153
Глава 4 ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЕ НА
ПОВЕРХНОСТИ И В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $A_2^{III}B_3^{VI}/A^{III}B^V157$
4.1 Поверхностные электронные состояния и закрепление уровня Ферми в
полупроводниках А ^Ш В ^V 157
4.2 Пассивация поверхностных электронных состояний и открепление
уровня Ферми в полупроводниках А ^Ш В ^V 164
4.3 Поверхностные электронные состояния в гетероструктурах $Me/A^{III}B^V$ и
$Me/A_2^{III}B_3^{VI}/A^{III}B^V$ с барьером Шоттки169

4.4 Электронные состояния в приповерхностной области полупроводни	ка
$A^{III}B^V$ в гетероструктурах Me/ $A^{III}B^V$ и Me/ $A_2^{III}B_3^{VI}/A^{III}B^V$ 1	189
4.5 Консервация поверхности полупроводников А ^Ш В ^V	200
Глава 5 ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	
ГЕТЕРОСТРУКТУР $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$	211
5.1 Фотоэлектрические преобразователи и фотодетекторы на основе	
полупроводников А ^Ш В ^V 2	211
5.2 Фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктур	
$Me/A_2^{III}B_3^{VI}/A^{III}B^V$ с барьером Шоттки2	218
5.3 Многопереходные фотоэлектрические преобразователи: новые	
возможности и перспективы2	26
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	240
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	246

введение

Электронные и оптические свойства полупроводников A^{III}B^V открывают перспективы создания сверхвысокочастотных и оптоэлектронных приборов на их основе. Однако имеющиеся преимущества перед кремнием не в полной мере реализуются на практике. Общим существенным недостатком полупроводников $A^{III}B^{V}$ обстоятельство, является то ЧТО ЭТИ полупроводники являются двухкомпонентными соединениями. Поэтому поверхность материалов A^{III}B^V более восприимчива к окружающей среде и различным химическим и термическим воздействиям. В связи с этим потребовались многолетние усилия учёных и инженеров по созданию принципиально новых методов и подходов для раскрытия преимуществ полупроводников А^ШВ^V перед кремнием. Развитие методов молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) позволило решить многие технологические и физико-химические проблемы и перенести акцент на разработку принципиально новых классов приборов на основе гетероструктур и наногетероструктур из материалов А^ШВ^V и их твёрдых растворов.

Самыми критичными в технологии изготовления приборов из $A^{III}B^{V}$ являются процессы, связанные с формированием поверхностей и границ раздела в гетероструктурах и наногетероструктурах. Например, структуры Me - $A^{III}B^{V}$ с необходимыми электрофизическими свойствами для применения в интегральной и оптоэлектронике были, в основном, разработаны эмпирически, а не на основе научных исследований. Электронные свойства границы раздела диэлектрик - $A^{III}B^{V}$ не позволяют изготовить МДП - структуру, которая успешно реализована на кремнии и является основой современной интегральной электроники. Поэтому ответив на фундаментальные вопросы физики поверхности материалов $A^{III}B^{V}$, какие состояния ответственны за закрепление уровня Ферми и какова их природа, удалось бы в значительной степени расширить и улучшить функциональные возможности электронных приборов. Следует заметить, что многообразие существующих на сегодняшний день моделей, объясняющих закономерности и тенденции закрепления уровня Ферми, отражает всю сложность и многогранность данной проблемы. Однако, современная технология во многом эмпирически преодолевать трудности и развиваться, продолжает накапливая богатый экспериментальный материал. К сожалению, поверхность и границы раздела существенным образом отличаются от объёма полупроводника, и поэтому их свойства многом определяются историей финишной химической BO И термической подготовки. Многочисленные исследования показывают, ЧТО различные источники и пути возникновения поверхностных существуют электронных состояний (ПЭС) в полупроводниках А^ШВ^V в зависимости от типа границы раздела и способа её формирования. Кроме того, ситуация осложняется тем, что в зависимости от химического состава полупроводников $\boldsymbol{A}^{III}\boldsymbol{B}^V$ или твёрдых растворов на их основе конкретные параметры кинетических, структурных, электронных и других процессов могут значительно различаться. В связи с этим, проблема управления электронными свойствами поверхности и границ раздела в различных гетероструктурах на основе полупроводников $A^{III}B^V$ может быть решена при условии комплексного подхода к анализу взаимосвязей физико-химических, структурных и электронных аспектов, отражающих свойства различных материалов А^ШВ^V или твёрдых растворов на их основе.

<u>Целью диссертационной работы</u> является установление закономерностей управления электронными и фотоэлектрическими явлениями в гетероструктурах типа $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}/A^{III}B^{V}$, полученных методом гетеровалентного замещения, для улучшения функциональных характеристик приборов на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$.

Для достижения сформулированной цели диссертационной работы решались следующие задачи:

- исследование электрических свойств гетероструктур $Me/A^{III}_{2}B^{VI}_{3}/A^{III}B^{V}$ с барьером Шоттки на основе InAs, GaAs и GaP в зависимости от толщины слоя халькогенида $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$;

- исследование зависимости энергетического спектра локализованных состояний в запрещённой зоне GaAs от методики формирования и хранения гетероструктур Ga₂Se₃/GaAs;

- исследование зависимости электрических и фотоэлектрических свойств гетероструктур Me/Ga₂Se₃/GaAs с барьером Шоттки от толщины слоя Ga₂Se₃;

- исследование зависимости электрических свойств гетероструктур типа $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}/A^{III}B^{V}$ на основе InAs, GaAs и GaP от кристаллической структуры границ раздела и слоя халькогенида $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$;

- изучение закономерностей, определяющих симметрию упорядочения стехиометрических вакансий катионов в поверхностных фазах $A^{III}_{3}B^{VI}_{4}$ и тонких слоях $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$, и их взаимосвязь с механизмом формирования гетероструктур типа $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}/A^{III}B^{V}(100)$ и $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}/A^{III}B^{V}(111)$;

- исследование поверхностной плотности микродефектов и наноостровков фазы $A_{2}^{III}B_{3}^{VI}$ на подложках InAs, GaAs и GaP в зависимости от температуры подложки и продолжительности процесса гетеровалентного замещения;

- разработка методики определения толщины поверхностных фаз и слоёв нанометрового масштаба фазы A^{III}₂B^{VI}₃ путём совместного использования методов эллипсометрии, PCMA и ACM;

- исследование возможностей применения полученных результатов для создания эффективных многопереходных солнечных элементов на основе гетероструктуры GaAs/Ga₂Se₃/Si(111).

Научная новизна работы обусловлена тем, что впервые:

- установлена закономерность уменьшения плотности ПЭС в гетероструктурах A^{III}₂B^{VI}₃/GaAs в зависимости от степени рассогласования параметров кристаллических решёток халькогенида галлия и арсенида галлия;

- установлены закономерности управления плотностью ПЭС в гетероструктурах типа $A_{2}^{III}B_{3}^{V}/A_{3}^{III}B^{V}$, связанные с термостабильностью полупроводников $A_{3}^{III}B^{V}$ и технологическими условиями формирования;

- обнаружено значительное увеличение фототока и фото-ЭДС в гетероструктурах с барьером Шоттки Au/Ga₂Se₃/GaAs по сравнению со структурой Au/GaAs вследствие уменьшения плотности ПЭС и скорости поверхностной рекомбинации;

- установлена зависимость высоты барьера Шоттки и плотности ПЭС в гетероструктурах типа $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}/A^{III}B^{V}$ от степени упорядочения стехиометрических вакансий в слое фазы типа $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$;

- обнаружены закономерности изменения вида симметрии упорядочения стехиометрических вакансий катионов в поверхностных фазах $A_{3}^{III}B_{4}^{VI}$ и тонких слоях $A_{2}^{III}B_{3}^{VI}$;

- предложена и обоснована вакансионная модель для описания атомной структуры поверхностных фаз $A^{III}_{3}B^{VI}_{4}$ и тонких слоёв $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$;

Практическая значимость работы определяется тем, что формирование монокристаллических поверхностных фаз $A_2^{III}B_3^V$ позволяет снизить плотность ПЭС и открепить уровень Ферми в гетероструктурах $Me/A^{III}_2B^{VI}_3$ – GaAs и $Me/A^{III}_2B^{VI}_3$ – GaP с барьером Шоттки, что и определяет электрические и фотоэлектрические свойства таких гетероструктур. Результаты исследования изменений в энергетическом спектре электронных состояний в запрещённой зоне GaAs позволили предложить способ консервации поверхности «epiready» подложек из GaAs, предотвращающий образование собственных оксидов и

последующих твёрдофазных реакций, которые могли бы ухудшить электронные свойства поверхности. Установленный механизм реакции гетеровалентного замещения и зависимость степени превращения поверхности полупроводника $A^{III}B^V$ в фазу $A^{III}_2B^{VI}_3$ позволил предложить способ получения атомно-гладкой поверхности арсенида галлия с неоднородностью не более 0,3 нм. Электронно-микроскопические и фотоэлектрические исследования позволили предложить модель эффективного многопереходного солнечного элемента на основе гетероструктуры $A^{III}B^V$ - $A^{III}_2B^{VI}_3$ -Si(111).

Основные положения, выносимые на защиту:

Положение 1. Превышение стехиометрической концентрации мышьяка в GaAs на реальной поверхности и вблизи границы раздела в процессе формирования гетероструктур Ga₂Se₃/GaAs обуславливает наличие в запрещённой зоне локализованных состояний, в основном ответственных за плотность ПЭС и закрепление уровня Ферми.

<u>Положение 2.</u> Уменьшение степени рассогласования параметров кристаллических решёток в гетероструктурах типа $A_2^{III}B_3^{VI}(или A_3^{III}B_4^{VI})/A^{III}B^V$ обеспечивает минимальные значения плотности ПЭС на границе раздела, что позволяет управлять высотой потенциального барьера в структурах с барьером Шоттки.

Положение 3. Увеличение фототока и напряжения холостого хода в гетероструктурах Au/Ga₂Se₃/GaAs с барьером Шоттки обусловлено уменьшением плотности ПЭС на границе раздела.

<u>Положение 4.</u> Кристаллографическая ориентация подложки и концентрация стехиометрических вакансий катионов определяют структурно-фазовые превращения $A^{III}_{3}B^{VI}_{4}(100)c(2\times 2) \rightarrow A_2^{III}B_3^{VI}(100)(2\times 3) \rightarrow A_2^{III}B_3^{VI}(100)(1\times 1)$ на подложках $A^{III}B^{V}(100)$ и $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰ $\rightarrow A_3^{III}B_4^{VI}(111)(2\times 2)$ на подложках $A^{III}B^{V}(111)$.

Положение 5. Методом гетеровалентного замещения на поверхности InAs(100) получен тонкий слой новой псевдоморфной кубической фазы со

стехиометрическими вакансиями катионов In₂Se₃(1×1) с параметром кристаллической решётки 0,564 нм.

Положение 6. Максимальную плотность ~ (10^8-10^9) см⁻² наноостровков фазы $A_{2}^{III}B_{3}^{VI}$ или $A_{3}^{III}B_{4}^{VI}$, образовавшихся в процессе гетеровалентного замещения, обусловлена микродефектами на реальной поверхности подложек $A_{1}^{III}B_{4}^{VI}$ независимо от температуры и типа подложки.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Российских и Международных конференциях: I Всесоюзная конференция «Физические основы твёрдотельной электроники» (Россия, Ленинград, 1989), V Всесоюзная конференция «Физические процессы в полупроводниковых гетероструктурах» (Россия, Калуга, 1990), 8 Всесоюзная конференция «Рост кристаллов» (Харьков, 1992), Российская конференция ПО электронной микроскопии (Россия, Черноголовка, 1998, 2006), Международная конференция «Тонкие плёнки и наноструктуры» (Россия, Москва, 2004), Национальная конференция по росту кристаллов (Россия, Москва, 2004, 2006, 2008), Всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнология» (Россия, Санкт-Петербург, 1999, 2006, 2012), Международная конференция «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» (Томск, 2002, 2006), International Conference «Crystal Materials'2010» (ICCM'2010) (Kharkov, Ukraine, 2010), Российская конференция по физике полупроводников (2005, 2007, 2013).

<u>Научные гранты</u>, при финансовой поддержке которых, была выполнена работа: грант РФФИ № 03-02-96480 - «Физико-химические основы формирования и электронные процессы в наноразмерных структурах на основе системы Ga₂Se₃-GaAs» 2003 г.;

- ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы», гос. контракт № 16.516.11.6084 от «08» июля 2011 г. «Разработка технологии изготовления новых наноразмерных полупроводниковых покрытий для повышения эффективности элементов солнечной энергетики» 2011-2012 г.;

- ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы», гос. контракт № 16.516.11.6098 от «08» июля 2011 г. «Разработка научно-технических основ повышения надежности и долговечности светодиодных световых приборов повышенной мощности в результате реализации новых технических решений по охлаждению светодиодов» 2011-2012 г.;

- ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы», гос. контракт № 14.516.11.0063 от «21» июня 2013 г. Проведение проблемноориентированных и поисковых исследований разработки мультикаскадных солнечных элементов с плёнками соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ на основе монокристаллического кремния и полупроводников типа $A^{III}B^V$ для создания источников энергии с повышенной энергоэффективностью» 2013 г.

<u>Публикации.</u> Основные результаты диссертации опубликованы в 27 работах, в изданиях, соответствующих перечню ВАК, получены 2 патента РФ.

<u>Структура и объем диссертации.</u> Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, содержащего основные результаты и выводы, списка основных работ автора по теме диссертации и списка литературы. Объём диссертации составляет 275 страниц, в том числе 129 рисунков и 19 таблиц. Список литературы содержит 300 библиографических ссылок.

11

ГЛАВА 1 ГЕТЕРОСИСТЕМЫ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВ КЛАССА ${A_2}^{II}B_3{}^{VI}$ И $A^{III}B^V$

1.1 Кристаллографические и электрофизические свойства халькогенидов типа A₂^{III}B₃^{VI}

Возможность использования в структурах металл – диэлектрик – (МДП) полупроводник управления приповерхностным зарядом для широкозонных полупроводников с низкой концентрацией свободных носителей вместо диэлектрика была рассмотрена в работе Сысоева Б.И. [1]. В работе [2] были продолжены исследования такой возможности на примере гетеросистемы $Ca_2Se_3 - Si$, которая удовлетворяет требованиям, сформулированным в работе [1], а также дополняется изоморфизмом и близостью параметров кристаллических решёток Ca₂Se₃ и Si. Развивая эту идею, в работах [3,4] рассмотрена возможность реализации МДП - структур с широкозонными полупроводниками на основе Ca₂Se₃ _ GaAs. Наиболее существенными системы требованиями, предъявляемыми к полупроводникам при их использовании в качестве пассивирующего диэлектрического слоя, являются: электрическая прочность, низкая концентрация эффективных электрически активных центров, большая запрещённой зоны по с подложкой, ширина сравнению изотипность кристаллической структуры с минимальным рассогласованием параметров кристаллической решётки. Всем перечисленным требованиям в значительной мере удовлетворяют широкозонные полупроводниковые соединения класса А₂^{III}В₃^{VI} [2-4]. В связи с этим подробнее остановимся на анализе свойств полупроводников данного класса.

Впервые в 1949 году Н. Наhn, W. Klingler [5,6] обнаружили группу кристаллических соединений, которые в соответствии со стехиометрией имеют общую формулу $A_2^{III}B_3^{VI}$ (где A^{III} – Ga, In, B^{VI} – S, Se, Te). В работе [5] установлено: 1) Ga₂S₃ кристаллизуется в двух модификациях: α-форма с решеткой сфалерита (параметр элементарной ячейки a = 5,171 Å) которая является стабильной при низких температурах и высокотемпературная β-форма, имеющая структуру вюрцита (a = 3,678 Å, c = 6,016 Å, c/a = 1,636). Температура перехода между формами порядка 550 - 600 °C; 2) Са₂Se₃ и Ga₂Te₃ кристаллизуются в решетке сфалерита с параметрами a = 5,418 Å и a = 5,874 Å, соответственно. В работе [6] установлено: 1) In₂S₃ кристаллизуется в двух модификациях: низкотемпературной α – форме, имеющей гранецентрированную кубическую решетку (a = 5,36 Å) из атомов серы со случайным образом распределёнными по кубической плотнейшей упаковке атомов индия (примерно 2/3 в октаэдрических пустотах и 1/3 в тетраэдрических). Высокотемпературная β – форма существует при температуре выше 300 °C и при этом возможно происходит упорядочение атомов индия с образованием шпинелеподобной решётки (a = 10,72 Å) изотипной структуре γ -Al₂O₃. 2) In₂Te₃ имеет структуру сфалерита (a = 6,146 Å). Продолжая свои исследования, Н. Наhn в работе [7] обнаружил, что соединение Ga₂S₃ может, модификаций сфалерита или вюрцита, кроме известных образовывать кристаллические структуры с упорядоченным распределением катионов, при этом элементарная ячейка содержит 6 молекул Ga_2S_3 и имеет параметры (a = 6,370 Å; c = 18,05 Å; с/а = 2,833) и которая может принадлежать к пространственным группам $C_6^2 P6_1$ или $D_6^3 P6_5$. В работе [8] Woolley J.C. и Holmes P.J. исследовали полупроводниковое соединение In₂Te₃, которое кристаллизуется в решётке дефектного сфалерита (или флюорита) с упорядоченными стехиометрическими вакансиями (СВ). Наблюдаемая структура, по их мнению, обусловлена именно упорядочением в решетке вакансий катионов. Упорядоченная структура была исследована порошковым рентгеновским методом анализа для определения детального расположения атомов в упорядоченной структуре. Несмотря на то, что сверхструктурные линии на рентгенограммах могут быть проиндексированы как линии утроенной кубической ячейки с параметром a = 18,40 Å пространственной группы F43m, как это было предложено Inuzuka и Sugaike [9], авторы попытались наблюдаемые ИНЫМ образом проинтерпретировать на рентгенограммах отражения: 1) нормальный сфалерит с упорядочением атомных узлов, имеющий объёмоцентрированную орторомбическую структуру пространственной группы Imm2: 2) энантиоморфный флюорит упорядоченным С возможным

расположением атомов индия в материале, имеющий более высокосимметричную тетрагональную структуру пространственной группы P4₂mcm или P4₂nm. Большинство таких соединений кристаллизуется в решётке сфалерита, вюрцита или подобным им, исключение составляет селенид индия In₂Se₃, который имеет гексагональную слоистую структуру [10]. В работе [10] методом дифракции электронов исследована структура высокотемпературной модификации In₂Se₃ и установлено наличие в структуре двойных гексагональных плотно упакованных слоёв атомов Se с параметрами элементарной ячейки а = 7,11 Å и с = 19,3 Å, принадлежащей к пространственной группе C₃⁶-C₆⁵, Z = 6, и в которой атомы индия упорядоченно расположены в тетраэдрических пустотах. Межатомное расстояние In-Se имеет значение 2,51 Å, что эквивалентно сумме тетраэдрических ковалентных радиусов этих элементов (2,49 Å), данное обстоятельство указывает на преимущественно ковалентных характер взаимодействия атомов.

В работе [11] авторы обнаружили образование сверхструктуры в соединении Ga₂Te₃, связанное с упорядочением CB в кристаллической решётке. Ранее об образование упорядоченных структур сообщалось в работах [7] для Ga₂S₃, в [8,9] для In₂Te₃, в [10] для In₂Se₃. Позже в работе [12] авторы обнаружили аналогичные результатам [11] сверхструктурные рефлексы на порошковых дифрактограммах для Ga₂Te₃, но сделали предположение о том, что эти рефлексы можно проиндексировать не только для орторомбической элементарной ячейки (а = 0,417, в = 2,360, с = 1,252 нм), а также для кубической (а = 1,7678 нм) и гексагональной (а = 0,832, с = 3,065 нм) элементарных ячеек. Кроме этого было отмечено, что образование гексагональной формы наиболее вероятно, а кубическая форма цинковой обманки фазы Ga₂Te₃ является метастабильной и медленно превращаться в гексагональную даже при комнатной может температуре. В одной из последних работ [13] авторы методом рентгеновской дифракции исследовали монокристаллический Ga₂Te₃ и обнаружили, что кроме основных отражений характерных ДЛЯ сфалерита на дифрактограммах присутствуют сверхструктурные отражения. Появление сверхструктурных отражений авторы связывают с локальными смещениями атомов теллура вокруг СВ галлия, которые могут приводить к изменению симметрии кристаллической структуры, как например в работе [12].

Таким образом, установлено, что соединения Ga_2Se_3 , Ga_2S_3 , Ga_2Te_3 и In_2Te_3 могут кристаллизоваться в структуре сфалерита (пространственная группа F-43m), в которой катионы (атомы галлия или индия) занимают только 2/3 мест в подрешётке, а 1/3 свободных узлов катионов беспорядочно или в определённом порядке распределена по решётке и которые в литературе получили название стехиометрических вакансий. Кроме того, наличие CB в этих соединениях может стимулировать изменение симметрии кристаллической структуры в зависимости от термической истории получения конкретных фаз.

Соединения этого типа являются аналогами изоэлектронных рядов полупроводников типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, и как впервые стало известно из работ H.A. Горюновой и С.М. Рывкина 1950-х годов, обладают полупроводниковыми свойствами. В соответствии с правилом Гримма-Зоммерфельда для ковалентных соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$, кристаллизующихся в решётке сфалерита И образующих химические связи sp³ – гибридными электронными облаками, должно выполняться отношение $n_e/m = 4$, где $n_e - число$ валентных электронов, т – число атомов в химической формуле. Применительно к формуле A2^{III}B3^{VI} получим отношение 24/(5+1СВ) = 4, тогда СВ является естественной структурной единицей в кристаллической решётке. Если рассматривать элементарную ячейку решётки сфалерита, то ей будет соответствовать химическая формула А₄В₄, тогда для соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ на каждую элементарную ячейку будет приходиться дробное (4/3) количество СВ. Для того, чтобы количество СВ было целочисленным, необходимо как минимум утроить элементарную ячейку, которой будет соответствовать химическая формула А8[CB]4B12. Это означает, что две элементарные ячейки будут содержать по одной СВ, а третья – две СВ, то есть в решётке должны присутствовать анионы двух сортов: 1) с координационным числом 3 (окружены тремя атомами катиона и одной СВ), 2) с координационным числом 2 (окружены двумя атомами катиона и двумя СВ). Наличие атомов селена в различной координации, полученной из формальных соображений, должно

каким-либо образом проявляться в характеристиках химической связи и межатомного взаимодействия в решётке. В работах [14,15] авторы обнаружили в плёнках Ga₂Se₃ или на поверхности GaAs, обработанной в потоке селена в установке МЛЭ, различающиеся своим окружением атомы селена.

Значительный вклад в исследования основных физико-химических и электрофизических свойств так называемых «дефектных фаз», в частности, соединений класса A₂^{III}B₃^{VI} внесла харьковская школа физиков, возглавляемая Л.С. Палатником. В соавторстве с В.М. Кошкиным в работах 1960-х годов подробно исследованы особенности поведения СВ в соединениях A₂^{III}B₃^{VI}, обуславливающие существенные отличия многих кристаллофизических, физикоэлектрофизических характеристик от обнаруживаемых химических И нормальных тетраэдрических соединениях типа А^{III}В^{VI} или А^{III}В^V. Например, в работах Л.С. Палатника с коллегами [16,17] установлено отсутствие примесной проводимости при отклонении от стехиометрии в соединениях In₂Te₃ и Ga₂Se₃. Данный факт объясняется тем, сверхстехиометрические атомы распределяются по СВ в неионизованном состоянии, так как сами СВ в кристаллической решётке окружены неподелёнными парноэлектронными sp³-гибридными орбиталями анионов. Поэтому наблюдаемая слабая зависимость электрофизических свойств от концентрации растворенных примесей непосредственно связана с наличием СВ в катионной подрешётке, где их концентрация может достигать значений порядка ~10²¹ см⁻³. В результате обобщения огромного экспериментального материала данное явление в 1981 г. было зарегистрировано как открытие [18]. Такое собственных СВ в соединениях значительное количество ЭТОГО типа обуславливает: малую теплопроводность, высокое удельное сопротивление и его слабую зависимость от концентрации примесей. Интересной особенностью соединений с СВ является малая подвижность носителей заряда в этих кристаллах по сравнению с другими алмазоподобными полупроводниками. При этом подвижность носителей заряда чрезвычайно слабо зависит от концентрации и типа примесей. В работе [19] авторы предложили модель рассеяния носителей заряда в полупроводниках с СВ на вакансиях, как на нейтральных примесных центрах, которая удовлетворительно описывает наблюдаемые явления рассеяния в А^{2^{III}В³}. Например, введение примесей Cd и Sb в количестве до 1 ат. % в соединения стехиометрического состава Ga2Te3 и In2Te3 не создаёт примесной проводимости [20]. Кристаллохимический радиус СВ в таких соединениях меньше радиуса катиона в результате локального сжатия кристаллической решётки вокруг вакансии. В связи с этим размещение примесных или сверхстехиометрических атомов в СВ является единственно возможным и энергетически выгодным. Таким образом, механизм растворения примесей и $A_2^{III}B_3^{VI}$ сверхстехиометрических атомов в соединениях типа состоит В CB локализации примесных сверхстехиометрических атомов И В В неионизованном состоянии.

К настоящему времени для соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ исследованы и определены основные полупроводниковые параметры (ширина запрещённой зоны, концентрация и подвижность носителей заряда, удельное сопротивление), изучены оптические, фотоэлектрические свойства [21,22] (таблица 1.1.1).

Таблица 1.1.1 - Основные физические свойства соединений Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2S_3 , In_2Se_3 , In_2Te_3 .

Соеди-	Параметр	ΔE_{ont}	Удельное	Подвижн	Тип	Темпе
нение	решётки	, эВ	сопро-	ость	проводимости,	ратура
	фазы типа	(300	тивление,	носителе	(концентрация	плавле
	сфалерит, Å	К)	Ом·см	й, см ² /В·с	основных	ния, К
					носителей, см ⁻³)	
Ga_2S_3	5,181	2,85	10^{10}	30	$n(3.10^{15})$	1393
Ga ₂ Se ₃	5,420	1,90	$10^{7} - 10^{8}$	-	p (-)	1293
Ga ₂ Te ₃	5,887	1,22	10 ⁷	50	p (-)	1065
In_2S_3	отсутствует	2,0	10 ⁴	100	n (-)	1363
In ₂ Se ₃	отсутствует	1,20	10^{3}	90	$n(10^{16})$	1161
In ₂ Te ₃	6,146	1,02	$10^{6} - 10^{7}$	10	$n(10^{14})$	943

Наиболее подробно изучены фазы типа $A_2^{III}B_3^{VI}$, кристаллизующиеся в решётке сфалерита. Кроме того, в таблице приведены данные для In_2S_3 и In_2Se_3 , которые не образуют фаз, кристаллизующихся в решётке сфалерита.

Было обнаружено, что соединения типа A₂^{III}B₃^{VI} обладают чрезвычайно высокой устойчивостью к облучению частицами высоких энергий и жёсткому облучению электромагнитному по сравнению с классическими полупроводниками [23,24]. Следует отметить, что обнаруженная радиационная стойкость этих соединений также обусловлена наличием СВ в кристаллической Подробно результаты исследований, решётке. механизм И критерии радиационной стойкости, перспективы применения в электронных приборах изложены в обзоре [25].

1.2 Твёрдые растворы в гетеросистемах А2^{III}B3^{VI}-А^{III}B^V

Получение и систематическое исследование гетеровалентных растворов $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$ было начато в середине 1950-х Горюновой Н.А., Радауцаном С.И., Woolley J.C. На все параметры твёрдых растворов в этих системах оказывают влияние стехиометрические вакансии соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$. Упорядочения CB в этих твёрдых растворах не обнаружено. Краткие сведения о взаимодействии в системах $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$ приведены в таблице 1.2.1 [26]. Наиболее благоприятные условия образования непрерывных рядов твёрдых растворов наблюдаются в ряду Ga – As – Se и In – As – Te, что обусловлено кристаллохимическими параметрами катионов и анионов. Для остальных систем, приведённых в таблице 1.2.1, характерно образование ограниченных областей твёрдых растворов.

Система	Область существования твёрдых растворов
$GaP - Ga_2S_3$	~ 70 эквимол. % со стороны GaP
$GaP - Ga_2Se_3$	~ Возможна широкая область твёрдых растворов
$GaP - Ga_2Te_3$	~ 10 эквимол. % со стороны Ga ₂ Te ₃
$GaAs - Ga_2S_3$	~ 55 эквимол. % со стороны GaAs
$GaAs - Ga_2Se_3$	Непрерывный ряд твёрдых растворов
$GaAs - Ga_2Te_3$	~ 60 эквимол. % со стороны Ga ₂ Te ₃
InAs - In_2S_3	~ 10 эквимол. % со стороны InAs
InAs - In_2Se_3	~ 90 эквимол. % со стороны InAs
InAs - In_2Te_3	Непрерывный ряд твёрдых растворов

Таблица 1.2.1 - Взаимодействие в системах $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$ [22].

В работе [27] исследована и построена большая часть тройной фазовой диаграммы системы Ga – As – Te на основе данных, полученных дифференциальным термическим анализом и рентгеновскими исследованиями. В отличие от некоторых других III – V – VI систем [28-30], не наблюдалось протяжённых с твёрдыми растворами теллура в GaAs. Разрез GaAs – Ga₂Te₃ не

является истинным псевдобинарным и имеет значительную область, в которой расплав находится в равновесии с тройным раствором, имеющим структуру на основе Ga₂Te₃. Хотя ранее Wooley и Smith [27] показали, что образование обширных областей твёрдых растворов GaAs – Ga₂Te₃ возможно, однако равновесие в области твёрдых растворов наступает очень медленно.

В [31] автор исследовал тройную систему Ga – P – Те и на основе экспериментальных данных, полученных методами дифференциального термического анализа, рентгеновским и электронным микроанализом, была построена часть фазовой диаграммы. В отличие от других III – V – VI систем [29-31] не обнаружено протяжённых областей твёрдых растворов теллура в GaP или GaP в Ga₂Te₃. Обогащённая галлием часть фазовой диаграммы подобна аналогичной части для системы Ga – As – Te [27]. Рентгеновские и микрозондовые исследования образцов вдоль разреза GaP – Те показывают, что тройное соединение может существовать в обогащённой фосфором области, которое разлагается с выделением фосфора и Ga₂Te₃ при охлаждении.

Результаты исследования возможности образования твёрдых растворов по принципу гетеровалентного замещения между полупроводниковыми соединениями с недефектной и дефектной структурами в системах A^{III}B^V-A₂^{III}B₃^{VI} на основе индия - InP, InAs, InSb, с одной стороны и In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃ - с другой, приведены в работе [29,30,32]. Комплексное исследование рентгеноструктурным, термическим и металлографическим методами показало, что непосредственно после синтеза образуются твёрдые растворы со структурой цинковой обманки в системах: InP - In₂Se₃ в интервале 50 % концентраций исходных соединений, InAs - In₂Se₃ в интервале 60 % концентраций исходных соединений, InAs - In₂Te₃ непрерывные твёрдые растворы. В остальных системах заметная растворимость либо полностью отсутствует, либо ограничивается узкой областью вблизи соединений типа А^ШВ^V.

Существование непрерывных рядов твёрдых растворов в некоторых системах $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$, обусловленное близостью параметров кристаллических решёток, является предпосылкой для возможного формирования бездефектной

границы раздела в гетероструктурах на основе этих систем, например GaAs - Ga₂Se₃ [3,4]. В работе [33] установлено влияние технологических условий (температура, продолжительность процесса) обработки GaAs в парах селена на высоту барьера Шоттки (рисунок 1.2.1 а) и состав поверхности GaAs (рисунок 1.2.1 b, c), которая была исследована методом оже - электронной спектроскопии (ОЭС). Полученные данные позволили сделать вывод, что изменения высоты барьера Шоттки определяются отклонением состава GaAs от стехиометрического на границе раздела. Оже-анализ гетероструктур Ga₂Se₃/GaAs с туннельнопрозрачным слоем Ga₂Se₃, полученных при длительности процесса до 15 минут, (рисунок 1.2.1 b) показывает, что в приповерхностной области уменьшение концентрации мышьяка практически равно увеличению концентрации селена.



Рисунок 1.2.1 – Изменение высоты барьера Шоттки в гетероструктуре Al-Ga₂Se₃/GaAs от продожительности процесса (а), профили распределения относительной интенсивности основных линий спектра оже-электронов галлия, мышьяка и селена в гетероструктуре Ga₂Se₃/GaAs: b) с туннельно-прозрачным слоем Ga₂Se₃ при длительности процесса до 15 минут, с) с протяжённым слоем

Ga₂Se₃ при длительности процесса более 45 минут.

продолжительности процесса обработки более 45 минут При ДО образования протяжённых областей Ga₂Se₃ (до 50 нм) (рисунок 1.2.1 с) на профиле можно выделить три области: І – содержит только атомы селена и галлия, а их интенсивность относится как 2 : 3, которая соответствует стехиометрии Ga₂Se₃; II – содержит атомы селена, мышьяка и галлия, при этом интенсивность мышьяка резко возрастает, а селена – падает; III – содержит только атомы мышьяка и галлия, а отношение интенсивностей мышьяк - галлий превышает значения характерные для чистого GaAs (рисунок 1.2.1 b). Очевидно, область II соответствует образованию твёрдых растворов на границе раздела, а в приграничной области III наблюдается отклонение от стехиометрического состава GaAs в сторону обогащения мышьяком. Таким образом, несмотря на возможность образования твёрдых растворов, механизм формирования слоя Ga₂Se₃ на поверхности GaAs при длительной термической обработке таков, что нестехиометрический слой арсенида галлия, появляющийся на границе раздела Ga₂Se₃ - GaAs, обуславливает появление плотности ПЭС акцепторного типа. На возможность образования твёрдых растворов в переходной области II указывают результаты исследования гетероструктур Ga₂Se₃ – GaAs методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии [34]. В данной работе сравнением эталонных спектров с плёночными спектрами, полученными на различных глубинах от поверхности вплоть до переходной области, установлено, что в переходной области наблюдается заметное усложнение в распределении плотности валентных 4_р – состояний селена, тогда как для мышьяка аналогичные изменения не наблюдаются. Столь различный характер изменений в распределении 4_n – состояний селена и мышьяка на границе раздела связывают с изменением окружения атомов селена в переходной области, которая представляет собой твёрдый раствор $(Ga_2Se_3)_x - (GaAs)_{1-x}$ переменного состава.

Наиболее наглядно тенденции возможного образования твёрдых растворов можно наблюдать по сопоставлениям ширины запрещённой зоны и параметра кристаллической решётки для полупроводников, имеющих структуру сфалерита (рисунок 1.2.2 и рисунок 1.2.3).



Рисунок 1.2.2 - Значения ширины запрещённой зоны и параметра кристаллической решётки для GaB^V (GaP, GaAs, GaSb) и Ga₂B₃^{VI} (Ga₂S₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃).



Рисунок 1.2.3 - Значения ширины запрещённой зоны и параметра кристаллической решётки для InB^V (InP, InAs, InSb) и $In_2B_3^{VI}$ (In₂Te₃).

Как видно из рисунка 1.2.2, гетеровалентное замещение анионов пятой группы (P, As, Sb) в соединениях галлия типа GaB^V на изопериодные анионы шестой группы (S, Se, Te) приводит к увеличению параметра кристаллической решётки соединений типа $Ga_2B_3^{VI}$ на 0,21 – 0,27 Å и ширины запрещённой зоны на 0,5 – 0,6 эВ, что практически приводит к почти параллельному смещению

одной зависимости относительно другой. Кроме этого, существенным аспектом образования непрерывных рядов твёрдых растворов является характер химического взаимодействия анионов и галлия в конкретных системах. Наиболее близкие значения параметров решётки имеют соединения GaP и Ga₂Se₃, а непрерывный ряд твёрдых растворов образуют - GaAs и Ga₂Se₃. Невозможность образования твёрдых растворов в системе GaP - Ga₂Se₃ можно объяснить только фосфора химической активностью атомов И вероятностью образования промежуточных соединений.

При аналогичном сопоставлении значений, представленной на рисунке 1.2.3, для соединений типа InB^{V} и $In_2B_3^{VI}$ (известно только одно соединение кристаллизующееся в решётке сфалерита - In_2Te_3) замещение атомов сурьмы в соединении типа InB^{V} на атомы теллура приводит к увеличению параметра кристаллической решётки соединений типа $In_2B_3^{VI}$ на 0,33 Å и ширины запрещённой зоны на 0,8 эВ. Образование непрерывного ряда твёрдых растворов наблюдается только в системе $InAs-In_2Te_3$ по причине близости параметров кристаллических решёток [29].

В бинарных соединениях, кристаллизующихся в алмазоподобных решётках, размер атома в направлении парноэлектронной связи не зависит от партнёра [35]. Имея в виду, что атомы обладают тетраэдрической координацией и воспользовавшись табличными значениями ковалентных радиусов [36], по известной формуле Шомакера – Стивенсона можно рассчитать длину связи:

$$d_{12} = r_1 + r_2 - 0,09 (\chi_1 - \chi_2), \qquad (1.1)$$

где d_{12} – длина связи между атомами, r_1 и r_2 – тетраэдрические ковалентные радиусы, χ_1 и χ_2 – электроотрицательности атомов.

Тогда параметр кристаллической решётки типа сфалерита, который определяется средней длиной связи между атомами, можно определить по формуле:

$$a = 4d_{12} / \sqrt{3}. \tag{1.2}$$

Результаты расчетов представлены в таблице 1.2.2 (для сравнения см. Таблица 1.1.1).

Таблица 1.2.2 - Исходные значения тетраэдрических ковалентных радиусов, электроотрицательности элементов и расчётные значения параметров кристаллической решётки халькогенидов галлия и индия типа A₂^{III}B₃^{VI}.

Химический	Ковалентный	Электроотрица-	Соединение	Параметр
элемент	тетераэдри-	тельность	$A_2^{III}B_3^{VI}$	кристал-
JICMCIII	ческий	элементов (ЭО)		лической
	радиус, Å			решётки, Å
Ga	1,26	1,60	Ga ₂ S ₃	5,13
In	1,44	1,70	Ga ₂ Se ₃	5,38
S	1,04	2,58	Ga ₂ Te ₃	5,88
Se	1,14	2,40	In ₂ S ₃	5,56
Те	1,32	2,05	In_2Se_3	5,81
			In ₂ Te ₃	6,31

Формулы (1.1) и (1.2) можно применить и к твёрдым растворам псевдобинарных систем на основе соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$, например – в системе Ga_2Se_3 - Ga_2Te_3 параметр кристаллической решётки практически совпадает с параметром GaAs, в системе In_2Se_3 - In_2Te_3 – с параметром InAs. Приведённые расчёты и сделанные оценки могут рассматриваться как положительные тенденции для согласования параметров кристаллических решёток на границе раздела в гетероструктурах на основе систем $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$. Однако подобные расчёты являются всё-таки грубым приближением без учёта характера химического взаимодействия катионов и анионов в таких системах.

Кроме того, если предположить в определённых условиях возможность образования тетраэдрических фаз In_2S_3 и In_2Se_3 , и применяя метод линейной интерполяции на основе анализа сопоставлений известных значений, представленных на рисунке 1.2.2 и 1.2.3, изменение ширины запрещённой зоны и параметра кристаллической решётки для InB^V и $In_2B_3^{VI}$ может иметь вид, представленный на рисунке 1.2.4.



Рисунок 1.2.4 - Значения ширины запрещённой зоны и параметра кристаллической решётки для InB^V (InP, InAs, InSb) и $In_2B_3^{VI}$ (в рамке гипотетические кубические фазы: In_2S_3 , In_2Se_3).

Тогда гетеровалентное замещение анионов пятой группы (P, As, Sb) в соединениях индия типа InB^{V} на изопериодные анионы шестой группы (S, Se, Te) приводит к увеличению параметра кристаллической решётки соединений типа $In_2B_3^{VI}$ на (0,38 ± 0,05) Å и ширины запрещённой зоны на (0,65 ± 0,05) эВ. Для установления более полного соответствия можно проследить зависимость параметра кристаллической решётки от электроотрицательности (ЭO) анионов в пниктидах и халькогенидах разных металлов (галлий и индий). Данная зависимость представлена на рисунке 1.2.5. Здесь следует отметить, что при установлении этих зависимостей в анализ также были включены гипотетические тетраэдрические фазы In_2S_3 и In_2Se_3 . При переходе от пниктидов галлия к пниктидам индия линия зависимости параметров кристаллических решёток от электроотрицательности зависимости почти параллельно в среднем смещается вверх на 0,40 Å (рисунок 1.2.5).



Рисунок 1.2.5 - Зависимость параметра кристаллической решётки полупроводников А^ШВ^V (◆ - (GaP, GaAs, GaSb), (■ - InP, InAs, InSb)) и А₂^ШВ₃^{VI} (● - Ga₂S₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃), (▲ - In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃)) от электроотрицательности анионов. (В рамке гипотетические кубические фазы In₂S₃ и In₂Se₃).

Следовательно, при аналогичном переходе от известных халькогенидов галлия к халькогенидам индия необходимо параллельное смещение вверх, в среднем на 0,26 Å. Тогда из рисунка 1.2.5 можно оценить значения параметров решёток гипотетических кубических фаз: сульфида индия In_2S_3 (~ 5,44 Å) и селенида индия In_2Se_3 (~ 5,68 Å). Полученные значения удовлетворительно совпадают с рассчитанными ранее по формуле Шомакера – Стивенсона (Таблица 1.2.2).

Следует отметить некоторые общие тенденции изменения электрофизических характеристик при образовании твёрдых растворов в системах $A_2^{III}B_3^{VI}-A^{III}B^V$. Очевидно, что атомы халькогенов при замещении атомов пниктидов являются донорами свободных электронов в полупроводниках $A^{III}B^V$ и поэтому они обладают электронной проводимостью. Электропроводность твёрдых растворов $A_2^{III}B_3^{VI}-A^{III}B^V$ в зависимости от состава имеет характерную особенность: при небольшом (1 - 2 мол. %) увеличении содержания $A_2^{III}B_3^{VI}$ наблюдается резкое возрастание электропроводности, а затем при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается крутой спад электропроводности вплоть характерных для собственных соединений A₂^{III}B₃^{VI}. Спад значений Д0 электропроводности вероятно связан с ростом концентрации возможных комплексов катионных вакансий (CB соединений A₂^{III}B₃^{VI}) и анионов, которые нейтрализуют донорные примесные центры в А^ШВ^V [26]. Для твердых растворов InAs-In₂Se₃ максимальное значение концентрации электронов соответствует 5 мол. % In₂Se₃, растворённых в InAs, для системы InSb-In₂Se₃ - 0,25 мол. % In₂Se₃ [37]. Уменьшение концентрации свободных носителей при увеличении содержания A₂^{III}B₃^{VI}, превышающего значения, соответствующие максимальной концентрации носителей заряда, авторы объясняют существованием дополнительного минимума в зоне проводимости, в котором электроны донорных атомов имеют большую эффективную массу. Вклад таких электронов в коэффициент Холла, измерением которого определялась концентрация свободных носителей в данной работе, весьма незначителен.

образом, наиболее благоприятные условия Таким для образования протяжённых областей твёрдых растворов реализуются при гетеровалентном замещении атомов мышьяка на атомы селена или теллура. При взаиморастворении соединений, содержащих в анионной подрешётке атомы фосфора и серы, высока вероятность образования промежуточных соединений, в связи с химической активностью атомов фосфора и серы. Количественный анализ зависимостей параметра решётки от электроотрицательности аниона и расчёты по формуле Шомакера – Стивенсона позволили оценить параметры решёток гипотетических тетраэдрических фаз: In_2S_3 (~ 5,44 Å) и In_2Se_3 (~ 5,68 Å).

1.3 Наноструктуры на основе полупроводников А^ШВ^V и гетеровалентное замещение

Развитие технологий формирования наноструктур является актуальной задачей для современной микроэлектроники, которая проявляет большой интерес к полупроводниковым структурам с уменьшенной размерностью. Примером возможного применения таких структур в электронных и оптоэлектронных устройствах являются полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками (КТ). Технологии формирования для приборных применений могут быть различными: на основе планарных полупроводниковых гетероструктур с помощью литографии, различными химическими методами, спонтанное формирование наноразмерных островков в процессе эпитаксии методами МЛЭ или ГФЭМОС. Базовыми, с точки зрения технологических возможностей и наилучшей воспроизводимости, методами формирования полупроводниковых гетероструктур и наноструктур являются методы МЛЭ и ГФЭМОС. Эти методы позволяют формировать упорядоченные структуры, которые представляют собой Явления сверхрешётки, квантовые проволок или квантовые точки. самоорганизованного процесса возникновения наноструктур создают основу технологии формирования упорядоченных структур из квантовых проволок или квантовых точек. На основе которых создаются новые виды электронных устройств, например твёрдотельных лазеров [38].

Эпитаксиальный рост тонких слоёв полупроводников может протекать по трём механизмам: 1) Франка – Ван-дер-Мерве –послойный рост двумерной плёнки на подложке; 2) Фолмера – Вебера – трехмерный рост островков на поверхности подложки; 3) Странского-Крастанова – смешанный рост по первому и второму механизмам. Гетероэпитаксиальный рост слоёв, согласованных по параметрам кристаллических решёток, определяется только соотношением поверхностных энергий на границе раздела. Данная оценка является качественной – не учитывается кристаллографическая ориентация поверхности и анизотропия поверхностной энергии. Первоначально послойный рост может происходить даже при наличии рассогласования параметров кристаллических решёток между слоем и подложкой. Так как увеличение упругой энергии с толщиной слоя пораждает тенденцию уменьшения упругой энергии за счёт образования изолированных островков с релаксацией упругих напряжений. Тогда реализуется механизм роста Странского-Крастанова и происходит образование упорядоченных структур из квантовых проволок или квантовых точек [38,39].

Одним из первых примером самоорганизованного роста квантовых точек служит гетеросистема InAs/GaAs [40]. Обнаружено, что на подложке с сначала так называемый «смачивающий слой», образуется а при определенной критической толщине (порядка $1 \div$ 2 монослоёв) двумерный рост трансформируется в трехмерный с образованием наноостровков на поверхности смачивающего слоя. Двух монослоев InAs достаточно для образования наноостровков, не проявляющих определённой кристаллографической огранки и широко распределённых по латеральным размерам. Увеличение количества осаждаемого арсенида индия до четырёх монослоев приводит к образованию достаточно плотного массива когерентных наноостровков в матрице GaAs. Известно, что ширина запрещенной зоны InAs много меньше, чем GaAs, это и приводит к образованию особых электронных свойств массива квантовых точек InAs. Квантовые точки InAs на GaAs имееют смещённую в длинноволновую область широкую полосу фотолюминесценции в диапазоне 1,2 эВ при 77 К. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что поверхностная плотность наноостровков InAs составляет (4÷5)·10¹⁰ см⁻². Островки имеют пирамидальную форму с квадратным основанием (10÷15) нм и высотой (3÷5) нм (рисунок 1.3.1) [41] или полусферу диаметром (25÷40) нм с соотношением диаметра основания к высоте $-1:4 \div 1:6$ (рисунок 1.3.2) [42].



Рисунок 1.3.1 - ПЭМ - изображение квантовых точек InAs на GaAs (вид сверху) [41].



Рисунок 1.3.2 – РЭМ - изображение квантовых точек In_{0.6}Ga_{0.4}As на поверхности GaAs(100) [42].

Авторами в работе [43] с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с атомным разрешением были исследованы изображения квантовых точек непосредственно после выращивания ультратонкого слоя InAs на поверхности GaAs. На рисунке 1.3.3 приведены трехмерные изображения одиночной квантовой точки, имеющей пирамидальную форму с острой вершиной. Размеры и форма квантовой точки сильно зависят от условий роста, образуя пирамиды различной формы или плоские полусферы.



Рисунок 1.3.3 - СТМ - трёхмерное изображение квантовой точки (a), профили высоты квантовой точки и трёхмерные СТМ - изображения с разных направлений (б), (в) [43].

В работе [44] авторы установили закономерности влияние температуры подложки на параметры квантовых точек (поверхностная плотность, латеральные размеры, высота), а методом фотолюминесценции исследовали спектральную зависимость положения максимума. Увеличение температуры подложки от 420 до 520 °C приводит и к увеличению латеральных размеров КТ от 13 до 23,5 нм и уменьшению их плотности с $9,2\cdot10^{10}$ до $1,9\cdot10^{10}$ см⁻². Несмотря на увеличение латеральных размеров, уменьшается объем КТ и наблюдается коротковолновый сдвиг линии фотолюминесценции (рисунок 1.3.4).



Рисунок 1.3.4 – Зависимость спектров фотолюминесценции КТ от температуры роста. Температура измерения T = 300 K [44].

Авторами работ [45,46] было обнаружено влияние гетеровалентного замещения на рост КТ из InAs на предварительно обработанной в селене Присутствие GaAs. способствует формированию подложке селена нанокристаллов с более тонким смачивающим слоем. После обработки в парах селена в результате гетеровалентного замещения формируется слой Ga₂Se₃ толщиной (2÷3) монослоя. Верхние предельные значения толщины смачивающего слоя в системе InAs/GaAs составляет менее 1 монослоя. Механизм роста КТ из InAs на подложках GaAs, обработанных в парах селена, соответствует механизму Странского-Крастанова и близок к образованию «нольмерных» объектов. В процессе гетероэпитаксиального роста InAs на подложках Ga₂Se₃/GaAs арсенид индия реагирует со слоем Ga₂Se₃. Сначала формируется субмонослойный смачивающий слой In_xGa_{1-x}As, покрытый слоем (In_yGa_{1-y})Se₃, а затем на такой поверхности образуются нанокристаллы InAs.

Особо важным для функциональных приборных применений является параметрами квантовых точек: поверхностной возможность управлять концентрацией, однородностью размеров и формой островков. Всё это непосредственно влияет на электронный спектр наноструктур. В работе [47] авторы установили зависимость положения максимумов в спектрах фотолюминесценции квантовых точек от эффективной толщины слоя InAs в структурах GaAs/InAs/GaAs: увеличение толщины осажденного слоя InAs приводит к смещению в длинноволновую область излучения. Начальные стадии КТ субмонослойных формирования вблизи толщин, образующихся последовательным осаждением слоёв InAs и GaAs с толщиной менее одного монослоя, показывают высокую однородность, что приводит к значительному сужению линий фотолюминесценции. В работе [48] приведены результаты исследования напряженных наноразмерных кластеров (НК): InP в матрице $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ на подложке GaAs(100) и InAs в матрице $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ на подложке InP(100), полученных методом ГФЭМОС. Исследованими методом ПЭМ показано, что образующиеся НК имеют размеры 80 нм (InP/InGaP) и (25÷60) нм (InAs/InGaAs). При этом в спектрах фотолюминесценции наблюдались полосы в диапазонах длин волн (0,66÷0,72) и (1,66÷1,91) мкм при 77 К.

Формирование КТ GaSb на GaAs при рассогласовании параметров решёток исследовали в работах [49,50]. Квантовые точки с основанием от 5 до 40 нм, высотой 2 - 4 нм и плотностью 10^{10} см⁻² были получены методом ГФЭМОС и установлено, что размер и поверхностная плотность КТ зависят от температуры и времени роста. В работе [51] авторы исследовали рост квантовых точек InAs и GaSb на GaAs, полученных методом МЛЭ. Так как в гетеросистемах InAs/GaAs и GaSb/GaAs рассогласование параметров решёток имеет достаточно близкие значения, то переход от 2D к 3D - росту наблюдался при одинаковых толщинах (около 0,7÷1,0 монослоя) нанесённого полупроводника. В [51,52] установлено, что в процессе МЛЭ слоёв из GaSb на GaAs на границе раздела протекает реакция замещения мышьяка на сурьму. Это приводит к снятию механических напряжений, вызванных рассогласованием параметров решеток в системе

GaSb/GaAs. В работе [53] методом атомно-силовой микроскопии (ACM) исследовали процесс роста КТ из CdTe в системе CdTe/GaAs и показали, что рост КТ происходит по механизму Фолмера – Вебера, а латеральные размеры и поверхностная плотность также определяется толщиной осаждаемого слоя и температурой подложки.

Основными методами формирования полупроводниковых наноструктур являются МЛЭ и ГФЭМОС. Одноко процесс доставки вещества и образование наноостровков на поверхности полупроводника может быть совершенно неожиданным. К таким процессам можно отнести гетеровалентное замещение легколетучих компонентов в сложных полупроводниках. В системах A^{III}B^V – А2^{III}В3^V может быть изменен разрыв валентных зон на границе раздела в соответствии с правилом корреляции анионов для полупроводниковых пар с одинаковыми катионами путём использования соответствующего халькогена (сера, селен, теллур) в реакции гетеровалентного замещения. В работе [54] ACM эллипсометрии И исследовали гетероструктуры методами Ga₂Se₃/GaAs(100), полученные термической обработкой GaAs(100) в парах селена. Методом АСМ обнаружено, что после кратковременной (~ 5 минут) обработки эпитаксиальных подложек GaAs в парах селена на поверхности образуются куполообразные островки Ga₂Se₃ диаметром до 300 нм и высотой до 30 нм с поверхностной плотностью ~ 10⁸ см⁻². В процессе исследования кинетических закономерностей установлено, что увеличение длительности процесса приводит к увеличению латеральных размеров островков вплоть до покрытия поверхности сплошным слоем фазы Ga₂Se₃. В результате обоснован и предложен механизм формирования наноостровков и сплощного слоя Ga₂Se₃, из следует, что в исследуемых технологических условиях рост которого соответствует механизму Странского – Кростанова. Именно гетеровалентность обуславливает и обеспечивает механизм доставки избыточных катионов и образование наноостровков.

Таким образом, развитие новых методов и технологий получения квантоворазмерных объектов для различных приборных применений открывает

35

возможности управления размерами и формой нанообъектов, их поверхностной плотностью И, следовательно, ИХ оптическими И электрофизическими Для управления процессами формирования характеристиками. наногетероструктур всё большее значение имеют свойства и характеристики поверхности, чем объёма. В связи с этим изовалентное или гетеровалентное замещение атомов, производимое специально или происходящее случайно в процессе формирования гетероструктур, с неизбежностью будет оказывать влияние на свойства и характеристики поверхности и границы раздела. Поэтому исследование процессов замещения на границе раздела в гетероструктурах является актуальным и важным для развития нанотехнологий в целом.
1.4 Физико-химические основы метода гетеровалентного замещения в системах халькоген – полупроводник А^{III}В^V

Достаточно простым и легко реализуемым, с технологической точки зрения, методом получения полупроводниковых гетероструктур в системах $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$ является метод гетеровалентного замещения атомов пятой группы B(V) на атомы шестой группы B(VI) по схеме химической реакции:

 $A^{III}B^{V}(подложка) + B^{VI}(пар) \rightarrow A_{2}^{III}B_{3}^{VI}(плёнка) + B^{V}(пар).$

Подобные химические реакции могут протекать на поверхности полупроводниковых подложек при температуре достаточной для диссоциации полупроводника $A^{III}B^{V}$ и соответствующем потоке молекул халькогена B^{VI} , падающем на поверхность (рисунок 1.4.1).



Рисунок 1.4.1 - Упрощённая схема потоков летучих компонентов при гетеровалентном замещении атомов B(V) в подложке A^{III}B^V на атомы B(VI) в процессе термической обработки.

Ориентационное зародышеобразование и последующий рост тонких плёнок в процессе ГВЗ можно разделить на два типа: топотаксический и эпитаксиальный. Для обоих типов роста требуется структурное соответствие контактирующих фаз. Однако для эпитаксиального роста требуется структурное сходство только непосредственно на границе раздела, а для топотаксического процесса сходство структур распространяется и на объёмы контактирующих фаз.

В начале 1980-х подобная схема реакции изовалентного замещения анионов была реализована при формировании гетероструктур на основе полупроводников $A^{II}B^{VI}$ [55]. Впервые об использовании аналогичной реакции гетеровалентного замещения анионов в полупроводниках типа $A^{III}B^{VI}$ для получения плёнок, состоящих из различных сульфидов индия, на поверхности InP после термического отжига в парах серы сообщается в работе [56].

Позднее в работах Сысоева Б.И. с соавторами впервые сообщается о возможности использования данного метода для получения изолирующего слоя Ga₂Se₃ на подложках GaAs для формирования структур типа МДП [3,4,57,58]. Здесь речь идёт о формирования достаточно толстых (порядка сотен нанометров) слоёв $A_2^{III}B_3^{VI}$ в качестве диэлектрического слоя. Например, в работе [57] авторы исследовали кинетические закономерности получения гетероструктур Ga₂S₃-GaAs в вакуумированных кварцевых ампулах в диапазоне температур (580-850) К и давлении паров серы в пределах (10⁻² – 10) Па. Экспериментальные кинетические результаты роста слоёв Ga₂S₃ описываются зависимостью:

$$d^{2} = P \left[D_{0} \exp(-U/kT) \right] t, \qquad (1.4.1)$$

где d – толщина плёнки; Р – парциальное давление серы, D₀ – коэффициент диффузии, U – энергия активации, k – константа Больцмана, T – температура подложки GaAs, t – время.

Характер полученной зависимости свидетельствует о том, что скорость роста плёнок сульфида галлия лимитируется диффузией серы через плёнку.

В работе [58] исследована кинетика формирования гетероструктур Ga₂Se₃/GaAs в процессе термообработки подложек GaAs в парах селена в вакуумированных кварцевых ампулах. Установлено, что общая скорость роста плёнок Ga₂Se₃ ограничена диффузией селена, а зависимость толщины плёнки от продолжительности процесса описывается уравнением вида:

$$d^2 = D^* \cdot t, \qquad (1.4.2)$$

где d - толщина плёнки, D^{*} - эффективный коэффициент диффузии, t - время.

Из температурной зависимости толщины плёнки оценили энергию активации лимитирующей стадии процесса ГВЗ, которая имеет значение около 1,1 эВ. Кроме

этого, было обнаружено, что плёнки Ga₂Se₃, полученные при температуре выше 873 К, парциальном давлении паров селена 412 Па и времени процесса ГВЗ около 2 часов расслаиваются. Методом электронной микроскопии на сколе подложкаплёнка показано, что 2/3 общей толщины плёнки прочно связана с подложкой, а 1/3 – имеет тенденцию к отслоению. В работе предположен механизм образования слоя Ga₂Se₃, который обусловлен протеканием двух последовательных реакций:

1) в объёме подложки (на границе раздела слой – подложка) с выделением сверхстехиометричных атомов галлия:

 $2GaAs + Se_2 \rightarrow 2Ga_{0.667}[V_{Ga}]_{0.333}Se + 2/3Ga + 1/2As_4;$ (1.4.1)

2) сверхстехиометричные атомы галлия диффундируют к поверхности, где и взаимодействуют с селеном:

 $2/3Ga + 1/2Se_2 \rightarrow Ga_{0,667}[V_{Ga}]_{0,333}Se.$ (1.4.2)

Здесь селенид галлия Ga_{0,667}[V_{Ga}]_{0,333}Se обозначили кристаллохимической формулой, предложенной Ормонтом Б.Ф. [36].

На рисунке 1.4.2 приведена схема гетеровалентного замещения с учётом протеканием двух последовательных реакций: фронт 1 – реакция на границе раздела с выделением сверхстехиометричных атомов галлия; фронт 2 – реакция сверхстехиометричных атомов галлия с селеном на поверхности плёнки. Из приведённой схемы следует, что с течением времени в процессе отжига фронт 1 реакции ГВЗ смещается вниз в объём подложки, а фронт 2 - вверх. С учётом изоморфизма фаз GaAs и Ga₂Se₃, можно утверждать, что рост слоя по реакции 1.4.1 имеет топотаксический характер, а по реакции 1.4.2 – эпитаксиальный. В связи с этим, очевидно, и наблюдалось расслаивание толстых плёнок Ga₂Se₃, полученных методом ГВЗ. Более подробно, с привлечением микроскопических методов исследования, механизм роста гетероструктур на основе систем $A_2^{III}B_3^{VI}$ -



Рисунок 1.4.2 - Схема реакции гетеровалентного замещения: 1 – фронт реакции на границе раздела с выделением сверхстехиометричных атомов галлия (уравнение 1.4.1); 2 – фронт реакции сверхстехиометричных атомов галлия с селеном на поверхности слоя Ga₂Se₃ (уравнение 1.4.2).

Полученный параболический вид зависимости толщины плёнки в диапазоне от сотен нм до 2000 нм от времени, представленной на рисунке 1.4.3 [58], как и в работе [57], свидетельствует о диффузионном ограничении скорости процесса ГВЗ.



Рисунок 1.4.3 – Кинетическая зависимость толщины слоя Ga₂Se₃ от длительности процесса обработки GaAs при температуре 773 К при различном парциальном давлении паров селена: 1 – 40 Па, 2 – 412 Па.

Наблюдаемая зависимость скорости роста плёнки при фиксированной температуре подложки GaAs от парциального давление паров селена позволяет сделать вывод о том, что именно диффузия селена через плёнку ограничивает скорость реакции.

В дальнейших работах метод ГВЗ был развит и реализован как процесс термического отжига полупроводниковых подложек в парах халькогенов в реакторе типа «квазизамкнутый объём» (КЗО) с горячими стенками, размещённом в вакуумной камере установки. Технология получения тонких плёнок в КЗО подробно изложена в книге [59]. В нашем случае парциальное давление паров летучего халькогена (сера, селен или теллур) в объёме реактора определяется наименьшей температурой стенок КЗО. В связи с этим градиент температуры должен быть направлен от источника халькогена к подложке. На рисунке 1.4.4 приводится схематичное изображение квазизамкнутого объёма. Сам реакционный объем состоит из кварцевого стакана диаметром 60 мм и высотой 160 мм с графитовой крышкой, которая является подложкодержателем и содержит нагреватель. Графитовые стенки и дно содержат нагреватели из молибденовой проволоки. Температура нагревателей независимо прецизионно регулируется с помощью блока управления с точностью ±0,5 °C. КЗО смонтирован в вакуумной камере серийной установки ВУП-4. Вакуумная система которой обеспечивает давление остаточных газов в камере не хуже 10⁻⁴ Па.



Рисунок 1.4.4 - Поперечный разрез квазизамкнутого объёма цилиндрической формы для обработки полупроводниковых подложек в парах халькогенов: 1-измерительные термопары, 2,3,4- независимые нагреватели, 5- крышка-подложкодержатель из графита, 6- внешний стакан из графита,7- дно из графита, 8- внутренний стакан из кварца, 9- полупроводниковая подложка,10- источник халькогена.

Одним из достоинств данного метода является возможность уменьшения степени загрязнения реакционного объёма КЗО остаточными газами в вакуумной камере в процессе термообработки подложек в парах халькогенов. Это оказалось возможным благодаря так называемому эффекту "паровой пробки", когда пары халькогена, выходя наружу через технологические зазоры между кварцевым стаканом и крышкой КЗО, затрудняют диффузию остаточных газов вакуумной камеры внутрь КЗО. По результатам работы [59] в КЗО давление паров воды и кислорода может снижено на 2-3 порядка по сравнению с давлением в вакуумной камере. К технологическим недостаткам данного способа можно отнести некоторую инерционность нагревания и охлаждения подложки и источника паров халькогена. В связи с наличием технологического зазора между кварцевым крышкой, парциальное давление паров стаканом И халькогена может варьироваться в ограниченном диапазоне (~ 10⁻⁴ - 10) Па. Не смотря на эти ограничения, варьирование температуры подложки и парциального давления паров халькогена является достаточным для управления скоростью роста плёнок в диапазоне от 1 до 10 нм/мин. Кроме этого эффективным способом управления скоростью роста слоёв A₂^{III}B₃^{VI} является замедление скорости реакции ГВЗ путём создания некоторого противодавления летучего компонента В^V полупроводника А^ШВ^V в КЗО. Создание противодавления позволяет увеличить температуру подложки и тем самым улучшить условия для протекания эпитаксиального и топотаксического процесса роста плёнок, что в конечном счёте определяет структуру и электронные свойства границы раздела [60].

Методом ГВЗ реализованном в КЗО были получены и исследованы и другие гетероструктуры на основе полупроводников $A^{III}B^V$: In₂Te₃-InAs [61], In₂S₃-InAs [62], In₂Se₃-InAs [63].

В работе [61] авторы достаточно подробно исследовали возможные механизмы образования плёнки In₂Te₃ на подложках InAs в широком диапазоне температуры подложки (620 – 850) К и давления паров теллура (10⁻² – 10²) Па. Температура подложки даже 620 К является достаточной для заметной диссоциации арсенида индия, поэтому именно процесс ЭТОТ оказался определяющим количество макродефектов на границе раздела в гетероструктуре In₂Te₃-InAs. Создание в камере K3O дополнительного парциального давления паров мышьяка в соответствии со схемой реакции гетеровалентного замещения позволило сместить равновесие влево, то есть уменьшить степень диссоциации арсенида индия. Такой технологический приём позволил получить резкую границу раздела в гетероструктуре, которая не содержит макродефектов. При этом методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО или RHEED) установлено, что образующаяся плёнка In₂Te₃ имеет монокристаллическую структуру с упорядоченными CB и параметр кристаллической решётки 18,43 Å, что соответствует утроенному параметру для In₂Te₃ без упорядочения CB.

В работе [62] авторы методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) исследовали характер распределения основных компонентов соединения в тонких слоях In_2S_3 , выращенных на подложках InAs методом ГВЗ. Температура подложки варьировалась в интервале 470-520 К и парциальное давление паров серы – 10^{-1} – 10 Па. Анализ состава слоёв сульфида индия и границы раздела проводился вдоль клина травления, полученного методом ионного распыления. Показано, что концентрация серы линейно возрастает от границы раздела, расположенной приблизительно на глубине (22±4) нм, что предположительно соответствует образованию твёрдого раствора в системе In_2S_3 -InAs. По сообщению авторов, полученные слои имеют монокристаллическую структуру, соответствующую кубической фазе с параметром 0,5 нм. Полученное значение намного ниже ожидаемых оценок, полученных в данной работе (см. таблица 1.2.2 и рисунки: 1.2.3 и 1.2.4), а рассогласование параметров решёток составит 17 %. Как правило, при рассогласовании параметров кристаллических решёток более чем на 15 % твёрдые растворы в таких системах не образуются.

В работе [63] методами ДБЭО и электронной микроскопии исследовали гетероструктуры In₂Se₃-InAs(100) и In₂Se₃-InAs(111), полученные методом ГВЗ при температуре подложки 590-630 К. Установлено, что на подложках InAs(100), обработанных в парах селена, присутствует система рефлексов, соответствующая кубической решётке типа сфалерит с параметром 5,8 Å (метод ДБЭО), что на 4 % отличается от InAs. Полученное значение практически совпадает с расчётами по формуле Шомакера – Стивенсона (таблица 1.2.2 и рисунки: 1.2.3 и 1.2.4). Отличие значения параметра кристаллической решётки для этих же гетероструктур, полученное методом электронной микроскопии в просвечивающей геометрии (5,6 Å), авторы объясняют большей точностью метода. Из анализа электронограмм гетероструктур In₂Se₃-InAs(111), полученных методом электронной микроскопии в просвечивающей геометрии, параметр кристаллической решётки селенида

индия равен 11,45 Å. Авторы предположили, что плёнка имеет структуру шпинели с упорядоченными вакансиями индия.

В 1981 г. в работе [64] впервые сообщается о возможном гетеровалентном замещении в условиях сверхвысокого вакуума в установке МЛЭ в процессе хемосорбции сероводорода на подложку GaAs. нагретую 700 К. ДО Хемосорбированный при температуре 700 К сероводород на поверхности GaAs позволяет эффективно изменять электрические свойства барьера металл / полупроводник. Для структуры Al/n-GaAs высота барьера Шоттки уменьшается от 0,8 эВ до 0,4 эВ за счёт образования тонкого (~10 Å) сульфидного слоя с одновременным изменением структуры поверхности от C(2×8) к (2×1). Авторы подчёркивают, что уменьшение высоты барьера связано не с возможным легированием поверхности и проявлением эффекта Шоттки, а с изменением химического состава поверхности по данным Оже-анализа. За время экспозиции поверхности GaAs в потоке H₂S наблюдается увеличение интенсивности Ожелинии серы (152 эВ) и уменьшение – мышьяка (33 эВ), при этом интенсивность линии галлия (51эВ) остаётся постоянной. Можно предположить, что здесь при образовании туннельно-прозрачных слоёв имеет место именно топотаксическая реакция гетеровалентного замещения. Данная работа не вызвала широкого интереса, вероятно из-за применения сложного технологического оборудования для халькогенидной пассивации поверхностных электронных состояний в GaAs. Лишь в 1987 г. началось активное исследование халькогенидной пассивации полупроводников А^ШВ^V. В работах [65,66] авторы использовали достаточно простой метод для обработки поверхности GaAs в водном растворе сульфида натрия Na₂S·H₂O или сульфида аммония (NH₄)₂S. О последующем развитии за 10 лет халькогенидной пассивации изложено в обзоре В.Н. Бессолова и М.В. Лебедева [67]. Рассмотрение и более подробный анализ работ, относящихся к данной теме, найдёт своё отражение в некоторых разделах настоящей работы позднее.

Прочность связи (или энтальпия образования соединения) катион - анионного взаимодействия может быть использована для тенденциозного определения

45

возможного замещения одних анионов на другие в процессе термической обработки. Для гетеровалентного замещения анионов пятой группы анионами шестой группы очевидно, что этот процесс всегда энергетически выгоден, так как энтальпия образования халькогенидов типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ больше таковой для полупроводников типа $A^{III}B^V$ (Таблица 1.4.1.).

Полупроводники	Энтальпия	Полупроводники	Энтальпия
A III DV	образования,	$A_2^{III}B_3^{VI}$	образования,
A D	ккал/моль		ккал/моль
GaP	-24,4	Ga_2S_3	-122
GaAs	-17,7	Ga ₂ Se ₃	-97; (-105)
GaSb	-10,6	Ga ₂ Te ₃	-65; (-82,5)
InP	-21,5	In_2S_3	-84
InAs	-13,8	In_2Se_3	-51,7
InSb	-7,3	In_2Te_3	-45,8

Таблица 1.4.1 - Энтальпии образования полупроводников А^ШВ^V и А₂^ШВ₃^{VI} [21].

Особое внимание на процесс гетеровалентного замещения обратили авторы работы [68] при исследовании границы раздела в гетероструктуре ZnSe-GaAs, сформированной методом МЛЭ. Конгруэнтное испарение и диссоциация ZnSe из источника приносит на поверхность GaAs атомы или молекулы селена, способные к замещению атомов мышьяка на поверхности подложки. Рост слоя ZnSe начинается с момента, когда на поверхности образуется барьерный слой соединения Ga-Se достаточный для прекращения дальнейшего гетеровалентного замещения мышьяка селеном. Послеростовой отжиг плёнки ZnSe толщиной 30 Å на GaAs(110) при температуре 460 °C в течение 30 минут изменяет дифракционную картину (1×1)ZnSe на гексагональную. Оже-анализ при этом показывает отсутствие следов цинка, а атомное отношение Ga/Se приблизительно равно 2/3. Наблюдаемые изменения авторы интерпретировали, как образование гексагональной фазы Ga₂Se₃ в результате термостимулированного разложения ZnSe и гетеровалентного замещения Se \rightarrow As. Образование гексагональной фазы

связано, вероятно, с большим ориентационным влиянием ZnSe или GaSe, которые образует фазы гексагональной сингонии, чем GaAs или Ga₂Se₃, которые образуют фазы кубической сингонии. На полярной поверхности GaAs(100), оканчивающейся атомами галлия, при аналогичных условиях роста ZnSe заметного гетеровалентного замещения Se →As на начальных стадиях не наблюдается, так как атомы селена могут сразу образовывать связи Ga-Se.

В работе [69] в качестве метода исследования применялась спектроскопия комбинационного рассеяния и было установлено, что кроме системы ZnSe/GaAs и в других изоэлектронных системах CdTe/InSb и CdS/InP, которые образуют реактивную границу раздела, наблюдается образование на границе раздела соответствующих соединений In и Te или In и S (вероятно In₂Te₃ и In₂S₃). Детальное измерение частотного сдвига фононов ZnSe позволило авторам сделать предположение о формировании локальных напряжённых островковых областей Ga₂Se₃ на границе раздела из-за значительного несоответствия параметров решётки Ga₂Se₃ и ZnSe или GaAs. В связи с чем начальные слои ZnSe также испытывают двухосные напряжения, которые снимаются через несколько атомных слоёв.

развития И исследования процесса Актуальность изовалентного И гетеровалентного замещения, как альтернативного более простого метода для формирования некоторого класса наногетероструктур, подтверждается повышенным интересом к получению и исследованию низкоразмерных физических объектов на основе полупроводников А^ШВ^V. В одной из последних работ [70] изложены результаты получения и исследования наноразмерных слоёв тройных твёрдых растворов на поверхности полупроводниковых подложек из соединений А^ШВ^V. Более широкозонные слои твёрдых растворов формировали в процессе отжига подложек GaSb в парах фосфора и мышьяка, и InAs и GaAs – в парах фосфора. Следствием формирования тройных твёрдых растворов на поверхности подложек является существенное увеличение интенсивности фотолюминесценции. Это явление авторы объясняют подавлением процессов безызлучательной поверхностной рекомбинации полупроводника при наращивании на нём более широкозонного эпитаксиального слоя (так называемый эффект «широкозонного окна»).

В работе [71] авторы обсуждают наиболее важные с термодинамической изовалентного обмена в зрения факторы, влияющие на процесс точки стандартных условиях МЛЭ при гетероэпитаксии. Во-первых, возникающие деформационные эффекты на свободной от напряжений плоской поверхности почти всегда оказывают сопротивление реакциям замещения. А иногда, напротив, выступают в качестве движущих сил, например при формировании квантовых фактором, точек. Вторым весьма важным влияющим на кинетику И термодинамику поверхностных реакций замещения, является реконструкция поверхности подложки и образующейся плёнки. И третьим, наиболее важным фактором, является (в случае образования слоёв наноразмерного масштаба) изменение свободной поверхностной энергии, которая и определяет возможность протекания или отсутствия реакции замещения. Кроме того, процессы сегрегации с участием высвободившихся анионов (или катионов) могут оказывать влияние на конечные свойства как границы раздела подложка – плёнка, так и на свойства самой плёнки.

Все эти факторы в полной мере можно отнести и к методу ГВЗ в случае формирования наноразмерных слоёв A₂^{III}B₃^{VI} на поверхности полупроводников $A^{III}B^{V}$. Принципиальным ГВ3 МЛЭ отличием метода OT является то обстоятельство, что скорость химической реакции замещения и, соответственно скорость роста плёнок и их структура неразрывно зависят только от температуры подложки. Однако это не исключает возможности существования таких технологических условий (температура подложки, парциальное давление паров формировать халькогена И длительность процесса), которые позволят наногетероструктуры с совершенной границей раздела.

48

ГЛАВА 2 ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР А2^{III}B3^{VI}-А^{III}B^V

2.1 Методы подготовки подложек $A^{III}B^V$ и образование собственных оксидов на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$

Совершенство поверхности полупроводниковых подложек в значительной функциональные параметры мере определяет современных электронных приборов. На современном этапе развития микро- и наноэлектроники качество поверхности полупроводниковых подложек играет всё более значительную роль. Физико-химические методы подготовки поверхности подложек, такие как химико-механическое полирование (ХМП) и химико-динамическое полирование (ХДП), базовыми В настоящее время являются при производстве полупроводниковых подложек.

В экспериментальных исследованиях, представленных в данной работе, использовались различные полупроводниковые подложки А^{III}В^V: арсенид галлия, фосфид галлия и арсенид индия (Таблица 2.1.1).

Полупроводник	Торговая	марка	И	Тип	проводимости	И
	ориентация	подложки		концент	грация носителей, (см-3)	
GaP	ФГЭС-2	2-17, (111)			n, $1, 5 \cdot 10^{17}$	
	ΦΓЭΤ-	3-17, (100)			n, 3,0 $\cdot 10^{17}$	
GaAs	АГЧ-2	25a, (100)			n, $1,5 \cdot 10^{16}$	
	АГЧО-1	-35a, (111)			n, 2,0 $\cdot 10^{16}$	
	АГН («ері-	ready»), (10	0)		n, 1,2 $\cdot 10^{16}$	
	АГЧ-	-1, (100)			n, 4,0 $\cdot 10^{17}$	
InAs	ИМЭС)- 3a, (100)			n, $1, 2 \cdot 10^{16}$	
	ИМЭ	-a, (111)			n, $1,2.10^{16}$	

Таблица 2.1.1 - Основные типы полупроводниковых подложек для исследования.

Кроме этого в некоторых экспериментах для исследования использовали подложки арсенида галлия с эпитаксиальным слоем твёрдых растворов Al_xGa₍₁.

Отдельные экспериментальные исследования были $_{x}$ As. проведены на высококачественных подложках из арсенида галлия готовых для эпитаксии, так называемые «epi-ready» подложки. В основном для проводимых исследований использовали промышленные подложки, полученные из слитков, выращенных методом Чохральского с финишным химико-механическим полированием. Использование финишного химико-механической полирования поверхности полупроводниковых подложек для получения высококачественной поверхности в значительной степени нарушает структуру кристалла. Такие нарушения вглубь подложки 5-10 мкм [72]. Для распространяются ДО удаления повреждённого слоя часто используется метод ХДП, который предусматривает непрерывное перемешивание раствора или вращение подложки в процессе травления. Толщина удаляемого слоя полупроводника обычно в несколько раз превышает толщину нарушенного слоя. Следовательно, для каждого типа полупроводниковых подложек с учётом ориентации и скорости травления, длительность процесса ХДП подбирается индивидуально.

В случае присутствия органических загрязнений процесс подготовки подложек необходимо начинать С отмывки путём кипячения В смеси изопропилового спирта с ацетоном в соотношении 4:1 в течение 10 минут. А для удаления структурно нарушенного слоя подложек из GaAs наиболее часто используется метод ХДП поверхности в смеси концентрированной (98 %) серной кислоты марки о.с.ч. (особо чистый), концентрированном (30 %) растворе перекиси водорода марки о.с.ч. и деионизованной (или бидистиллированной) воды ($mH_2SO_4 : nH_2O_2 : kH_2O$) [72-74]. Соотношение компонентов и температура травителя определяют кинетику растворения и качество получаемой поверхности. Достаточно широкий диапазон соотношения компонентов травителя обеспечивает высококачественные зеркальные поверхности плоскостей {100}В и {111}В. В работе [72] авторами было показано, что скорость травления не зависит от концентрации свободный носителей и примесей в подложке. Эффективным методом, увеличивающим скорость травления в несколько раз, является перемешивание раствора в процессе травления. Кроме того, ориентация подложки оказывает влияние и на скорость травления, и на качество поверхности. При прочих равных условиях минимальная скорость травления (1-2 мкм/мин.) оказывается для плоскостей {111}В и {111}А. Однако в отличие от {111}В, зеркальной поверхности на {111}А после травления достичь не удаётся. В связи с этим, в основном, в качестве рабочих плоскостей используются поверхности подложек {100}В или {111}В.

Результаты работ [75-78] показывают, что для формирования наименьшей морфологической неоднородности поверхности подложек GaAs оптимальным является раствор $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 5:1:1$ при средней скорости травления 2-3 мкм/мин при комнатной температуре. Следовательно, длительность процесса травления варьировалась в интервале $8\div10$ минут для гарантированного удаления с поверхности подложки всего нарушенного слоя. Затем пластины промывались в проточной деионизованной (или бидистиллированной) воде и сушились центрифугированием на воздухе. Выбранный режим травления подложек из GaAs применялся во всех последующих экспериментах, представленных в настоящей работе, начиная с работы [58].

Поскольку применяемый для травления раствор содержит в своём составе сильный окислитель (перекись водорода), в процессе травления образуется тонкий слой оксидов сложного состава [79]. В связи с этим поверхность арсенида галлия становится гидрофильной, то есть после отмывки в деионизованной воде В водой. работе [80] полностью смачивается авторы, используя термодинамический и кинетический подход, рассмотрели возможный механизм формирования и состав приповерхностного и поверхностного слоёв после химического травления в кислых и щелочных средах. Авторы пришли к выводу, что лимитирующей стадией травления является растворение окисленных форм мышьяка, что, в свою очередь, может приводить к нарушению стехиометрии поверхности и образованию точечных дефектов (вакансия галлия V_{Ga} и антиструктурный дефект As_{Ga}) в приповерхностном слое. А поверхностный оксид должен преимущественно состоять из наиболее стабильных оксидов галлия -

 Ga_2O_3 , оксида мышьяка - As_2O_3 и элементарного мышьяка As. Кроме того, дополнительно элементарный мышьяк может образовываться в результате твёрдофазной реакции: $As_2O_3 + 2GaAs = 2Ga_2O_3 + 4As$.

Для удаления с поверхности подложек GaAs образовавшихся оксидов в работе [77] авторы предложили обрабатывать в 10 % спиртовых (этанол) растворах соляной (HCl) или плавиковой (HF) кислот. После такой обработки GaAs становилась гидрофобной, поверхность что свидетельствует об оксидного эффективном удалении слоя, однако НИ дополнительных морфологических неоднородностей, ни сглаживающего эффекта авторы не обнаружили. Плотность дефектов, связанных с выходом краевых дислокаций, оказалась менее 10³ см⁻². Таким образом, обработку в растворах соляной или плавиковой кислот можно рассматривать, как финишную процедуру для получения качественной поверхности свободной от оксидов.

B работе [81] в качестве финишной (после травления в растворе $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 5:1:1$) обработки поверхности GaAs авторы использовали не спиртовой, а 10 % водный раствор HCl. После «освежения» в течение 1-2 минут в таком растворе поверхность полностью становилась гидрофобной, что свидетельствует об удалении остаточных поверхностных оксидов. При этом коэффициента неидеальности, полученные ИЗ значения вольт-амперных характеристик (BAX), для структур с барьером Шоттки Al-GaAs(111) и Au-GaAs(111) были близки к единице, что также свидетельствует 0 высококачественной морфологической однородности поверхности. Более морфологии поверхности подробно влияние на eë электрофизические характеристики будет рассмотрен позднее в следующих главах настоящей работы.

Исследованиями методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показано, что после травления подложек из GaAs(100) в растворе

52

 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 5:1:1$ с последующей обработкой в 10 % водном растворе HCl поверхность обладает хорошей морфологической однородностью (рисунок 2.1.1).



Рисунок 2.1.1 - РЭМ-изображение поверхности GaAs(100) после ХДП, увеличение ×300 000.

Образование каких-либо поверхностных неоднородностей, связанных с краевыми и линейными дислокациями или иными ростовыми дефектами, не выявлено. Более детальными исследованиями поверхности подложек GaAs(100) и GaAs(111) методом атомно-силовой микроскопии (ACM) обнаружено небольшое отличие масштабов однородности в зависимости от ориентации подложки. На рисунках 2.1.2 и 2.1.3 представлены изображения поверхности и профили сечений после стандартной процедуры травления с последующим «освежение» в 10 % водном растворе HCl для GaAs(100) и GaAs(111), соответственно.



Рисунок 2.1.2 - АСМ-изображение и профиль сечения поверхности GaAs(100)

после ХДП.



Рисунок 2.1.3 - АСМ-изображение и профиль сечения поверхности GaAs(111) после ХДП.

Из рисунка 2.1.2 можно оценить значения отношения средней высоты неоднородностей (h~15-20 нм) к латеральным размерам (d~100 нм) для поверхности GaAs(100): h/d = 0,15-0,20. Из рисунка 2.1.3 аналогичное отношение h/d (h~3-5 нм и для d~100 нм) имеет значения 0,03-0,05 для GaAs(111). При этом поверхностная плотность «ямок» глубиной 10-20 нм, выявленных в процессе травления GaAs(100), колеблется в пределах (5 \cdot 10⁹ – 10¹⁰) см⁻². На поверхности GaAs(111) аналогичные «ямки» не наблюдаются. Таким образом, при прочих равных условиях подготовки подложек относительная неоднородность поверхности GaAs(100) имеет в 4-5 раз большие значения, чем GaAs(111). Это может быть связано с тем, как установлено ещё в работе [72], что реакционная способность грани GaAs(100) и, следовательно, скорость её травления при кинетическом режиме ограничения в несколько раз выше, чем GaAs(111).

Наилучшей поверхностной однородностью обладают промышленные подложки GaAs(100) готовые для эпитаксии (epi-ready substrate). На ACMизображении (рисунок 2.1.4 а), полученном в масштабе 5×5 мкм², различимы ступени, сформированные отжигом В сверхвысоком атомные вакууме. Относительная неоднородность (отношение h/d) таких подложек имеет значение ~ 0,001 (рисунок 2.1.4 б).







Подложки InAs(100) и InAs(111) подготавливались методом химикодинамического полирования в смеси азотной, плавиковой и серной кислот HNO₃:HF:H₂SO₄ = 1:8:4 при средней скорости травления 8-10 мкм/мин при комнатной температуре. Следовательно, длительность травления варьировалась в интервале 2÷3 минут для необходимости удаления с поверхности подложки всего нарушенного слоя. Затем пластины промывались в проточной деионизованной (или бидистиллированной) воде и сушились центрифугированием на воздухе. В качестве финишной (после ХДП) обработки поверхности InAs так же, как и для GaAs использовали 10 % водный раствор HCl. Поверхность имела зеркальный блеск и полностью становилась гидрофобной после «освежения» в течение 1-2 минут в таком растворе, что свидетельствует об удалении остаточных поверхностных оксидов.

На рисунке 2.1.5 представлены изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии поверхности (а) и поперечного скола (б) подложки InAs (111) после ХДП. На поверхности не наблюдается никаких ростовых дефектов или дислокаций.



Рисунок 2.1.5 - РЭМ-изображение поверхности (а) и скола (б) подложки InAs(111) после ХДП.

Исследование методом ACM поверхности InAs(100) после ХДП показало, что среднее значение отношения высоты неоднородностей к их латеральным размерам h/d = 0,003-0,007, что соответствует достаточно высокому уровню гладкости поверхности (рисунок 2.1.6 б). При этом поверхностная плотность «ямок» глубиной 0,5-0,7 нм, выявленных в процессе травления InAs(100), колеблется в пределах $3 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^9$ см⁻² (рисунок 2.1.6 а).



Рисунок 2.1.6 - АСМ-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности InAs(100) после ХДП.

Для подготовки подложек GaP ориентации (100) и (111) используется метод ХДП в водном растворе гидроксида калия (КОН) и ферроцианида калия (K₃[Fe(CN)₆]) [73,82]. Соотношение компонентов, температура раствора и перемешивание в процессе травления определяют кинетику полирующего растворения и качество поверхности. В работе [82] установлено, что водный раствор, содержащий 0,5 моль/л КОН и 1,0 моль/л K₃[Fe(CN)₆], отличный травитель для формирования меза-структур на GaP(100) и (111) при скорости 2-4 мкм/мин. Для достижения наименьшей неоднородности поверхности подложек GaP(100) и (111) применялся водный раствор, содержащий 1,0 моль/л K_3 [Fe(CN)₆] и 1,3 моль/л КОН. Средняя скорость травления составляла около 2 мкм/мин при температуре T = 65 °C. При этом, как установлено исследованиями методом РЭМ, зеркальная поверхность образуется с обеих сторон подложки GaP(100) и со стороны GaP(111)В (рисунок 2.1.7 б). Со стороны GaP(111)А образуются ямки травления плотностью порядка 3·10⁴ см⁻² (рисунок 2.1.7 a), что соответствует плотности ростовых дефектов или дислокаций в подложках, выращенных Чохральского. Аналогичные ямки травления метолом наблюдались на поверхности подложек GaAs(111)А после травления в растворах на основе системы H₂SO₄:H₂O₂: H₂O [78].



a)

б)

Рисунок 2.1.7 - РЭМ-изображение поверхности GaP(111)A (а) и GaP(111)B (б) после ХДП.

Исследование методом АСМ поверхности GaP(111) после ХДП (рисунок 2.1.8) показало, что среднее значение отношения высоты неоднородностей к их латеральным размерам h/d = 0,007-0,010, что сравнимо с качеством подготовки поверхности подложек из GaAs и InAs. Длительность травления варьировалась в интервале 13÷15 минут для необходимости удаления с поверхности подложки всего нарушенного слоя. Затем полупроводниковые пластины промывались в

проточной деионизованной (или бидистиллированной) воде и сушились центрифугированием на воздухе.



Рисунок 2.1.8 - АСМ-профиль сечения поверхности GaP(111)В после ХДП.

Таким образом, на основе проведённых исследований были выбраны составы полирующих травителей, длительность и условия полирования подложек, обеспечивающих получение высококачественной зеркальной поверхности A^{III}B^V для экспериментальных исследований.

Поверхностная плотность «ямок» травления, выявленных методом ACM, варьируется в пределах $(10^9 - 10^{10})$ см⁻², что на 5-6 порядков превышает плотность ростовых дефектов подложек. Исходя из этого, можно предположить, что образование микронеоднородностей на поверхности в процессе травления имеет случайный характер, не связанный с ростовыми дефектами подложки. Возможным источником таких неоднородностей может служить реакция образования собственных оксидов на поверхности A^{III}B^V в процессе травления, отмывки в воде и сушки на воздухе. Многие технологические операции при производстве полупроводниковых приборов сопровождаются воздействием атмосферы открытые участки поверхности Сложные на подложек. полупроводниковые соединения типа $\boldsymbol{A}^{III}\boldsymbol{B}^V$ достаточно легко окисляются кислородом воздуха и практически мгновенно образуют тонкие (~1-3 нм) слои собственных [83]. Фазовый собственных оксидов состав оксидов $A^{III}B^{V}$ полупроводников достаточно хорошо [83-88]. типа исследован Собственные оксиды GaAs и InAs представляют собой тонкие аморфные слои, которые в основном состоят из трёхвалентного оксида галлия (Ga₂O₃), трёхвалентного и пятивалентного оксидов мышьяка (As₂O₃ и As₂O₅) или оксида индия (In_2O_3) и аналогичных оксидов мышьяка (As_2O_3 и As_2O_5), соответственно [84-86]. Собственные оксиды GaP в основном состоят из трёхвалентного оксида галлия (Ga₂O₃) и пятивалентного оксида фосфора (P_2O_5) или тройного оксида галлия и фосфора (GaPO₄) [85]. Так как невозможно разделить оксиды, образованные в процессе травления или отмывки, от оксидов, которые в дальнейшем образуются в процессе окисления поверхности на воздухе. Следовательно, состав собственных оксидов, образовавшихся на воздухе, и свойства поверхности будут зависеть и от процесса травления и от последующих финишных обработок. Степень влияния таких финишных обработок на конечные электрофизические характеристики гетероструктур интенсивно исследуется для различных полупроводников А^ШВ^V [83,84,86]. Более того, состав собственных оксидов, их структура и свойства поверхности зависят не только от вида финишной обработки, но и от длительности хранения подложек. В период хранения подложек (обычно при комнатной температуре) на поверхности протекают твёрдофазные химические реакции взаимодействия собственных оксидов с подложкой. В работе [89] авторы исследовали влияние на свойства и состав поверхности подложек из полуизолирующего GaAs различных обработок и последующего хранения на воздухе и в вакууме. В качестве финишной обработки использовали растворы NH₄OH:H₂O = 1:10 или HCl:H₂O = 1:1, качество поверхности оценивали по измерениям угла смачивания, состав исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Изменение угла смачивания не зависит от вида обработки, а определяется только длительностью хранения. Однако, условия хранения (в вакууме или на воздухе) начинают влиять на угол смачивания при длительности более 40 дней. При этом во всех случаях наблюдалось увеличение концентрации Ga₂O₃, но на воздухе рост концентрации

происходил быстрее, а толщина слоёв собственных оксидов, измеренных методом эллипсометрии, увеличилась от 1,52 нм (сразу после обработки) до 1,86 нм (100 дней в вакууме) и 2,14 нм (100 дней на воздухе). Ранее в работе [90] было обнаружено изменение профиля химического состава на границе раздела GaAs/собственный оксид. Ha внешней поверхности оксида отношение концентрации оксидов Ga₂O₃/As₂O₃ = 2:1, а на границе раздела оксид-GaAs это отношение составляет 10:1. При этом на границе раздела обнаружено присутствие Изменение элементарного мышьяка. отношения концентрации оксидов Ga₂O₃/As₂O₃ в сторону увеличения концентрации оксида галлия Ga₂O₃ и присутствие элементарного мышьяка обусловлено, вероятно, твёрдофазным взаимодействием оксида мышьяка с подложкой GaAs по схеме:

$$As_2O_3 + 2GaAs = 2Ga_2O_3 + 4As.$$

С учётом протекания возможных поверхностных твёрдофазных реакций, в последнее время особый интерес проявляется к проблемам стабильности свойств поверхности подложек готовых для эпитаксии (epi-ready) [89,91]. В работе [91] обратили внимание на нестабильность ростовых эпитаксиальных авторы процессов на подложках, отличающихся длительностью хранения. Поверхность подложек из GaAs исследовали методом ACM после различных процедур: 1) хранение при температуре 200 °C, 2) при комнатной температуре и 3) при – 20 °C, включая последующий отжиг в молекулярном водороде в установке МОГФЭ. Авторы пришли к выводу, что главной причиной старения подложек является твёрдофазная реакция $As_2O_3 + 2GaAs = 2Ga_2O_3 + 4As$, которая приводит к образованию оксида галлия при длительном хранении. Кроме того, было отмечено, что эта реакция протекает неравномерно по всей поверхности, а стимулируется дефектами на краях атомных ступеней поверхности подложки. Результатом этой реакции явилось неравномерное локальное скопление оксида галлия Ga₂O₃, которое обнаруживается в виде «ямок» травления на поверхности подложек после обработки в растворе HCl. Плотность «ямок» травления приблизительно составляет $3 \cdot 10^9$ см⁻² и незначительно возрастает с увеличением срока хранения подложек. Таким образом, высокая температура или длительное хранение «epi-ready» подложек приводит к деградации атомно-гладкой поверхности и к ухудшению качества дальнейших эпитаксиальных ростовых процессов.

В другой работе [92] методом АСМ также обнаружили на поверхности подложек GaAs «ямки» плотностью порядка 10⁹ см⁻² и глубиной до 12 нм при латеральных размерах до 70 нм после термического удаления собственного оксида в условиях сверхвысокого вакуума. Факт образования таких «ямок» авторы объясняют протеканием двух последоватедьных твёрдофазных реакций:

1) $As_2O_3 + 2GaAs = 2Ga_2O_3 + 4As$ с образованием более стабильного оксида - Ga_2O_3 , которая идёт при нагревании подложки вплоть до 300 °C;

2) $Ga_2O_3 + 4GaAs = 3Ga_2O + 4As$ с образованием летучего Ga_2O , которая протекает при нагревании выше 500°С.

«Ямки» образуются именно в тех местах, где эти реакции протекают наиболее полно.

Таким образом, несмотря на различающиеся финишные процедуры, которым подвергались подложки GaAs, InAs и GaP, плотность обнаруженных дефектов («ямок») имеет приблизительно один и тот же порядок $\sim 10^9$ см⁻². Вероятно такая плотность является следствием отклонения реальных атомных плоскостей, выходящих на поверхность подложки, от идеальной (сингулярной) поверхности, которое и приводит к образованию краевых ступенчатых дефектов. Которые, в свою очередь, и определяют плотность микродефектов, кинетические и диффузионные процессы и химические реакции на реальной поверхности. Следовательно, вследствии неоднородности поверхности полупроводников образование собственных оксидов будет происходить неравномерно. Это может приводить к локальной неоднородности как по химическому составу, так и по структуре. После завершения процесса образования слоя собственного оксида при комнатной темепратуре, твёрдофазные превращения с самом слое и на границе раздела будут продолжаться. В связи с этим история финишных обработок и последующего хранения полупроводниковых подложек будет влиять на процессы формирования тонких эпитаксиальных слоёв и других наноразмерных объектов.

2.2 Топология поверхности слоёв фазы $A_2^{III}B_3^{VI}$ в гетероструктурах $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$

Топология и морфология поверхности полупроводников привлекает к себе всё большее внимание в связи с возникающими технологическими проблемами при формировании наноразмерных объектов (квантовых точек, квантовых проволок, сверхрешёток и т.д.). В последнее десятилетие особенно интенсивно развивается применение разнообразных методик на основе метода атомносиловой микроскопии для анализа поверхности полупроводников. Простота подготовки образцов для исследования и проведение самих измерений порой осложняется трудностями однозначной интерпретации полученных результатов. Достоверность результатов исследования топологии поверхности, полученных с помощью метода ACM, возрастает в сочетании с уже классическим методом растровой электронной микроскопии.

Как и в предыдущем разделе 2.1, сочетанием методов АСМ и РЭМ были исследованы поверхности полупроводниковых подложек GaAs, InAs и GaP после обработки в парах селена. Площадь анализируемой поверхности достаточно мала (0,25 – 25 мкм²) по-сравнению с размерами исследуемых образцов, следовательно есть вероятность обнаружить топологические отличия в пределах одного образца в различных точках. В связи с чем каждый образец исследовался в нескольких точках, а анализ полученных результатов проводился методом сравнения двух образцов, отличающихся каким-либо технологическим параметром.

Как было установлено исследованиями электрофизических параметров структур с барьером Шоттки Me/Ga₂Se₃-GaAs в работах [33,81] туннельнопрозрачные для электронов слои халькогенида галлия Ga₂Se₃ образуются на поверхности GaAs после кратковременной (5-10 минут) обработки в парах селена при температуре 603-623 К. Такие технологические параметры соответствуют начальной стадии гетеровалентного замещения атомов мышьяка в подложке GaAs на атомы селена. Поверхность именно таких образцов, соответствующих начальным стадиям ГВЗ, исследовалась методом АСМ и РЭМ.

63

На рисунке 2.2.9 приведены трёхмерное (3D) изображение площадью 5×5 мкм² и профиль сечения поверхности GaAs(100) после ХДП. Высота средней неоднородности составляет 10-12 нм, что сравнимо с этой же величиной на рисунке 2.1.2.



Рисунок 2.2.9 - 3D ACM-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности GaAs(100) после ХДП.

На рисунке 2.2.10 приведены трёхмерное (3D) изображение площадью 5×5 мкм² и профиль сечения поверхности GaAs(111) после ХДП. Не принимая во внимание некоторые артефакты (вероятно пылинки), поверхность имеет высокую гладкость. Высота средней неоднородности составляет 1-2 нм, что сравнимо с этой же величиной на рисунке 2.1.3. Как уже отмечалось, однородность поверхности с ориентацией (111) выше, чем (100).



Рисунок 2.2.10 - 3D АСМ-изображение (вверху) и профиль сечения (внизу) поверхности GaAs(111) после ХДП.

После кратковременной (~1 мин.) обработки GaAs(100) в парах селена при температуре подложки 603 К поверхность становится более гладкой (рисунок 2.2.11), на которой хорошо различимы образовавшиеся островки фазы Ga₂Se₃ высотой 40–50 нм и латеральными размерами от 200 до 400 нм. После такой же кратковременной обработки GaAs(111) в парах селена на поверхности также наблюдаются (рисунок 2.2.12) образовавшиеся островки фазы Ga₂Se₃ высотой около 30 нм и латеральными размерами до 400 нм. В обоих случаях поверхностная плотность образовавшихся островков порядка ~10⁸ см⁻². После увеличения продолжительности обработки GaAs(111) до 6 минут основная поверхность становится ещё более гладкой, а высота островков возрастает до 60 нм при латеральных размерах до 450 нм (рисунок 2.2.13). При этом плотность островков снижается до ~10⁷ см⁻².



Рисунок 2.2.11 - 3D АСМ-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности GaAs(100) после обработки в парах селена в течение 1 минуты.



Рисунок 2.2.12 - 3D АСМ-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности GaAs(111) после обработки в парах селена в течение 1 минуты.



Рисунок 2.2.13 - 3D ACM-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности

GaAs(111) после обработки в парах селена в течение 6 минут.

Таким образом, снижение поверхностной плотности островков при увеличении продолжительности обработки GaAs(111) обусловлено, вероятно, поверхностным массопереносом при котором менее стабильные островки исчезают, более стабильные увеличиваются в размерах, а остальная поверхность становится более гладкой.

На рисунке 2.2.14 приведены трёхмерное (3D) изображение площадью 5×5 мкм² (а) и профиль сечения (б) поверхности InAs(100) после ХДП. Высота средней неоднородности составляет 1-2 нм.



Рисунок 2.2.14 - 3D ACM-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности InAs(100) после ХДП.

На рисунках 2.2.15, 2.2.16 и 2.2.17 приведены трёхмерные АСМ-изображения поверхности подложек InAs(100) и соответствующие профили сечений после обработки в парах селена в течение 15 минут при различных температурах: 533 К, 553 К и 573 К, соответственно.



Рисунок 2.2.15 - 3D ACM-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности InAs(100) после обработки в парах селена в течение 15 минут при температуре 533 К.

На рисунке 2.2.15 следует отметить, что поверхность стала более гладкой и на ней заметно начало формирования островков (белые точки) фазы In_2Se_3 плотностью ~10⁸ - 10⁹ см⁻². После увеличения температуры подложки до 553 К поверхность становится ещё более гладкой, размеры островков заметно увеличиваются, а их плотность снижается до ~10⁷ см⁻² (рисунок 2.2.16).



Рисунок 2.2.16 - 3D ACM-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности InAs(100) после обработки в парах селена в течение 15 минут при температуре

После дальнейшего увеличения температуры подложки до 573 К образование островков не наблюдается, то есть образуется сплошной слой In_2Se_3 с неоднородностью практически соответствующей исходной поверхности (рисунок 2.2.17).



Рисунок 2.2.17 - 3D АСМ-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности InAs(100) после обработки в парах селена в течение 15 минут при температуре 573 К.

Увеличение длительности процесса при постоянной температуре (553 К) подложки InAs(111) также приводит к увеличению размеров островков и уменьшению их поверхностной плотности (аналогичные выводы сделаны и для GaAs(111)). На рисунке 2.2.18 приведены изображения поверхности InAs(111) после обработки в парах селена при температуре подложки 553 К, полученные в РЭМ, при различной продолжительности процесса обработки: а) 1 мин., б) 5 мин.



Рисунок 2.2.18 - РЭМ-изображение поверхности InAs(111) (температура подложки 553 К) при различной продолжительности процесса обработки: а) 1 мин., б) 5 мин.

На рисунке 2.2.19 приведены АСМ-изображение и профиль сечения поверхности подложки GaP(111) после обработки в парах селена в течение 1 минуты при температуре 673 К. На рисунке 2.2.19 хорошо видны островки Ga₂Se₃ высотой 15–35 нм и латеральными размерами от 30 до 120 нм поверхностной плотностью ~ 10^8 см⁻².



Рисунок 2.2.19 - АСМ-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности GaP(111) после обработки в парах селена в течение 1 минуты при температуре

Аналогичные результаты были получены при исследовании поверхности эпитаксиальных слоёв состава $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ после обработки в парах селена в течение 15 минут при температуре 603 К. На рисунке 2.2.20 хорошо видны островки новой фазы, вероятнее всего Ga_2Se_3 , высотой 3–5 нм и латеральными размерами от 50 до 80 нм поверхностной плотностью ~7.10⁸ – 10⁹ см⁻². На поверхности эпитаксиальных слоёв с увеличенным содержанием алюминия состава $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ после обработки в парах селена в тех же условиях островки не обнаружены. Вероятно, это связано с тем, что связь Al – As прочнее, чем Ga – As и поэтому реакция ГВЗ в $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ начинается при более высокой температуре.



Рисунок 2.2.20 - 3D ACM-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности эпитаксиальных слоёв состава Al_{0.15}Ga_{0.85}As после обработки в парах селена в течение 15 минут при температуре 603 К.

Увеличение температуры подложки InAs и GaAs или продолжительности процесса приводит к увеличению размеров островков и снижению ИХ поверхностной плотности от ~ 10⁸-10⁹ см⁻² вплоть до образования сплошного Это обусловлено температурной зависимостью слоя. поверхностного массопереноса и кинетическими ограничениями при которых менее стабильные островки исчезают, а более стабильные увеличиваются в размерах. Установление какой-либо закономерности осложняется тем, что на температурную зависимость поверхностного массопереноса накладывается температурная зависимость реакции ΓB3 соответственно, образующегося скорости И, количества $A_2^{III}B_3^{VI}$. Однако следует отметить общую закономерность: халькогенида максимальная плотность островков (~ 10⁸-10⁹ см⁻²) достигается при определённой температуре для каждого материала подложки (InAs, GaAs и GaP) в процессе кратковременных обработках в парах селена. При этом, как было установлено, температура подложки практически линейно согласуется с соответствующими значениями стандартной энтальпии образования полупроводников (рисунок 2.2.21).



Рисунок 2.2.21 - Температура подложки полупроводников А^ШВ^V в процессе ГВЗ и соответствующие значения стандартной энтальпии образования.
Наблюдаемая максимальная в экспериментах плотность островков коррелирует с плотностью микродефектов, образующихся на поверхности подложек после ХДП. Следовательно, можно предположить, что такая плотность наноостровков характерна именно для начальной стадии процесса ГВЗ. При этом температура подложки для каждого полупроводника, при которой отмечается начало процесса ГВЗ, определяется только его термической устойчивостью к диссоциации.

Таким образом, наблюдаемая максимальная плотность островков ~ 10^{8} - 10^{9} см⁻², достигается при минимизации продолжительности процесса обработки в парах селена и при минимально возможной для начала реакции ГВЗ температуре подложки, которая зависит от термической устойчивости полупроводника к диссоциации. Такие значения поверхностной плотности образовавшихся островков соответствуют аналогичным значениям плотности микродефектов на поверхности после ХДП и последующего образования собственных оксидов (рисунок 2.1.2 и рисунок 2.1.6), то есть островки халькогенида $A_2^{III}B_3^{VI}$ зарождаются на тех же микродефектах.

2.3 Определение толщины слоёв A₂^{III}B₃^V нанометрового диапазона 2.3.1 Методика эллипсометрических измерений

Эллипсометрические исследования пленок Ga₂Se₃ на подложках GaAs были проведены на эллипсометре ЛЭФ-ЗМ [54]. В качестве источника монохроматического излучения в приборе используется лазер ЛГ-66 с длиной волны λ = 632,8 нм. Измерения были проведены по нулевой методике. Исследования каждого образца были проведены при трех значениях угла падения света ϕ : 45°, 55° и 65°. Для исследования пленок использовалась однослойная модель. В случае применимости однослойной модели предполагается, что комплексный показатель преломления подложки равен $N_0 = n_0 - i \cdot k_0$, а комплексным показателем преломления плёнки на равен $N_1 = n_1 - i \cdot k_1$. Если задать конкретные значения N_0 и N_1 , то можно рассчитать теоретические значения ψ_i и Δ_i , соответствующие определенным значениям толщины пленки d_i. Если из всех значений ψ_i и Δ_i можно выбрать такие, что $\psi_i = \psi_{\text{эксперим}}$ и $\Delta_i = \Delta_{\text{эксперим}}$, то можно заключить, что толщина пленки $d = d_i$, при условии, что показатель преломления этой пленки равен N₁. При расчетах используются несколько достаточно близких значений N₁. Это объясняется тем, что оптические константы плёнок, полученных разными методами могут различаться. Следовательно, в результате обработки экспериментально измеренных значений поляризационных углов можно получить соответствующие значения ψ и Δ и несколько разных значений толщины плёнки. Полученные при разных углах падения ф значения истиной толщины плёнки не должны существенным образом отличаться. Следовательно, сравнение результатов измерений при варьировании угла падения ф позволяет более точно оценить толщину плёнки и переходного слоя, если таковой имеется.

Для обработки результатов эллипсометрических исследований пленок необходимо знать оптические постоянные материалов подложки и пленки.

По данным, представленным в [93] комплексный показатель преломления GaAs при $\lambda = 632,8$ нм составляет N₀ = 3,85 ± 0,02. По данным [94] N₀ = 3,83 ± 0,023. Поэтому для обработки результатов измерений было решено использовать значение показателя преломления GaAs N₀ = 3,84 ± 0,02 т. е. среднее из двух значений, приведенных в литературе, к подложки полагаем равным 0,180 ± 0,002.

2.3.2 Комплексное применение методов РСМА и АСМ для определения толщины слоёв полупроводников нанометрового масштаба

Современные высокотехнологичные методы, такие как МЛЭ, позволяют выращивать слои полупроводниковых материалов или наноструктур из них и in situ дифракционными методами контролировать послойно их толщину вплоть до атомных монослоёв [95-97]. Другие методы получения (ГФЭМОС или плазмохимическое осаждение) технологически отделены от методов контроля параметров слоёв, тогда задача контроля скорости роста усложняется. Широкое применение для этих целей нашли оптические методы, такие как инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и эллипсометрия [98-101]. Достоверность результатов оптических измерений можно повысить дополнив, например результаты эллипсометрии исследованиями методом атомно-силовой микроскопии [54]. анализа и Для диагностики полупроводниковых гетероструктур с наноразмерными слоями была предложена методика на основе метода РСМА [102]. Методика основана на измерении относительной интенсивности рентгеновского излучения при различных энергиях электролнного пучка и позволяет определять глубину залегания и толщину наноразмерных (5-10 нм) эпитаксиальных слоёв с точностью не хуже 10 %.

В работе [103] предложена и обоснована методика определения нанометрового толщины слоёв диапазона на основе совместного PCMA ACM. Для использования методов И исследования на монокристаллических подложках GaAs, InAs и GaP были сформированы гетероструктуры типа $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}/A^{III}B^{V}$ методике, предложенной в работах [104,105].

Анализ АСМ-изображений поверхности гетероструктур Ga₂Se₃/GaAs, полученных при температуре подложки 603 К (длительность процесса 1 минута), позволил установить факт образования полусферических островков фазы селенида галлия средним диаметром D \approx 260 нм, высотой H \approx 60 нм и плотностью $\rho_0 = 10^{12}$ м⁻² [106]. Усреднённый объём (V_o) одного островка полусферической формы равен V_o = 1,17·10⁻²¹ м³, который вычисляли по формуле:

$$V_o = \pi \cdot H \cdot (2D^2 + 4H^2) / 24$$
 (2.3.1)

Тогда эффективная толщина однородного слоя после распределения полного объёма всех островков равна $d_o = 1,17$ нм и вычисляли по формуле: $d_o = V_o \cdot \rho_o$.

Из результатов анализа методом PCMA гетероструктур Ga₂Se₃/GaAs следует, что атомная концентрация селена составляет 0,3 ат. %, галлия - 50,3 ат. %, мышьяка - 49,4 ат. %. Глубина проникновения электронов (R) в полупроводнике (GaAs) рассчитывали по формуле Канайе и Окаямы [107]:

$$R = 4120 \cdot E^{(1.265 - 0.0954 \ln E)} / \rho, \qquad (2.3.2)$$

где Е - энергия первичного пучка (МэВ), ρ – плотность материала подложки (GaAs) (г/см³).

Тогда при известной площади анализа гетероструктуры ($S_A = 7,17 \cdot 10^{-7}$ м²), глубине приникновения электронов (0,710 мкм), исходя из предположения, что толщина слоя Ga₂Se₃ намного меньше толщины анализируемого слоя GaAs, можно определить количество атомов галлия (N_{Ga}) в анализируемом объёме по формуле:

$$N_{Ga} = N_A \cdot \rho_{GaAs} \cdot S_A \cdot R / M_{GaAs},$$

где N_A – число Авогадро, ρ_{GaAs} – плотность GaAs (кг/м³), M_{GaAs} – молярная масса GaAs (кг/моль).

Таким образом, из отношения атомных концентраций селена и галлия определяем количество атомов селена (N_{Se}): N_{Se} = N_{Ga}·C_{Se}/C_{Ga}.

С учётом стехиометрии и типа кристаллической решётки на одну элементарную ячейку Ga₂Se₃ приходится 4 атома селена, тогда количество элементарных ячеек $N_{3\pi} = N_{Se}/4$, а объём слоя селенида галлия $V_{Ga2Se3} = N_{3\pi} \cdot V_{3\pi}$. Следовательно, что общая толщина слоя селенида галлия равна отношению объёма к площади анализа: $d_{\Sigma} = V_{Ga2Se3}/S_A$.

Таким образом, сравнивая толщины «островкового» слоя Ga₂Se₃ из ACM измерений и общего слоя из PCMA измерений, получили, что их отношение равно $d_0/d_{\Sigma} = 0,321$. Данный результат удовлетворительно согласуется со стехиометрией последовательных химических реакций ГВЗ. Аналогичные значение были получены ранее при исследовании гетероструктур Ga₂Se₃/GaAs методами ACM и эллипсометрии [54].

Анализа АСМ-изображений гетероструктур $In_2Se_3/InAs$, полученных при температуре подложки 553 К (продолжительность процесса 15 минут) позволил определить средняя плотность распределения наноостровков селенида индия (ρ_0 =4·10¹¹ м⁻²) и средние значения диаметра (D≈250 нм) и высоты (H≈12 нм) [104]. Средний объём (V₀) одного наноостровка In₂Se₃ полусферической формы также вычисляли по формуле (2.3.1). В этом случае эффективная толщина (d₀) «островкового» слоя In₂Se₃ при плотности распределения (ρ_0) равна: d₀ = 0,08 нм.

Анализа гетроструктур In₂Se₃/InAs методом РСМА показал, что атомная концентрация селена составила 3,6 ат. %, индия - 49,7 ат. %, мышьяка - 46,7 ат. %. При известной площади анализа образца ($S_A=7,17\cdot10^{-7}m^2$) и глубине проникновения электронов по формуле (2.3.2) (R = 0,670 мкм) находим количество атомов индия (N_{ln}) в анализируемом объёме, исходя из предположения, что толщина слоя In₂Se₃ мала по сравнению с толщиной слоя InAs.

Таким образом, из отношения атомных концентраций селена и индия определяем количество атомов селена: $N_{Se} = N_{In} \cdot C_{Se} / C_{In}$. С учётом

стехиометрии и типа кристаллической решётки на одну элементарную ячейку селенида индия приходится 4 атома селена, тогда определяем количество элементарных ячеек N_{эя} = N_{Se}/4 и объём слоя селенида индия $V_{In2Se3} = N_{3s} \cdot V_{3s}$. Общая толщина слоя In_2Se_3 составляет $d_{\Sigma} = 47$ нм, что намного превышает толщину «островкового» слоя (d_o = 0,08 нм), а их отношение равно $d_0/d_{\Sigma} = 0,002$, что не согласуется с ранее сделанными выводами для гетероструктур Ga₂Se₃/GaAs. Даже при более низкой подложки (533 К) InAs И меньшей температуре длительности термообработки (~ 5 минут) методом эллипсометрии показали, что общая толщина образующегося слоя селенида индия In₂Se₃ составляет 15,5 нм. Полученное отношение толщин $d_0/d_{\Sigma} = 0,002$ позволяет сделать вывод, что весь слой селенида индия формируется в объёме подложки InAs, а вклад «островкового» слоя незначителен. Такое расхождение результатов для гетероструктур Ga₂Se₃/GaAs и In₂Se₃/InAs можно объяснить тем, что диффузия атомов индия через слой образовавшегося селенида индия при более низкой температуре подложки InAs (553 К) затруднена, что и ограничивает скорость образования «островкового» слоя.

На поверхности подложек GaP после обработки в течение 1 минуты при температуре 673 К наблюдается образование полусферических наноостровков селенида галлия (Ga₂Se₃), которые имеют средний диаметр D \approx 84,6 нм, высоту H \approx 34,5 нм и поверхностную плотностью $\rho_0 = 1,6\cdot 10^{12}$ м⁻² [105].

Средний объём наноостровка полусферической одного формы (2.3.1.). Тогда вычисляли ПО формуле эффективная толщина (d_0) «островкового» слоя Ga₂Se₃ при плотности распределения (ρ_0) равна: d₀ = 0,34 нм. Атомная концентрация вблизи поверхности (по данным метода РСМА) составляет: селен - 0,06 ат. %, галлий - 50,20 ат. %, фосфор - 49,74 ат. %. При известной площади анализа образца (S_A=7,17·10⁻⁷ м²) и глубине проникновения электронов по формуле (2.3.2) (R = 0,917 мкм), определили количество атомов Ga в анализируемом объёме, исходя из того, что толщина слоя Ga₂Se₃ намного меньше толщины анализируемого слоя GaP.

Таким образом, из отношения концентраций селена и галлия определяем количество атомов селена $N_{Se} = N_{Ga} \cdot C_{Se}/C_{Ga}$, затем количество элементарных ячеек, объём слоя селенида галлия $V_{Ga2Se3} = N_{39} \cdot V_{39}$ и общую толщину слоя селенида галлия $d_{\Sigma} = 1,08$ нм. Тогда отношение толщин «островкового» слоя к общей равно $d_0/d_{\Sigma} = 0,315$. Такое численное значение отношения (как и для GaAs) также согласуется с предложенным механизмом реакции ГВЗ, протекающей в квазистационарном режиме на поверхности полупроводников $A^{III}B^{V}$.

С учётом проведённого анализа экспериментальных результатов обобщённое выражение для определения общей толщины слоя $A_{2}^{III}B_{3}^{VI}$ по данным PCMA:

 $\mathbf{d}_{\Sigma} = \left[\mathbf{N}_{\mathrm{A}} \cdot \rho_{\mathrm{AIIIBV}} \cdot \mathbf{R} \cdot (\mathbf{C}_{\mathrm{Se}} / \mathbf{C}_{\mathrm{AIII}}) \cdot \mathbf{a}^{3} \right] / 4 \cdot \mathbf{M}_{\mathrm{AIIIBV}}, \ [\mathbf{M}],$

где N_A – постоянная Авогадро, R - глубину проникновения электронов в образце (м), а - параметр кристаллической решётки $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$ (м), ρ_{AIIIBV} – плотность полупроводника $A^{III}B^{V}$ (кг/м³), C_{Se} – концентрация атомов селена (ат. %), C_{AIII} - концентрация катионов A^{III} (ат. %), M_{AIIIBV} – молярная масса полупроводника $A^{III}B^{V}$ (кг/моль).

Абсолютная погрешность определения атомной концентрации селена методом РСМА изменяется от 0,05 ат. % до 0,3 ат. % в диапазоне измеряемых значений от 0,3 ат. % до 50 ат. %, тогда абсолютная ошибка измерения толщины слоя $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$ может изменяться от 0,62 до 3,72 нм, соответственно.

Таким образом, использование нескольких методов для определения толщины слоёв нанометрового масштаба, в частности при исследовании кинетических закономерностей роста слоёв, позволяет увеличить достоверность результатов измеренных значений толщины. Из проведённого анализа результатов совместного применения различных методов (ACM и эллипсометрия, ACM и PCMA) определения толщины в нанометровом диапазоне при исследовании полупроводниковых гетероструктур $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$ - $A^{III}B^{V}$ можно сделать вывод о возможности использования метода РСМА в качестве основного при изучении кинетики образования тонких плёнок, включая начальные стадии формирования наногетероструктур.

81

2.4 Кинетика формирования гетероструктур $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$

В общем случае исследование кинетики гетерогенных процессов газ – осложняется отсутствием конкретных закономерностей твёрдое тело адсорбции (десорбции) в системе газ – твёрдое тело, поверхностной локализации реакции и механизма всего процесса. Так как современная технология производства полупроводниковых приборов является планарной, то основная задача нашего исследования сводится к установлению закономерности изменения толщины слоя халькогенида A₂^{III}B₃^{VI} на $A^{III}B^{V}$. полупроводников a также зависимости поверхности eë ОТ температуры. В нашем случае реакции типа ГВЗ с образованием тонких слоёв на поверхности полупроводников протекают с уменьшением скорости реакции с течением времени. Парциальное давление летучего компонента В^V в диапазоне температур (500-700) К незначительно [108] и на несколько порядков меньше парциального давления паров селена. которое варьировалось от 0,133 до 13,3 Па. Такое давление обеспечивало согласно кинетической теории газов избыточный, по сравнению с потоком десорбции молекул В^V, поток молекул Se₂, попадающий на поверхность подложки:

 $I = P/(2\pi mkT)^{1/2} [c^{-1} \cdot M^{-2}], \qquad (2.4.1)$

где Р – парциальное давление паров селена, т – масса молекул Se₂, k – константа Больцмана, Т – температура.

Как было установлено ранее в работе [58] зависимость толщины слоя Ga₂Se₃ на подложках GaAs от продолжительности процесса ГВЗ имеет параболический вид, что свидетельствует об ограничении процесса диффузией в исследуемом диапазоне толщин и времён. В данном случае, как уже отмечалось, интерес для исследования представляют закономерности формирования слоёв селенидов галлия или индия нанометрового диапазона, то есть именно начальные стадии топотаксических и эпитаксиальных процессов ГВЗ.

Для исследования кинетики формирования слоёв селенида галлия Ga₂Se₃ был проведён термический отжиг эпитаксиальных слоёв n-типа (n ~ 10^{17} см⁻³) на GaAs(100) в парах селена при температуре подложки 623 К и парциальном давлении паров селена 1,5 Па при продолжительности процесса 5 - 30 минут. Толщина образующихся слоёв определялась методом эллипсометрии. Было установлено, что параметр Ψ практически не зависит от продолжительности обработки, а параметр Δ существенно зависит от времени для угла падения 65° (рисунок 2.4.1). Поэтому для расчёта толщины слоёв использовали значения Ψ и Δ , полученные при угле падения луча 65°.



Рисунок 2.4.1 - Зависимость параметра ∆ от продолжительности обработки GaAs в парах селена для различных углов падения луча: 1) 45°, 2) 55°, 3) 65°.

В результате была получена кинетическая зависимость толщины слоя Ga₂Se₃ (рисунок 2.4.2) и рассчитаны оптические параметры: показатель преломления n = 3,03 и коэффициент экстинкции k = 0,01. Линейнопараболический вид зависимости толщины слоя Ga₂Se₃ от длительности обработки в парах селена показывает, что лимитирующая стадия роста слоя изменяется OT ограниченного скоростью химической реакции при диффузионного продолжительности процесса менее 15 минут, ДО

ограничения при продолжительности процесса более 15 минут [54] (рисунок 2.4.2).



Рисунок 2.4.2 - Зависимость толщины слоя Ga₂Se₃ от продолжительности обработки GaAs в парах селена при температуре подложки 623 К.

Более убедительные выводы об изменении лимитирующей стадии процесса ГВЗ можно сделать из температурной зависимости толщины образующегося слоя Ga₂Se₃, которая была исследована в диапазоне 623 К – 683 К при длительности процесса 5 минут (кривая 1, рисунок 2.4.3) и 30 минут (кривая 2, рисунок 2.4.3). Построив график зависимости логарифма толщины ln d от обратной температуры 1/Т () и применяя уравнение Аррениуса: d(lnK)/d(T) = E_a/kT^2 (K- константа реакции, k- константа Больцмана, E_a - энергия активации, T- температура), можно определить энергию активации лимитирующей стадии процесса образования слоя Ga₂Se₃. На рисунке 2.4.3 видно, что зависимость lnd – 1/Т (кривая 2) для образцов, полученных при продолжительности процесса 30 минут, не изменяет своего наклона и соответствующая энергия активации равна $E_a = 0,40$ эВ. Полученное значение соответствует условию ограничения скорости роста слоя Ga₂Se₃ диффузией селена или продуктов реакции через формирующийся слой.



Рисунок 2.4.3 - Зависимость логарифма толщины слоя Ga₂Se₃ от температуры подложки GaAs при различной продолжительности процесса: 1) 5 минут, 2 - 30 минут.

Зависимость lnd – 1/Т (кривая 1) изменяет свой наклон в случае длительности процесса в течение 5 минут, а соответствующие значения энергии активации равны $E_a = 0,81$ эВ и $E_a = 4,54$ эВ. Значение $E_a = 4,54$ эВ вероятно соответствует условиям ограничения скорости роста слоя скоростью химической реакции ГВЗ на поверхности GaAs. Значение $E_a = 0,81$ эВ может соответствовать смешанному (диффузионно – кинетическому) механизму диссоциации GaAs, ограничивающему скорость роста слоя в данном диапазоне температур.

Технологические формирования условия слоёв халькогенидов определяют отклонение от стехиометрии на границе раздела химического совершенство кристаллической структуры и, состава, следовательно, электронные свойства границы раздела. В работе [104] представлены результаты исследований химического состава, рельефа поверхности и закономерностей формирования ΓB3 кинетических методом тонких туннельно-прозрачных для электронов слоёв селенидов галлия или индия на подложках арсенидов GaAs(100), InAs(100), InAs(111). Элементный состав поверхности образцов после ХДП и обработки в парах селена исследовался методом PCMA (JSM-6380 LV), морфология поверхности подложек методом ACM (микроскоп «Solver-Pro», HT-MДТ).

Гетероструктуры Ga₂Se₃/GaAs(100) формировались термообработкой в парах селена в следующих условиях: температура подложки 603 К, длительность процесса от 1 до 15 мин., парциальное давление паров селена в K3O 1,33 Па; для гетероструктур In₂Se₃/InAs(100) и In₂Se₃/InAs(111): температура подложки варьировалась в диапазоне от 503 до 573 К, длительность процесса от 1 до 15 минут, парциальное давление паров селена в K3O от 0,133 до 1,33 Па. Более высокая склонность InAs к термической диссоциации (инконгруэнтной сублимации мышьяка) по сравнению с GaAs требует более низкие значения температура подложки.

На поверхности металлов и полупроводников в результате воздействия кислорода возможно образование двух типов оксидов – пористых и плотных [109]. Вследствие этого и различается кинетика роста слоя оксида. Отношением объёмов образовавшегося оксида и вступившего в реакцию твёрдого тела V_0 / V_T определяет пористость или плотность слоя оксида. Если это отношение > 1, то слой оксида будет плотным, если < 1 - пористым. Количественно это отношение равно:

$$V_O / V_T = M_O * \rho_O / M_T * \rho_T * n,$$
 (2.4.2)

где M_0 и M_T - молекулярная масса слоя оксида и твёрдого тела, соответственно, ρ_0 и ρ_T – плотность слоя оксида и твёрдого тела, соответственно, n – число атомов (катионов) в оксиде. Процесс ГВЗ по аналогии можно рассматривать как реакцию селен – полупроводник, в результате которой происходит образование селенида галлия (или индия) по следующей общей схеме химической реакции:

$$4\text{MeAs} + 3\text{Se}_2(\text{ras}) \rightarrow 2\text{Me}_2\text{Se}_3 + \text{As}_4(\text{ras})$$
(2.4.3).

В этом случае численные значения отношений объёмов $V_{Ga2Se3} / V_{GaAs} = 1,23$ и $V_{In2Se3} / V_{InAs} = 1,19$. То есть можно ожидать образование достаточно плотного слоя селенида галлия (или индия), будет служить барьером между газовой средой и полупроводником. В таком случае механизм роста будет определяться двумя различными стадиями: 1) химическими реакциями на границах раздела газ-селенид и селенид-полупроводник; 2) диффузией сквозь образовавшийся селенид; а скорость всего процесса будет лимитироваться наиболее медленной.

В работах [54,106] на основе обобщённого анализа результатов кинетических исследований методами эллипсометрии и ACM процесса ГВЗ мышьяка селеном в GaAs(100) была предложена общая схема химической реакции образования селенида галлия двумя последовательными реакциями:

 $12\text{GaAs} + 6\text{Se}_2 \rightarrow 4\text{Ga}_2[\text{V}_{\text{Ga}}]\text{Se}_3 + 4\text{Ga} + 3\text{As}_4(\text{ras})$ (2.4.4);

$$4Ga + 3Se_2 \rightarrow 2Ga_2[V_{Ga}]Se_3 \tag{2.4.5}.$$

По реакции (1) происходит образование селенида галлия и выделение сверхстехиометричных атомов галлия на поверхность подложки, где они уже могут взаимодействовать с селеном по реакции (2). Факт образования слоя халькогенида галлия на поверхности GaAs доказан анализом результатов исследования в просвечивающем электронном микроскопе (в режиме микродифракции) [110]. На электронограммах на ряду с основными обусловленные присутствуют экстра-рефлексы, реконструкцией И релаксацией границы раздела. Несмотря на это, процесс образования халькогенида галлия можно считать эпитаксиальным. Так как между полупроводниками GaAs и Ga₂Se₃ существует непрерывный ряд твёрдых растворов, то это не исключает возможности образования таковых на начальных стадиях реакции ГВЗ. В предложенной схеме процесса ГВЗ также следует учитывать реакцию диссоциации арсенида галлия:

 $4GaAs \rightarrow 4Ga + As_4(ras) \tag{2.4.6}.$

Таким образом, образование селенида галлия на поверхности GaAs можно представить четырьмя последовательным простым квазихимическими реакциям:

1) диссоциация GaAs и образование вакансий мышьяка:

$$Ga_{Ga}As_{As} \rightarrow As + Ga_{Ga}V_{As}$$
 (2.4.7);

2) образованием селенида галлия путём взаимодействия вакансий мышьяка с атомами селена и выделение сверхстехиометричного галлия:

$$Ga_{Ga}V_{As} + Se_i \rightarrow Ga_{0.667}[V_{Ga}]_{0.333}Se + 0.333Ga$$
 (2.4.8);

- 3) диффузия атомов галлия, мышьяка и селена через слой селенида;
- 4) взаимодействие атомов галлия с селеном на поверхности GaAs:

$$0,333Ga + 1/2Se_2 \rightarrow 1/2Ga_{0.667}[V_{Ga}]_{0.333}Se$$
 (2.4.9).

Образованием нейтральных комплексов (Se^{*}_{As}V[']_{Ga})^x, которые являются структурными элементами халькогенида галлия Ga_{0.667}[V_{Ga}]_{0.333}Se, при достижении пороговой концентрации донорной примеси около 0,1 ат. % в работе [111] объясняют систематическое расхождение между химической концентрацией легирующей примеси (S, Se, Te) и концентрацией электронов. Это представляется вероятным, так как электрофизическими методами (вольт-амперных И вольт-фарадных характеристик) не обнаружено увеличение концентрации электронов в области пространственного заряда полупроводника после обработки в парах халькогенов [112]. Рассмотренные выше процессы образования селенида галлия на GaAs и соответствующие квазихимические реакции по аналогии могут быть применимы и для InAs. Формирование тонкого слоя селенида индия на InAs(100) происходит аналогичным образом, как и на поверхности GaAs(100), по реакции (2.4.8), а наноостровков – по реакции (2.4.9).

Линейно-параболический вид кинетических зависимостей концентрации селена на поверхности подложки GaAs(100) (рисунок 2.4.4), InAs(100) (рисунок 2.4.5 а), InAs(111) (рисунок 2.4.5 б) показывает, что скорость образования слоя селенида галлия или индия ограничена несколькими механизмами в зависимости от продолжительности процесса.



Рисунок 2.4.4 - Зависимость концентрации селена от продолжительности обработки GaAs(100) при температуре подложки 603 К.



Рисунок 2.4.5 - Зависимость концентрации селена от продолжительности обработки: a) InAs(100) и б) InAs(111) при различных температурах подложки: 1 – 533 К, 2 – 553 К, 3 – 573 К.

Если длительность процесса не превышает 5 минут, то скорость роста слоя селенида галлия ограничена квазихимической реакций (2.4.7) или (2.4.8), а при длительности более 5 минут - диффузией селена, мышьяка или галлия (индия) через слой. А скорость образования и роста наноостровков по квазихимической реакции (2.4.9), протекающей на поверхности растущего слоя, будет ограничена диффузией галлия на поверхность через этот слой,

так как концентрация селена на поверхности, определяемая парциальным давлением, поддерживается в избытке по отношению к галлию.

Из экспериментально установленного соответствия скорости изменения на поверхности GaAs концентрации исходных веществ (As_{As}) (рисунок 2.4.6) и продуктов реакции (Se_{As}) (рисунок 2.4.4) следует, что образование халькогенидов галлия протекает в квазистационарном режиме.



Рисунок 2.4.6 - Зависимость концентрации мышьяка от продолжительности обработки GaAs(100) при температуре подложки 603 К.

В этом случае реакцию ГВЗ, протекающую в квазистационарном рассматривать в рамках формальной режиме, будем кинетики ДЛЯ квазихимических реакций. В связи с чем, решение обратной кинетической задачи и аппроксимация экспериментальных данных была проведена на общеизвестных [113] основе уравнений, как результаты решения кинетического уравнения для двухстадийной последовательной реакции вида:

$$C_{As} = C_{0,As} [exp(-k_1 t)]$$
 (2.4.10),

$$C_{V} = C_{0,As}(k_{1}/(k_{2}-k_{1}))[exp(-k_{1}t)-exp(-k_{2}t)]$$
(2.4.11),

$$C_{se} = C_{0,As}(1 - (k_2/(k_2 - k_1)[exp(-k_1t)] + (k_1/(k_2 - k_1)[exp(-k_2t)])$$
(2.4.12),

где C_{As} – концентрация мышьяка, $C_{0,As}$ - концентрация мышьяка при t = 0, C_{Se} - концентрация селена, C_V – концентрация вакансий мышьяка, k_1 – константа скорости реакции (2.4.7), k_2 – константа скорости реакции (2.4.8), причём $k_1 \neq k_2$.

Интересен случай, если эти константы различаются значительно – на несколько порядков. Если k₁>>k₂, то уравнения (2.4.10)-(2.4.12) вырождаются с систему для одностадийной реакции вида:

 $C_{As}=0, C_{V}=C_{0,As}[exp(-k_{2}t)], C_{Se}=C_{0,As}(1-[exp(-k_{2}t)]).$

Применительно к ГВЗ это означает, что при данных температурных режимах GaAs (InAs) достаточно быстро диссоциирует, а образовавшиеся вакансии мышьяка заполняются селеном, образуя селенид галлия (или индия).

Если k₂>>k₁, то приближённое решение принимает вид:

$$C_{As}=C_{0,As}[exp(-k_1t)], C_V=0,$$

 $C_{Se}=C_{0,As}(1-[exp(-k_1t)])$ (2.4.13).

Приведённое решение соответствует случаю, когда образовавшиеся вакансии мышьяка практически мгновенно заполняются селеном, образуя селенид галлия (или индия) и могут присутствовать в очень малой концентрации. То есть наблюдается прямое одностадийное замещение мышьяка селеном. Для исследованных температурных интервалов наиболее вероятным представляется именно это условие ($k_2 >> k_1$), так как заметная диссоциация GaAs и InAs по данным работ [114,115] происходит при более высоких температурах. Кроме того, следует заметить, что присутствие вакансий мышьяка в значительной концентрации обязательно повлияло бы на возрастание плотности ПЭС в GaAs (InAs), которая, напротив, после обработки в парах селена уменьшается [112]. С учётом дополнительного увеличения концентрации селена за счёт реакции (2.4.9) и диффузионного ограничения через образующийся слой селенида, уравнение (2.4.13) можно представить в виде:

$$C_{Se} = C_{0,As} (1 - [exp(-k_1t)]) + 0.333 C_{0,As} (k_3(t-\tau))^{1/2}$$
(2.4.14)

где, диффузионная константа $k_3 = (D_{Ga})/d^2$, τ – время необходимое для образования слоя селенида, который является диффузионным барьером для атомов галлия. Коэффициент k_3 зависит от коэффициента самодиффузии галлия D_{Ga} в селениде, и толщины d, образовавшегося слоя селенида.

Количественные расчёты проводились в предположении, что на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ в тонком (менее 15 нм) слое все атомы мышьяка As_{As} полностью замещаются атомами селена Se_{As} . В таком случае в уравнении (2.4.14) исходная концентрация прореагировавшего мышьяка $C_{0,As}$ принимается равной максимальной концентрации селена $C_{Se,max}$ для конкретного эксперимента. Тогда экспериментальные данные зависимости относительной концентрации селена $C_{Se}/C_{0,As}$ от времени обработки для GaAs(100), аппроксимированные уравнением (2.4.14), представлены на рисунке 2.4.7.



Рисунок 2.4.7 - Зависимость относительной концентрации C_{Se}/C_{0,As} от продолжительности обработки GaAs (100) при температуре подложки 603 K, аппроксимированная уравнением (2.4.14), где k₁⁼0,0082 c⁻¹, k₃=10⁻⁷ c⁻¹, τ=100 с; точки – экспериментальные данные.

Достаточно хорошее совпадение результатов расчёта по уравнению (2.4.14) и экспериментальных точек позволяет сделать вывод о том, что скорость процесса ГВЗ ограничена скоростью реакции диссоциации GaAs. Аналогичные экспериментальные данные для InAs(100) и InAs(111)

зависимости относительной концентрации селена $C_{Se}/C_{0,As}$ от времени обработки, аппроксимированные уравнением (2.4.14), представлены на рисунке 2.4.8 а и рисунке 2.4.8 б, соответственно.



Рисунок 2.4.8 - Зависимость относительной концентрации $C_{Se}/C_{0,As}$ от продолжительности обработки InAs(100) (a) при различной температуре подложки, аппроксимированная уравнением (2.4.14): 1 - 503K ($k_1^{=}0,0045 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 2 - 533 K ($k_1^{=}0,011 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 3 - 553 K ($k_1^{=}0,017 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 4 - 573K ($k_1^{=}0,023 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); InAs(111) (б) при различной температуре подложки, аппроксимированная уравнением (2.4.14): 1 - 503 K ($k_1^{=}0,005 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 2 - 533 K ($k_1^{=}0,012 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 3 - 553 K ($k_1^{=}0,018 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 4 - 573 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 3 - 553 K ($k_1^{=}0,018 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 4 - 573 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 3 - 553 K ($k_1^{=}0,018 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$), 4 - 573 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 3 - 553 K ($k_1^{=}0,018 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 4 - 573 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,018 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$, $k_3=10^{-6} \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{-1}$); 7 - 503 K ($k_1^{=}0,019 \text{ c}^{$

Хорошее совпадение расчётов по уравнению (2.4.14) и экспериментальных значений для InAs(100) (рисунок 2.4.8 a) и InAs(111) (рисунок 2.4.8 б), наблюдается только при температуре подложки 503 К. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что скорость процесса ГВЗ ограничена скоростью реакции диссоциации InAs. А расхождение расчётов и эксперимента при более высоких температурах (533 – 573) К и длительности обработки 5 минут может быть связано с началом влияния диффузионных

процессов в слое селенида индия и, как следствие этого, нарушение режима квазистационарности процесса ГВЗ.

Таким образом, для проведения процесса ГВЗ в квазистационарном режиме необходимой и достаточной температурой подложки является для GaAs около 603 К и для InAs около 503 К при этом процесс ограничен только скоростью химической реакции.

Дополнительным источником информации о лимитирующей стадии процесса ГВЗ является температурная зависимость константы скорости k₁. Из графика зависимости ln k₁ от 1/T, применяя уравнение Аррениуса:

$$d(\ln k_1)/dT = E_a/kT^2$$

где k₁ - константа скорости реакции, k- константа Больцмана, E_a- энергия активации, T- температура), определяют энергию активации лимитирующей стадии роста слоя In₂Se₃ (рисунок 2.4.9).



Рисунок 2.4.9 - Зависимость логарифма константы скорости k₁ от обратной температуры (1/T, K⁻¹): а) InAs(100), значения энергии активации: 1 - 0,41 эВ, 2 - 0,54 эВ, 3 - 0,68 эВ; б) InAs(111), значения энергии активации: 1 - 0,073 эВ, 2 - 0,51 эВ, 3 - 0,67 эВ.

На рисунке 2.4.9 а представлена зависимость $\ln k_1 - 1/T$ для InAs(100) и значения энергии активации на участках 1, 2 и 3 равны 0,41 эВ, 0,54 эВ, 0,68 эВ, соответственно. На рисунке 2.4.9 б представлена зависимость $\ln k_1 - 1/T$ для InAs(111) и значения энергии активации на участках 1, 2 и 3 равны 0,073

эВ, 0,51 эВ, 0,67 эВ, соответственно. Значения энергии активации при температуре от 503 до 553 К (участок 3) практически не зависят от кристаллографической ориентации подложки И соответствуют кинетическому ограничению скоростью квазихимической реакции диссоциации арсенида индия. Для сравнения энтальпия реакции диссоциации арсенида индия 57,82 КДж/моль, что условно соответствует значению 0,60 эВ на «молекулу» InAs. При температуре от 553 до 573 К значения энергии активации значительно различаются, так как диффузионное ограничение процесса ГВЗ более существенно в кристаллографическом направлении (111), чем (100). Это можно объяснить тем, что возможными путями диффузии мышьяка, селена или индия являются каналы октаэдрических пустот, которые ориентированы под углом 45° к плоскости (100) и параллельны плоскости (111). Этим же можно объяснить и более высокие значения концентрации селена в InAs(100), чем в InAs(111) (рисунок 2.4.5 а и рисунок 2.4.5 б, соответственно). При этом скорость роста слоёв In₂Se₃ в дальнейшем ограничивается диффузией атомов селена через слой селенида, так как изменение парциального давления паров селена от 0,15 Па до 1,5 Па не изменяет скорости роста слоёв селенида индия.

Методом АСМ была исследована топология исходной поверхности InAs(100) и после обработоки в различных технологических режимах (рисунки 2.2.15-2.2.18). Из анализа изображений следует факт образования полусферических островков In₂Se₃. Рост островков фазы In₂Se₃ на поверхности InAs (по аналогии с GaAs [106]) можно объяснить, если процесс ГВЗ описывать двумя последовательными взаимосвязанными химическими реакциями:

$$12InAs + 6Se_2 \rightarrow 4In_2[V_{In}]Se_3 + 4In + 3As_4$$
 (2.4.15),

$$4In+3Se_2 \rightarrow 2In_2[V_{In}]Se_3 \qquad (2.4.16).$$

В результате реакции замещения (2.4.15), которая, как и в случае такой же реакции на GaAs [106], протекает на всей поверхности InAs с выделением сверхстехиометричных для In₂Se₃ атомов индия и атомов мышьяка.

Образующиеся молекулы мышьяка десорбируются с поверхности арсенида индия, а атомы индия в результате диффузии по поверхности локализуются вблизи микродефектов и в дальнейшем взаимодействуют с селеном по реакции (2.4.16) с образованием островков.

В заключении можно сделать выводы о том, что в исследованном интервале температур скорость образования селенидов $A_{2}^{III}B_{3}^{V}$ вначале ограничена диссоциацией полупроводников $A^{III}B^{V}$, а затем диффузией селена через слой селенида и, как следствие этого, наблюдается нарушение режима квазистационарности процесса ГВЗ. Смена лимитирующей стадии реакции образования слоя фазы In₂Se₃ происходит на поверхности InAs(100) при более высокой температуре, чем на InAs(111). В результате предложен механизм образования тонкого (менее 15 нм) слоя селенида индия и наноостровков In₂Se₃, обусловленный двумя последовательными химическими реакциями.

2.5 Механизм гетеровалентного замещения и получение атомно-гладкой поверхности полупроводников А^ШВ^V

Изучение процессов атомных на поверхности полупроводников представляет большой интерес для развития современной наноэлектроники. Точные представления об атомных процессах образования квантовых точек, квантовых проволок и других нанообъектов позволят развить и реализовать технологии для их формирования и управления электронными свойствами. Однако для формирования нанообъектов требуется атомно-гладкие поверхности полупроводников А^ШВ^V. Получение и сохранение таких поверхностей представляет собой достаточно сложную техническую задачу. Особенные наблюдаются получении трудности при атомно-гладких поверхностей соединений А^ШВ^V, образованных из элементов, существенно различающихся скоростью испарения, химической активностью и другими свойствами.

В работе [116] авторы для получения атомно-гладких поверхностей CaAs(100) предложили способ, основанный на равновесном отжиге поверхности в контакте с насыщенным раствором-расплавом Ga-GaAs или с той же жидкой фазой, но через пар. Установлено, что на исходно гладких "epi-ready" подложках со среднеквадратичной шероховатостью $\leq 0,2$ нм на размере 3×3 мкм², в результате отжигов при температурах (500÷650) °С формируются атомно-плоские террасы, разделённые ступенями моно-атомной высоты 0,3 нм, обусловленными дислокациями. Средняя ширина террас варьировалась от 50 до ~ 1000 нм, в зависимости от угла отклонения поверхности от сингулярной грани (100). Полученные результаты, по мнению авторов, обусловлены переносом атомов фазу. В других работах [117,118] для полупроводника через газовую приготовления атомарно-чистой и атомарно-гладкой поверхности GaAs с заданными стехиометрией и сверхструктурными реконструкциями предложен способ предварительной химической обработки в спиртовом растворе соляной HC1 атмосфере кислоты В инертной С последующим отжигом В сверхвысоковакуумной установке. Обработка в HCl удаляет оксиды и создает пассивирующий слой аморфного мышьяка As°, который при относительно низких температурах прогрева в вакууме десорбируется вместе с остатками продуктов химической реакции. Авторам удалось добиться величины среднеквадратичной шероховатости ~ 0,11 нм.

Широко известными полирующими травителями для GaAs являются растворы на основе H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O с соотношением компонентов от 3:1:1 до 30:1:1 [73]. После ХДП образец промывают в деионизованной воде и «освежают» в растворе H_2O :HCl = 10:1 для удаления естественного оксида. После этого снова промывают в деионизованной воде и затем на высушивают в центрифуге. После данной обработки на поверхности арсенида галлия обычно присутствуют неоднородности («ямки») высотой от 5 до 20 нм относительной неоднородностью (h/d) – 0,03-0,2 (рисунок 2.1.2 и рисунок 2.1.3). Наилучшего качества поверхность GaAs(100), полученная таким способом, имеет относительную неоднородность около 0,01 (рисунок 2.5.1).



Рисунок 2.5.1 - АСМ-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности GaAs(100) после ХДП.

Как известно из работы [106], при обработке поверхности арсенида галлия в парах селена в течение 5÷10 минут при температуре подложки $T_{\pi} = 603 - 613$ К

образуется тонкая плёнка Ga₂Se₃ общей толщиной до 15 нм. В соответствии с результатами, изложенными в настоящей главе, механизм роста плёнки Ga₂Se₃ на поверхности GaAs заключается в том, что 2/3 общей толщины пленки Ga₂Se₃ топотаксически растут внутрь подложки GaAs, а 1/3 толщины эпитаксиально растёт наружу в результате реакции высвободившегося сверхстехиометричного галлия с селеном. В начале сверхстехиометричные для Ga₂Se₃ атомы галлия диффундируют по поверхности и локализуются вблизи микродефектов, так называемые «ямки», образовавшихся после ХДП и последующего формирования собственных оксидов, где непосредственно взаимодействуют с селеном, образуя наноостровки Ga₂Se₃, а в дальнейшем и сплошной слой (рисунок 2.5.2). В этом случае в местах образования островков наступает диффузионное ограничение скорости реакции ГВЗ, в то время как в других местах процесс продолжается. При этом вновь сформировавшаяся граница раздела (2) между слоем Ga₂Se₃ и подложкой GaAs становится менее шероховатой по сравнению с исходной поверхностью (1).



Рисунок 2.5.2 - Схема образования наноостровков и границы раздела слой Ga₂Se₃ – подложка GaAs. 1 – рельеф исходной поверхности GaAs, 2 – рельеф границы раздела.

Для того чтобы исследовать морфологические изменения, произошедшие на границе раздела после формирования гетероструктур Ga₂Se₃ – GaAs, слой Ga₂Se₃ необходимо удалить. Одним из способов удаления селенида галлия Ga₂Se₃

является химическое травление в растворе $H_2O:HCl = 10:1$ в течение нескольких минут до получения гидрофобной поверхности GaAs (по аналогии с удалением собственных оксидов) по реакции Ga₂Se₃ + 6HCl = 2GaCl₃ + 3H₂Se. Исследованная методом ACM поверхность GaAs после удаления слоя Ga₂Se₃ действительно оказалась более гладкой (рисунок 2.5.3). В результате описанных выше обработок удается получить атомно–гладкую поверхность GaAs с неоднородностью высотой до 0,3 нм, т.е. относительная неоднородность уменьшается до значений 0,001, что сравнимо с «ері-геаdy» подложками. На основе достигнутых результатов был получен патент Российской Федерации на изобретение «Способ получения атомно-гладкой поверхности положки арсенида галлия» [119].



Рисунок 2.5.3 - АСМ-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности GaAs(100) после удаления слоя Ga₂Se₃ в растворе H₂O:HCl = 10:1.

Таким образом, на основе установленного механизма начальной стадии процесса ГВЗ был предложен способ получения атомно-гладкой поверхности арсенида галлия с неоднородностью не более 0,3 нм на 1 мкм.

ГЛАВА З РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$ и образование поверхностных фаз и тонких слоёв $A_2^{III}B_3^{VI}$

3.1 Реконструкция атомарно-чистой поверхности полупроводников А^ШВ^V

Нестабильность свободной поверхности полупроводников определяется наличием большого количества ненасыщенных оборванных связей. Для уменьшения энергию свободной поверхности, атомы релаксируют и образуют связи друг с другом. Кроме того, переноса заряда между оставшимися ненасыщенными связями ведёт к уменьшению энергии поверхности. Однако, возникающие в результате релаксация атомов механические напряжения увеличивают свободную энергию поверхности. В итоге конкретная структура реконструированной поверхности определяется взаимодействия **ДВУХ** противоположных тенденций.

Методами дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) установлено, что на поверхности GaAs(001) реализуется целый ряд различных реконструкционных переходов. Начиная от Ga-стабилизированной сверхструктуры (1×2) до As-стабилизированной с(4×4): (1×2) \rightarrow (4×2)β2 \rightarrow (4×2)α \rightarrow (3×2) \rightarrow (3×3) \rightarrow (12×6) \rightarrow (2×4)α \rightarrow (2×4)β2 \rightarrow (2×4)γ \rightarrow (2×3) \rightarrow с(4×4) [120-125].

Реконструкция и соответсвующие переходы зависят от процедуры приготовления и отжига поверхности, и поэтому может проявляться любая из возможных реконструкций, указывая при этом на определяющую роль кинетики процессов подготовки [126]. Проведённый в работе [126] термодинамический и кинетический анализ фазового перехода $(4 \times 2)\beta 2 \rightarrow (2 \times 4)\beta 2$ на GaAs(001) позволяет авторам сделать вывод о том, что он переход возможен в условиях стационарной, но неравновесной концентрации адатомов мышьяка на поверхности, и поэтому является неравновесным фазовым переходом.

Изменение стехиометрии поверхности GaAs(001) от As-обогащенной до Ga-обогащенной позволяет наблюдать другой ряд реконструкций: c(4×4) →

 $(2\times4)\gamma \rightarrow (2\times4)\beta \rightarrow (2\times4)\alpha \rightarrow (2\times6) \rightarrow (3\times1) \rightarrow (4\times2)\beta \rightarrow (4\times6)_{cl} \rightarrow (4\times8)$ [127-137]. В основном это реконструкции, обусловленные димерами, образующимися на поверхности полупроводника. Однако для InAs(001) не наблюдается такого разнообразия реконструкционных переходов. Всего два типа реконструкции: $(2\times4)\beta$ (As-стабилизированная) и $(4\times2)\beta$ (In-стабилизированная) [138,139].

Полярная поверхность GaAs(111) имеет самый верхний атомный слой, содержащий или атомы Ga, или - As. Поверхность (111), содержащую только атомы Ga, обозначают - GaAs(111)A (или GaAs(111)), содержащую только атомы As, обозначают - GaAs(111)B (или GaAs(111)). Тогда подложка с ориентацией <111> имеет с одной стороны плоскость GaAs(111)A, с другой - GaAs(111)B.

Атомарно чистую поверхность GaAs(111) обычно получают путём чередования процессов ионного распыления и отжига до тех пор, пока не наблюдается чёткая картина дифракции медленных электронов (ДМЭ) типа (2×2). Кроме этого, такая реконструкция является характерной для поверхностей (111)А $A^{III}B^{V}$ полупроводников, таких как GaP, GaSb, InSb. Поверхность GaAs($\overline{111}$) с реконструкцией (2×2) может быть получена методом МЛЭ в условиях избытка As. В случае же недостатка As формируется поверхность с реконструкцией ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ -R23,4°).

Реконструкция поверхности наблюдается и в процессе адсорбции атомов металлов на поверхности $A^{III}B^{V}(111)$ [140]. При этом вакансионная структура (2×2) является типичной для атомарно чистой грани (111)А этих кристаллов [141]. В соответсвии с вакансионной моделью перенос электронов с оборванных связей катионов на оборванные связи анионов приводит к регибридизации атомов до sp^2 -гибридизации катиона и s^2p^3 -гибридизации аниона и образованию стабильной реконструкции (2×2), [142]. Теоретическими расчётами показано, что на GaAs(111)А образование вакансии катиона является экзотермическим процессом [143], что подтверждает высокую стабильность такой реконструкции в области температур (473 ÷ 823) К и давлений As₄ от 10⁻⁹ до 5·10⁻⁶ Тор.

Почти все авторы отмечают, что различные модификации поверхностной структуры и их взаимные переходы обусловлены температурой подложки во время отжига и стехиометрическим составом поверхности.

3.2 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A₂^{III}B₃^{VI}(100) на поверхности полупроводников A^{III}B^V(100)

3.2.1 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A₂^{III}B₃^{VI}(100) на поверхности GaAs(100)

Реконструкция поверхности полупроводников $A^{III}B^{V}$ происходит при различных способах обработки в халькогенсодержащих средах. Например, в работах [144,145] обнаружена реконструкция типа (2×1) на поверхности Se/GaAs(001). Адсобированный слой селена толщиной порядка 0,25 моноатомного слоя уже стимулирует появление вакансий на поверхности GaAs, а дальнейшея обработка приводит к образованию реконструированных (2×1) областей, образующих гладкую и упорядоченную поверхность. Структурная модель поверхности, предложенная авторами, основана на образовании димеров селена.

В работах [146,147] приведены результаты расчётов поверхностной энергии GaAs(001) после осаждения различного количества монослоев селена или теллура применительно к вариантам поверхностной реконструкции типа (2×1). Наиболее стабильные структуры можно рассматривать как основу для анализа реальных поверхностей, образующихся при различных условиях и способах приготовления. К аналогичным выводам пришли и авторы в работе [148], в которой исследовали структуру и электронные свойства пассивированной серой или селеном поверхности GaAs(100). Общей закономерностью рассмотренных моделей реконструкции является образование монослоя халькогенида галлия на поверхности GaAs(100).

В работе [149] методом СТМ исследовали поверхность GaAs(100) после адсорбции селена или теллура на нагретые до температуры (773÷873) К подложки. Показано, что в зависимости от поверхностной концентрации халькогена, начальная реконструкция обратимо изменяется от (2×1), обусловленной высокой степенью покрытия поверхности селеном, до структуры (4×3) с низкой концентрацией селена вплоть до чистой поверхности GaAs с некоторым дифицитом мышьяка. В работе [150] методом ДБЭО в процессе адсорбции селена на GaAs(001) при различных давлениях As наблюдали обратимые изменения реконструкции поверхности от (2×4), стабилизированная As, до структуры (4×6), стабилизированной Ga. Авторы отмечают, что изменение структуры от (4×6) до (2×4) может быть связано с обратным замещением селена мышьяком. В [151] методом СТМ и ДБЭО обнаружили образование поверхностной структуры GaAs(001)-(2×3) после термической десорбции селена, которая была стабильна даже после охлаждения образца. На изображениях, полученных в СТМ, наблюдали присутствие димеров, ориентированных в направлении <110> с периодом 0,6 нм и 0,4 нм. Структуры с периодом 0,6 нм отнесли к реконструкции (2×3), а с периодом 0,4 нм к (2×1). Аналогичные димеры Se-Se, простирающиеся в направлении <011>, на поверхности GaAs(100) также обнаружили в работе [152].

Авторами работы [153] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали гетероструктуры Ga₂Se₃/GaAs, полученные методом МЛЭ на реконструированной (4×3) поверхности GaAs(100). Присутствие дифракционных тяжей отражения на картинах В направлении [010]гетероструктуры Ga₂Se₃(100)/GaAs(100), по мнению авторов, свидетельствует о реконструкции. А на планарных изображениях в направлении [100] поверхности Ga₂Se₃/GaAs(100) наблюдаются слабые рефлексов в местах, запрещённых для структуры сфалерита, На рисунке 3.2.1.1 представлена модель атомной структуры реконструкции с(2×2) в гетероструктуре GaAs(100)/Ga₂Se₃(100).



Рисунок 3.2.1.1 - Модель атомной структуры реконструкции [153]. a) - [010] проекция реконструированной структуры; б) - расположение вакансий в первом слое Ga.

В туннельном электронном микроскопе высокого разрешения наблюдали реконструкцию в виде периодически упорядоченных вакансий галлия на границе раздела Ga₂Se₃-GaAs. Вакансии галлия, по мнению авторов, образуют сверхструктуру типа с(2×2), как показано на рисунке 3.2.1.1 (б). Высказано предположение, что такая реконструкция является результатом наличия несоответствия параметров решёток GaAs и Ga₂Se₃.

В работе [154] авторы исследовали упорядочение стехиометрических вакансий галлия в слоях Ga₂Se₃, выращенных методом МЛЭ на GaAs(100). Если подложка GaAs прогревалась до 823 К, то в Ga₂Se₃ образуются упорядоченные сверхструктуры вдоль направления [011], а при температурах роста 773 К направлением упорядочения вакансий будет [011]. Эти результаты показывают, что начальная стадия роста влияет на направление упорядочения в Ga₂Se₃.

В работе [155] авторы построили диаграмму реконструкции поверхности GaAs – Те, как функцию As/Ga отношения и концентрации теллура в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии CdTe на GaAs(100). В частности, сообщается о трёх типах суперструктур: (2×1), (6×1) и (n×3). На этих поверхностях в зависимости от предварительной обработки атомы теллура адсорбируются в разных состояниях: 1) теллур связан с мышьяком, 2) теллур связан с галлием, 3) адсорбированные атомы теллура.

В работе [156] приведена диаграмма реконструкций исходной поверхности GaAs(100) в процессе ее отжига и при обработке в потоке селена. При отжиге исходной поверхности последовательное изменение структуры определяется отношением концентраций As/Ga. При обработке в потоке селена В температурном диапазоне (250-550) °С на поверхности GaAs независимо от образуется сверхструктура исходного типа реконструкции (2×1). При выше 823 К сначала наблюдается (2×3) , а затем (4×3) температурах реконструкция. Охлаждение поверхностей с данной реконструкцией в потоке Se снова приводит к реконструкции (2×1). По результатам фотоэмиссионной спектроскопии, свидетельствующих о наличии сдвига компонент Se 3d в спектре, можно сделать заключение об участии атомов селена в гетеровалентном анионном обмене. Сверхструктура (2×1) обеспечивает на энергетической диаграмме практически плоские зоны, что свидетельствует об отсутствии Ферми на поверхностных электронных состояниях. закрепления уровня Уменьшение плотности ПЭС в запрещённой зоне в соответствии с моделью, представленной в [156], связано с замыканием оборванных связей Ga монослоем Se и образованием тонкого эпитаксиального слоя селенида вблизи поверхности GaAs.

В работе [157] авторы исследовали расположение стехиометрических вакансий галлия в Ga₂Se₃, который может образоваться в процессе пассивация поверхности GaAs(100) селеном: путём обработки в потоке Se или S в условиях

106

сверхвысокого вакуума или обработкой в халькогенсодержащих растворах. Во обоих случаях отжиг образцов приводил к образованию галлиевых халькогенидных поверхностных слоев, образующих сверхструктуру (2×1).

В работах [110,158-161] методом ПЭМ были исследованы гетероструктуры $A^{III}B^V$ $A_2^{III}B_3^{VI}$, типа В частности GaAs(100)- Ga_2Se_3 . Анализ микродифракционных изображений позволил установить последовательность изменений структуры поверхности GaAs(100) после термической обработки в парах селена в условиях высокого вакуума. Сделаны выводы, что в процессе реакции гетеровалентного замещения в анионной подрешётке образуется псевдоморфный эпитаксиальный слой Ga₂Se₃(110). К такому выводу авторы пришли на основе анализа электронограмм гетероструктур GaAs(100)-Ga₂Se₃, на которых наблюдались дополнительные рефлексы, которые можно было отнести к квазиплоскостям (110) и (310) (рисунок 3.2.1.2).



Рисунок 3.2.1.2 – Микродифракция на гетероструктуре Ga₂Se₃/GaAs(100)- [110].

Кроме того, следует отметить, что наблюдаемая дифракционная картина (рисунок 3.2.1.2) является типичной и для других гетероструктур GaAs(100)- $A_2^{III}B_3^{VI}$, где фаза $A_2^{III}B_3^{VI}$ – Ga₂S₃, Ga₂Te₃ или Ga₂Se_xTe_{1-x} [110]. При этом исследованные гетероструктуры получены в одинаковых технологических

условиях: температура подложки 623 К, длительность процесса 5 минут, парциальное давление паров халькогена 1,33 Па.

Анализ электронограмм, включающий расчёт межплоскостных расстояний d_{hkl} и относительных интенсивностей I/I_0 рефлексов, производился с использованием компьютерной программы Electronograph 1.1 [162].

Дифракционная картина исходной поверхности GaAs(100) представлена на рисунке 3.2.1.3.



Рисунок 3.2.1.3 – Микродифракция на исходной поверхности GaAs(100).

На микродифракционном изображении поверхности GaAs(100) После термообработки в парах селена в течение 1 минуты при температуре подложки 603 К проявляются сверхструктурные рефлексы hkl={013}, {033} [161]. Появление таких рефлексов свидетельствует об удвоении периода идентичности в реальном пространстве в обоих направлениях <110> (рисунок 3.2.1.4), что представляет собой типичную реконструкцию с(2×2) [127].


Рисунок 3.2.1.4 - Микродифракция на поверхности GaAs(100) после термообработки в парах селена (1 минута, T_п=603 K) (а), и соответствующая ей схема (б), где 1 - основные рефлексы, 2 - сверхструктурные рефлексы.

Наблюдаемые сверхструктурные рефлексы для ГЦК решётки GaAs запрещены, так как структурный фактор этих отражений равен нулю и, следовательно, брэгговское отражение не должно происходить, а отражения {011} визуально не проявляются ввиду их малой относительной интенсивности. Появление сверхструктурные рефлексы можно объяснить присутствием новой упорядоченной фазы. Так как селенид галлия α -Ga₂Se₃ и арсенид галлия GaAs является изоэлектронным аналогами и кристаллизуется в решётке сфалерита, то систему сверхструктурных рефлексов следует отнести к реконструированной по типу с(2×2) поверхностной фазе α -Ga₃Se₄(100)с(2×2). Однако экспериментальные значения параметра решетки селенида галлия ближе к табличным значениям GaAs, чем к соответствующим значениям фазы α -Ga₂Se₃. Вероятно, это является следствием псевдоморфного роста тонких слоёв селенида галлия на GaAs ввиду близости форм и параметров кристаллических решёток (GaAs ~ 0,565 нм и α -Ga₂Se₃ ~ 0,542 нм).

На основе анализа микродифракционных картин предложена модель атомной структуры поверхности гетроструктур α-Ga₃Se₄(100)c(2×2)/GaAs(100), представленная на рисунке 3.2.1.5. В рассматриваемой модели основным структурным фактором является упорядочение стехиометрических вакансий

галлия в слое фазы α -Ga₃Se₄(100)c(2×2). В таком слое лишь 1/4 (25 %) узлов катионной подрешётки будет вакантна, несмотря на то, что для объёмной фазы α -Ga₂Se₃ концентрация катионных вакансий должна составлять 33 %. Как уже отмечалось, параметры кристаллической решётки и следовательно элементарной ячейки такой поверхности соответствуют элементарной ячейке реконструированной поверхности GaAs(100)c(2×2).



Рисунок 3.2.1.5 - Вакансионная модель атомной структуры поверхности α-Ga₃Se₄(100)c(2×2).

Если предположить, что в ближайшем к границе раздела слое атомов мышьяка в GaAs(100) 1/4 узлов будет занята атомами селена, то концентрация стехиометрических вакансий галлия будет 25% и структура такого слоя будет соответствовать реконструкции с(2×2). Таким образом, реконструкция поверхности GaAs(100)c(2×2) и поверхностной фазы α -Ga₃Se₄(100)c(2×2) с 25 % упорядоченных вакансий галлия согласуются и остаются стабильными на воздухе.

В работе [163] гетероструктуру Ga₂Se₃/GaAs(100), сформированную методом МЛЭ, исследовали методом ПЭМ, и обнаружили утроение периода

идентичности в слое Ga₂Se₃ вдоль направлений <110>, что соответствует упорядоченной фазе β-Ga₂Se₃ с 33 % стехиометрических вакансий галлия.

Для определения структурного фактора элементарной ячейки GaAs с упорядоченными вакансиями галлия рассмотрим элементарную ячейку гранецентрированной кубической решётки GaAs с вакансиями галлия в узлах: ¹/₂ 0, ¹/₂ ¹/₂ 1 (рисунок 3.2.1.6).



Рисунок 3.2.1.6 - Элементарная ячейка гранецентрированной кубической решётки GaAs с вакансиями галлия в узлах: ½ ½ 0, ½ ½ 1.

Для конкретной системы плоскостей (hkl) суммарную амплитуду рассеяния можно определить как:

$$F_{hkl} = \sum f_i(\theta) \exp[-2\pi i (hu_i + kv_i + lw_i)]$$
(3.1),

где $f_i(\theta)$ – амплитуда волны, рассеянной на *i*-м атоме; u_i , v_i , w_i – дробные координаты атома *i*. Для элементарной ячейки с центром симметрии синусоидальные члены можно сократить и тогда:

$$F_{hkl} = \sum f_i(\theta) \cos 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i)$$
(3.2).

Четыре атома галлия имеют координаты 000, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, 1 1 0, 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, а четыре атома мышьяка – координаты $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$. Если мы подставим эти значения в соотношение (3.2), то получим:

 $F_{hkl} = f_{Ga}[1 + \cos 2\pi (h + k) + \cos \pi (k + l) + \cos \pi (h + l)] + f_{As}[\cos \pi/2(h + 3k + l) + \cos \pi/2(h + k + 3l) + \cos 3\pi/2(h + k + l) + \cos \pi/2(3h + k + l)]$ (3.3).

Таким образом, если

- 1) h, k, l чётные, то $F_{hkl} = 4(f_{Ga} + f_{As})$, отражения будут присутствовать;
- 2) h, k, l нечётные, то $F_{hkl} = 2(2f_{Ga} + f_{As})$, отражения будут присутствовать;
- 3) h, k чётные, a l нечётное, то $F_{hkl}=0$, отражения отсутствуют;
- 4) h чётное, a k, l нечётные, то $F_{hkl}=2f_{Ga}$, отражения будут присутствовать.

Таким образом, присуствие упорялоченных вакансий галлия в решётке может приводить к появлению на электронограмме рефлексов с нечётными hkl = $\{011\}, \{013\}, \{033\}.$

После отжига поверхности GaAs(100) в парах селена в течение 5 минут при температуре подложки 603 К на микродифракционном изображении, представленном на рисунок 3.2.1.7, сверхструктурные рефлексы в явном виде не образуют сверхструктуру с(2×2), но проявляются новые дополнительные отражения соответствующие «видимым» кристаллографическим плоскостям (310) и (110) [110,158-161].



Рисунок 3.2.1.7 – Микродифракция на поверхности GaAs(100) после термообработки в парах селена (5 минут, T_п = 603 K).

Появление новых дополнительных отражений можно объяснить тем, что с увеличением длительности отжига возрастает концентрация атомов селена в приповерхностном слое, что в свою очередь, приводит к возрастанию концентрации вакансий галлия с 25 % до 33 %. Такое изменения состава не может не повлиять на структуру слоя. Для объяснения наблюдаемого изменения

структуры предложена модель атомной структуры поверхности фазы Ga₂Se₃(100) с 33 % стехиометрических вакансий галлия (рисунок 3.2.1.8) [164].



Рисунок 3.2.1.8 - Вакансионная модель атомной структуры поверхности Ga₂Se₃(100) со стехиометрическими вакансиями галлия.

Для согласования стехиометрии и кристаллической рещётки сфалерита фазы Ga₂Se₃ предположим, что в упорядоченной структуре объёмного Ga₂Se₃ 2/3 атомов Se (тип 1) соседствуют с одной вакансией галлия, а 1/3 атомов Se (тип 2) с двумя вакансиями галлия. Тогда в селениде галлия по формальным соображениям должны существовать «различающиеся» атомы селена. Следуя этой лигике, на полярной поверхности α-Ga₂Se₃(100) расположили 33 % вакансий структура представляет собой формальную галлия так, атомная ЧТО реконструкцию (2×3). Если атомы селена второго типа смещаются (релаксируют) от двух ближайших вакансий галлия вдоль направления [010] на 0,825 Å, то это может привести к возникновению новых межплоскостных расстояния d₁₁₁ и d₂₂₀ с {111} {220} характерными рефлексами дополнительными И на электроннограммах (рисунок 3.2.1.7). Исследованиями гетерострутуры Ga₂Se₃/GaAs(100) методом ДБЭО в азимутальном направлении [011] показано, что слой селенида галлия эпитаксиально растёт в направлении [100] (рисунок 3.2.1.9), то есть никаких дополнительных плоскостей роста не наблюдается.

Таким образом, на микродифракции (рисунок 3.2.1.7) наблюдаются «видимые» плоскости (110) и (310), не отвечающие реальному направлению роста слоя Ga₂Se₃. Кроме того, присутствующие на микродифракции (рисунок 3.2.1.4) сверхструктурные рефлексы {013}, {033} за счёт релаксации претерпевают изменения и смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний d₁₁₃ и d₁₃₃, соответственно. Интенсивность ряда рефлексов не соответсвует справочным значениям (JCPDS-ICDD Joint Committee Powder Diffraction Data-International Centre for Diffraction Data) для Ga₂Se₃ [165]). То есть в условиях псевдоморфного роста структура Ga₂Se₃ с упорядоченными вакансиями неизбежно будет отличаться от объёмной фазы α -Ga₂Se₃ с неупорядоченными вакансиями.



Рисунок 3.2.1.9 - Электронограмма в азимутальном направлении [011] поверхности GaAs(100), обработанной в парах селена в течение 5 минут (Т_п=603К).

Дополнительным доказательством того, что эпитаксиальный рост слоя Ga₂Se₃ происходит в направлении, параллельном ориентации подложки, являются результаты микродифракционных исследований более толстых слоёв Ga₂Se₃, полученных при увеличении длительности процесса до 30 минут и температуры

подложки до 673 К. В таких технологических условиях высока вероятность нарушения квазистационарного режима кинетики реакции ГВЗ. В связи с этим на электронограмме (рисунок 3.2.1.10) присутствуют одновременно точечные рефлексы и колеца, отвечающие фазе в поликристаллическом состоянии. Кроме того, на электронограмме проявляются дополнительные кольца из-за двойной дифракции: первичные максимумы от верхнего монокристаллического слоя Ga₂Se₃(100) являются источниками дифракции на нижнем поликристаллическом состояния.



Рисунок 3.2.1.10 – Микродифракция на поверхности GaAs(100) после термообработки в парах селена (30 минут, T_п=673 K).

Поликристаллический слой Ga₂Se₃ очевидно является переходным между подложкой GaAs(100) и монокристаллической плёнкой Ga₂Se₃(100). Из кинетических исследований процесса ГВЗ (глава 2, раздел 2.4) известно, что температура подложки 673 К является достаточной для обеспечения высокой скорости роста слоя Ga₂Se₃ на начальной стадии. Следствием этого и является образование поликристаллической фазы в начальный период реакции ГВЗ. Смена лимитирующей стадии реакции ГВЗ происходит после образования слоя Ga₂Se₃

более 20 нм. Следовательно, последующий рост плёнки на поверхности происходит более медленно И В результате образуется чего уже монокристаллический слой фазы α-Ga₂Se₃(100) с неупорядоченными вакансиями галлия. Методом МЛЭ удаётся получать тонкие (~130 нм) плёнки фазы β-Ga₂Se₃ с упорядоченными вакансиями, но при более высокой температуре (~778 К) подложки GaAs(100) и более медленной скорости (0,54 нм/мин) роста [163]. Об упорядочении вакансий галлия свидетельствует факт появления экстрарефлексов вдоль направлений [011] и утроение периода идентичности (рисунок 3.2.1.11).



Рисунок 3.2.1.11 - Электронограмма в азимутальном направлении [001] поверхности GaAs(100) с тонкой плёнкой β-Ga₂Se₃, полученной методом МЛЭ [163].

Методом ГВЗ при температуре подложки GaAs(100)-около 873 К и скорости роста 10 нм/мин также были получены более толстые (около 1,2 мкм) плёнки фазы β-Ga₂Se₃ с упорядочением стехиометрических вакансий галлия, которое также приводит к утроению периода идентичности рефлексов вдоль направлений [011] (рисунок 3.2.1.12).



Рисунок 3.2.1.12 - Электронограмма в азимутальном направлении [001] поверхности GaAs(100) с тонкой плёнкой β-Ga₂Se₃, полученной методом ГВЗ.

Таким образом. анализ результатов электронно-микроскопических Ga_2Se_3 -GaAs(100)исследований гетероструктур позволил установить ряд структурных превращений на поверхности GaAs(100) в процессе реакции ГВЗ мышьяка на селен. Результатом такой реакция в анионной подрешётке GaAs(100) является образованию в начальный период поверхностной фазы Ga₃Se₄(100) с 25 % упорядоченных вакансий галлия. По мере увеличения длительности процесса (толщины слоя) происходит релаксация анионной подрешётки в Ga₂Se₃, в результате чего на электронограммах наблюдаются дополнительные рефлексы, (110)(310). Появление принадлежащие «псевдоплоскостям» И на элекронограммах дополнительных рефлексов соответствует факту формирования фазы Ga₂Se₃(100) с 33 % стехиометрических вакансий галлия. Увеличение длительности процесса ГВЗ и температуры подложки позволяет получать толстые β -Ga₂Se₃(100) (несколько мкм) монокристаллические слои фазы С упорядоченными вакансиями галлия.

3.2.2 Образование поверхностных фаз и тонких плёнок A₂^{III}B₃^{VI}(100) на поверхности InAs(100)

Методом ПЭМ (Hitachi H-800) при ускоряющем напряжении 200 кВ получены микродифракционные изображения от разных точек на поверхности InAs(100), после обработки в парах селена в течение (1–15) минут при температуре подложки T_n =(503–573) К. Такие технологические условия соответствуют начальным стадиям процесса формирования новой фазы $A_2^{III}B_3^{VI}$.

Исходной поверхности InAs(100) отвечает дифракционная картина, представленная на рисунке 3.2.2.1.



Рисунок 3.2.2.1 – Микродифракция на исходной поверхности InAs (100).

После обработки поверхности InAs(100) в парах селена в течение (1–5) минут и T_n =(503–533) К на микродифракционном изображении кроме основных, принадлежащих подложке, появляются дополнительные рефлексы (рисунок 3.2.2.2). На электронограмме идентифициролваны две системы сверхструктурных рефлексов: одна соответствует реконструкции типа с(2×2), а другая - «видимым» кристаллографическим плоскостям (310) и (110). Сравнительный анализ последовательного ряда межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов экспериментальной электронограммы и табличных значений для InAs

позволяет утверждать, что дополнительные рефлексы не принадлежат подложке. С учётом химической реакции ГВЗ они вероятнее всего принадлежат образующейся фазе селенида индия In₂Se₃, несмотря на тот факт параметр кристаллической решётки In₂Se₃(100), рассчитанный по микродифракционному изображению близок к значению для решётки InAs(100). Это может быть следствием псевдоморфизма в гетероструктурах In₂Se₃ - InAs(100) с тонкими слоями селенида индия. Кроме того, наблюдаемая дифракционная картина для InAs(100) полностью микродифракционному практически идентична изображению GaAs(100) после обработки в парах селена в течение 5 минут и T_п=603 К (рисунок 3.2.1.7). Данный факт позволяет для дальнейшего анализа и результатов микродифракционных интерпретации исследований привлечь вакансионную модель атомной структуры, предложенную в разделе 3.2.1 для GaAs(100) (рисунок 3.2.1.8).



Рисунок 3.2.2.2 – Микродифракция на поверхности InAs(100) после термообработки в парах селена (5 минут, T_п=503 K).

На рисунке 3.2.2.3 изображена модель атомной структуры поверхности In₂Se₃(100) с 33 % стехиометрических вакансий индия, представляющая собой формальную реконструкцию (2×3). Как и в случае GaAs(100) предположили, что

именно на такой поверхности могут существовать 2/3 атомов Se, соседствующих с единственной вакансией индия (тип 1) и 1/3 – с двумя вакансиями индия (тип 2). Дальнейшея интерпретация результатов связана предположением о смещении атомов слена от двух ближайших вакансий индия вдоль направления [010] на 0,885 Å. Такая релаксация решётки приводит к образованию дополнительных межплоскостных расстояния d₁₁₁ и d₂₂₀. Следовательно, на микродифракционном изображении (рисунок 3.2.2.2), как и в случае GaAs(100), экстрарефлексы образуют «видимые» плоскости (110) и (310), не отвечающие реальному направлению роста слоя In₂Se₃ (100).



Рисунок 3.2.2.3 - Вакансионная модель атомной структуры поверхности In₂Se₃(100) со стехиометрическими вакансиями индия.

Таким образом, на поверхности InAs(100) после обработки в парах селена в исследованных технологических условиях одновременно присутствуют поверхностная фаза In₃Se₄(100)c(2×2) с 25 % упорядоченных стехиометрических

вакансий индия (подобная α -Ga₃Se₄(100)c(2×2)) и In₂Se₃(100) с 33 % вакансий индия. Одновременное присутствие фаз, вероятно, связано с неоднородностью кинетики реакции ГВЗ на поверхности InAs(100).

После обработки подложки InAs(100) при температуре 573 К и увеличении длительности процесса до 15 минут на микродифракционном изображении присутствуют рефлексы, отвечающие единственной только кристаллографической (100)3.2.2.4). То плоскости (рисунок есть сверструктурные рефлексы отсутствуют, хотя ближайшие от нулевого основные рефлексы расщеплены.



Рисунок 3.2.2.4 – Микродифракция на поверхности InAs(100) после термообработки в парах селена (15 минут, T_п=573 K).

Раздвоение одноимённых рефлексов свидетельствует о присутствии двух различных фаз ориентации (100). Расчеты параметра решётки по ближним к нулевому рефлексам совпадают со значениями подложки InAs(100). Постоянная кристаллической решётки, рассчитанная по другим рефлексам с учётом значений межплоскостных расстояний (таблица 3.2.2.1) $d_{022}=2,820$ Å равна 0,546 нм или $d_{002}=1,930$ Å - 0,564 нм, что соответствует рассогласованию с решёткой InAs порядка 10 % или 7 %, соответственно. Тогда вторая фаза представляет собой

кубическую модификацию $In_2Se_3(100)(1\times1)$ с неупорядоченными вакансиями. При чём, значение постоянной кристаллической решётки $In_2Se_3(100)$, равное 0,564 нм, достаточно хорошо согласуется с результатами предварительных оценок изложенных ранее (рисунок 1.2.3, рисунок 1.2.4 и таблица 1.2.2).

Таблица 3.2.2.1 - Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности, рассчитанные из электронограммы, изображенной на рисунке 3.2.2.4.

Рисунок 3 2 2 4		Табл. JCPDS-ICDD [165]			
1 Heymon 5.2.2.1		InAs			
d_{hkl}, A	<i>I/I</i> ₀ ,%	d_{hkl}, A	<hkl></hkl>	<i>I/I</i> ₀ ,%	
3.020	20	3.024	200	8	
2.820	50				
2.134	45	2.139	220	60	
1.930	25				

Таким образом, можно сделать вывод о том, что исследуемая фаза селенида индия имеет кубическую решётку, причём экспериментально наблюдаются только те рефлексы, все индексы которых являются числами одинаковой чётности, следовательно, исследуемая фаза имеет ГЦК-решётку. Так как никаких дополнительных погасаний рефлексов не наблюдается, то выполняются общие отвечают законы погасания. Этому условию решётки следующих пространственных групп: F23, Fm $\overline{3}$, F432, F $\overline{4}$ 3m, Fm3m. Это обстоятельство, а также подобие реакций гетеровалентного замещения мышьяка на селен в GaAs и InAs, позволяют утверждать, что на поверхности InAs(100) впервые наблюдается образование фазы селенида индия In₂Se₃(100) кристаллизующейся в решётке сфалерита (пространственная группа $F\bar{4}3m$) [164,166]. Наиболее ярко именно для фазы In₂Se₃(100) проявляется псевдоморфизм, так как в объёмном виде не существует кристаллических структур этой фазы, относящихся К пространственной группе $F\overline{4}$ 3m [21].

Таким образом, после термообработки в парах селена в течение (5–15) минут и температуре подложки T_n =(503–553) К на поверхности InAs(100) К образуется псевдоморфная фаза In₂Se₃(100) с 33 % неупорядоченных стехиометрических вакансий индия. После кратковременной обработки наблюдается лишь частичное образование поверхностной фазы In₃Se₄(100)c(2×2) с 25 % упорядоченных вакансий индия. После обработки в течение 15 минут и температуре подложки T_n =573 К образуется ГЦК фаза селенида индия In₂Se₃(100), кристаллизующейся в решётке сфалерита, с параметром решётки 0,564 нм, значение которого хорошо согласуется с предварительными расчётами по зависимости параметра решётки от электроотрицательности аниона (см. рисунок 1.2.4).

3.2.3 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A₂^{III}B₃^{VI}(100) и на поверхности GaP(100)

Для чистых поверхностей полупроводников InP(001) и GaP(001) в условиях обогащения фосфором энергетически выгодна и предпочтительна реконструкция $p(2\times2)$ с участием димеров P – P [167]. В работе [168] показано что, сульфидирование GaP в растворе (NH₄)₂S удаляет собственный окисид с поверхности и формирует тонкий слой сульфида. Сера на поверхностях GaP (100) и (111) связана только с атомами галлия. Связей серы с фосфором не наблюдалось ни при сульфидировании из раствора [169], ни при сульфидировании из газовой фазы [170,171]. При сульфидировании в H₂S подложек GaP(110) [172] на поверхности возникали связи P–S, которые были нестабильными и исчезали с поверхности уже при прогреве до 50°С. При большей выдержке в сероводороде на поверхности возникали связи Ga–S, наличие которых приводило к стабилизации связей P–S, остававшихся на поверхности и после отжига при 200°С. После обработки в H₂S при температуре 450 °C поверхность GaP(001)(4×2) реконструируется и соответствует типу (2×1) [173].

После термообработки GaP(100) в парах селена (5 минут, $T_n = 753$ K) и парциальном давлении паров селена 13,3 Па на микродифракции (рисунок 3.2.3.1) проявляются сверхструктурные рефлексы hkl={013}, {033}. Аналогичная картина ранее наблюдалась после кратковременного отжига в парах селена GaAs(100) (рисунок 3.2.1.4). Удвоение периода идентичности в реальном пространстве в обоих направлениях <110> представляет собой типичную реконструкции с(2×2), вызванную упорядочением 25 % стехиометрических вакансий галлия. На микродифракционном изображении GaP(100), полученном от другой точки на поверхности того же образца, кроме сверхструктурных рефлексов от с(2×2) наблюдаются дополнительные рефлексы {111}, соответствующие «видимым» кристаллографическим плоскостям (310) и (110) (рисунок 3.2.3.2).



Рисунок 3.2.3.1. Микродифракция на GaP(100) после термообработки в парах селена (5 минут, $T_{II} = 753$ К и давлении паров селена 13,3 Па).

структурные превращения были обнаружены Аналогичные И ДЛЯ подложки GaAs(100) (рисунок 3.2.1.7). Такую систему сверхструктурных рефлексов можно отнести к образовавшейся поверхностной фазе $Ga_3Se_4(100)c(2\times 2)$, которая с увеличением её толщины и концентрации атомов селена подвержена релаксации. По мнению авторов работы [174], такое смещение (релаксация) атомов халькогенов в решётке $A_2^{III}B_3^{VI}$ в направлении от стехиометрических вакансий катионов является возможным. В этой работе дифракции методом рентгеновской также установлено возникновение дополнительных рефлексов в кристаллах Ga₂Te₃. Увеличение концентрации селена в свою очередь приводит к возрастанию концентрации вакансий галлия до 33,3 %. Поэтому изменение периода идентичности может быть связано с релаксацией в анионной подрешётке слоя халькогенида галлия Ga₂Se₃(100), содержащего уже 33,3 % стехиометрических вакансий галлия. Впервые наблюдаемое структурное превращение нашло своё объяснение в рамках вакансионной модели, предложенной в работе [173].



Рисунок 3.2.3.2 – Микродифракция на GaP(100) и «видимые» плоскости (310) и (110) после термообработки в парах селена (5 минут, T_п = 753 К и давлении паров селена 13,3 Па).

Тот факт, что обе дифракционные картины были получены от одного образца, можно объяснить тем, что данный технологический режим является пограничным для реализации реконструкции $c(2\times2)$, а из-за неравномерного распределения скорости ГВЗ по поверхности в некоторых местах уже происходит релаксация в анионной подрешётке и появляются отражения, соответствующие псевдоплоскостям (310) и (110).

Таким образом, термообработка GaP(100) в парах селена в течение 5 минут, при температуре подложки 753 К и давлении паров селена 13,3 Па приводит к GaP(100) $c(2 \times 2)$ реконструкции поверхности по типу И образованию поверхностной фазы Ga₃Se₄(100)c(2×2) с 25 % упорядоченных вакансий галлия. структурно-фазовые Кроме обнаружены превращения, ЭТОГО являющиеся результатом релаксации анионной подрешётки селенида галлия, вследствие чего на электронограммах проявляются «псевдоплоскости» («квазиплоскости» или «видимые» плоскости) (110) и (310).



3.3 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A₂^{III}B₃^{VI}(111) на поверхности полупроводников A^{III}B^V(111)

В работе [175] методом МЛЭ в потоке селена на подложку GaAs(111)A при температуре 250 – 450°C были получены методом ДБЭО дифракционные картины, соответствующие реконструкциям (1×1), (2×2) и ($2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}$). На основе анализа экспериментальных результатов были предложены модели адсорбированных тримеров селена и адсорбированных триммеров селена с вакансиями галлия (рисунок 3.3.1).



Рисунок 3.3.1 - Возможная структурная модель для GaAs(111)A-Se(2√3×2√3)-R30° поверхности: а) модель тримеров селена; b) модель тримеров селенавакансий галлия. В каждой модели H₃ положение соответствует тримеру селена

[175].

Методом СТМ в работе [176] установлено, что после адсорбции селена атомная геометрия поверхности соответсвует реконструкции типа GaAs(111)A-Se($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$). Методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и оже-электронной спектроскопии в работе [177] установили, что реконструкция

поверхности InSb(111)А после адсорбции серы зависит от её поверхностной концентрации. Если поверхностной концентрации серы порядка одного монослоя, то поверхность имеет структуру (1×1), а после отжига при температуре (588 - 598) К - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ (рисунок 3.3.2 а)). После отжига при более высокой температуре - (2×2) (рисунок 3.3.2 б)).





Рисунок 3.3.2 – Дифракционное изображение от поверхности InSb(111)A, после адсорбции серы и отжига в условиях сверхвысокого вакуума: а) – при 588 К, структура (√3×√3)-R30⁰ и б) – 628 К, структура (2×2). Рефлексы ячейки (1×1) обозначены окружностями [177].

Полученные результаты авторы интерпретировали в рамках тримерной (рисунок 3.3.3 а)) и тример-вакансионной моделях (рисунок 3.3.3 б)), аналогичных моделям из работы [175].



Рисунок 3.3.3 - Возможные модели сульфидированных поверхностей InSb(111)A с реконструкциями: а) - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30° и б) – (2×2), рассмотренные в работе [177].

В работах [178,179] комплексом методов (ДМЭ, РФЭС, УФЭС, СТМ, синхротронная ФЭС) исследовали поверхность InAs(111) после обработки в растворе (NH₄)₂S_x и последующего отжига в вакууме. На поверхности (111)А образуется устойчивая реконструкция (2×2). Атомная модель такой поверхности InAs(111)A-(2×2)S построена с привлечением вакансий индия в верхнем слое, но причины их возникновения не обсуждаются. Из РФЭС исследований следует, что атомы серы имеют тройную координацию с атомами индия. Однако, судя по приведённому в работе рисунку (рисунок 3.3.4), координация атомов серы имеет плоскую симметрию типа sp² – гибридной орбитали в отличие от четверной координации sp³ – гибридных атомов мышьяка

Top view



 \bullet In \circledast As \bigcirc S \Leftrightarrow Vacancy

Рисунок 3.3.4 - Модель для InAs(111)-(2×2)-S поверхности. Пунктирный ромб соответствует поверхностной элементарной решётке (2×2), где единичные поверхностные векторы a₁ и a₂ (|a₁|=|a₂|=0,86 нм). І и II соответствуют тому, что атом In расположен над атомом As в четвертом слое и над центром As -

В работе [180] авторы обнаружили упорядочение вакансий в нанолентах GaP, выращенных на кремниевых подложках. Методом ПЭМ и РЭМ высокого разрешения при анализе в направлении [111] установлено, что на поверхности нанолент в некоторых областях наблюдается реконструкция типа ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R120°.Дифракционная картина обусловлена вероятнее всего упорядоченными вакансиями фосфора, так как метод получения нанолент, предложенный в работе, реализуется при высокой температуре (около 1100 °C).

После обработки поверхности GaP(111)A в растворе $(NH_4)_2S_x$ с последующим отжигом в вакууме наблюдается реконструкция – (1×1), а после ионного распыления аргоном и отжига - (2×2) [179]. Авторы отмечают, что реконструкция (2×2) ранее наблюдалась для поверхности (111)A других полупроводников InP, InAs и InSb, обработанных в халькогенсодержащих средах, например в [177-179].

3.3.1 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A₂^{III}B₃^{VI}(111) на поверхности GaAs(111)

Дифракционная картина, полученная с помощью ПЭМ, от реальной поверхности GaAs(111) после ХДП, представленна на рисунке 3.3.1.1. Никаких дополнительных сверхструктурных рефлексов не наблюдается.



а) б) Рисунок 3.3.1.1 – Микродифракция на поверхности GaAs(111) (а) и соответствующая ей схема (б).

На микродифракционном изображении после кратковременной (~ 5 минут) термической обработки GaAs(111) в парах селена при температуре подложки 603 обнаружены сверхструктурные рефлексы (рисунок 3.3.1.2). К Оценка интенсивностей I/I_0 рефлексов (таблица 3.3.1.1) относительных ОТ соответсвующих плоскостей $\{hkl\}$ в направлении роста [111] указывает на то, что сверхструктурные рефлексы не принадлежат обратной решётке GaAs(111), а обусловлены появлением новой фазы селенида галлия. Система сверхструктурных рефлексов образует структуру ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ и соответствует поверхностной фазе Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ с параметром кристаллической решётки а = 9,79 Å.



Рисунок 3.3.1.2 – Микродифракция на GaAs(111) после термообработки в парах селена (5 минут, T_п = 603 K) (а) и соответствующая ему схема (б), где 1основные рефлексы, 2- сверхструктурные рефлексы.

Таблица 3.3.1.1 - Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности, рассчитанные из микродифракционного изображения (рисунок 3.3.1.2) (* - сверхструктурные рефлексы).

Due 2 2 1 2		Табл. JCPDS-ICDD [165]					
Рис.5.5.1.2		GaAs			Ga ₂ Se ₃		
$d_{\it hkl},{ m \AA}$	<i>I/I₀,%</i>	$d_{\it hkl}$, Å	<hkl></hkl>	<i>I/I</i> ₀ , %	$d_{\it hkl}$, Å	< <i>hkl</i> >	<i>I/I</i> ₀ ,%
3.450	35	3,460	√3(220)*		3,317	√3(220)*	
2,004	55	1.998	220	50	1,915	220	100
1,720	25	1,730	√3(440)*		1.659	$\sqrt{3}(440)^{*}$	
1.157	25	1.154	422	9	1.104	422	80
1.001	25	0.999	440	5	0.956	440	40

Модель атомной структуры поверхности GaAs(111)(1×1) представлена на рисунке 3.3.1.3. Вакансионная модель атомной структуры поверхности Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия представлена на рисунке 3.3.1.4 [182,183]. При построении данной модели

133

атомной структуры поверхности Ga₂Se₃(111)(√3×√3)-R30⁰ за основу была взята модель реконструкции слоёв GaAs(111), полученных методом МЛЭ [184].



Рисунок 3.3.1.3 - Модель атомной структуры поверхности GaAs(111)(1×1).



Рисунок 3.3.1.4 - Вакансионная модель атомной структуры поверхности Ga₂Se₃(111)(√3×√3)-R30⁰ с 33 % упорядоченных стехиометрических вакансий галлия.

Если в ближайшем к границе раздела слое атомов мышьяка в GaAs(111) 1/3 узлов заместить на атомы селена, то в следующем слое появиться такое же количество вакансий галлия и структура слоя будет соответствовать реконструкции ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰. В этом случае атомы селена сохраняют sp³ – гибридизацию характерную для объёмной фазы и тогда предложенная структура

поверхности $Ga_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰ полностью удовлетворяет условию электронейтральности и стехиометрии. На такой границе раздела не будет оборванных связей, и как следствие этого, наблюдается минимальная плотность ПЭС [110,160].

3.3.2 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A₂^{III}B₃^{VI}(111) на поверхности InAs(111)

На рисунке 3.3.2.1 представлено микродифракционное изображение от реальной поверхности InAs(111) после ХДП и соответствующая ей схема.



Рисунок 3.3.2.1 – Микродифракция на InAs(111) после ХДП (а) и соответствующая ей схема (б).

Для исследований методом ПЭМ образцы InAs(111) подвергались термической обработке в парах селена при варьировании температуры подложки от 550 до 590 К, продолжительности процесса от 1 до 15 минут и парциальном давлении паров селена в реакторе 1,33 Па. При этом толщина слоя селенида индия по данным эллипсометрии не превышает 15 нм [103].

На микродифракционном изображении InAs(111) после обработки в парах селена в течение 1 минуты при температуре 553 К сверхструктурные рефлексы от новой фазы с реконструкцией ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ (рисунок 3.3.2.2). В таблице 3.3.2.1 приведены значения d_{hkl} и относительные интенсивности, полученные из анализа экспериментального микродифракционного изображения.



Рисунок 3.3.2.2 – Микродифракция на InAs(111) после термообработки в парах селена (а) и соответствующая ей схема (б), где 1- основные рефлексы, 2- сверхструктурные рефлексы.

Таблица 3.3.2.1 - Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности, рассчитанные из микродифракционного изображения (рисунок 3.3.2.2) (* - сверхструктурные рефлексы).

Due 2 2 2 2		Табл. JCPDS-ICDD [165]				
Рис.3.3.2.2.		InAs				
d_{hkl}, A	<i>I/I</i> ₀ ,%	d_{hkl}, A	< <i>hkl</i> >	<i>I/I</i> ₀ ,%		
3.694	65	3.704	√3(220)*			
2.137	100	2.139	220	60		
1.848	16	1.851	$\sqrt{3}(440)^{*}$			
1.231	58	1.233	422	16		
1.068	44	1.069	440	8		

Анализ последовательности значений межплоскостных расстояний и интенсивности рефлексов экспериментального микродифракционного изображения и известных табличных значений для InAs(111) позволяет утверждать, что сверхструктурные рефлексы, принадлежат новой фазе $In_2Se_3(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰ [182]. Новая фаза селенида индия имеет кубическую ГЦК-

137

решётку, так как индексы сверхструктурных рефлексов являются числами Этому условию одинаковой чётности. отвечают решётки следующих пространственных групп: F23, Fm3, F432, F43m, Fm3m. С учётом подобия реакций ГВЗ в GaAs и InAs можно утверждать, что на поверхности InAs(111) впервые наблюдается образование новой поверхностной фазы $In_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰ с упорядоченными стехиометрическими вакансиями индия. Данная фаза, как Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰, имеет И решётку сфалерита И относится к пространственной группе $F\bar{4}3m$, что является следствием псевдоморфного роста, так как объёмная фаза селенида индия In₂Se₃ со структурой сфалерита отсутствует [21]. Предложенная вакансионная модель поверхности $Ga_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰ быть применена описания поверхностной может И для структуры In₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ (рисунок 3.3.2.3).



Рисунок 3.3.2.3 - Вакансионная модель атомной структуры поверхности $In_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰ с 33 % упорядоченных стехиометрических вакансий индия [182].

После увеличения длительности процесса обработки InAs(111) до 5 минут и температуры подложки до 573 К на электронограмме таких образцов наблюдается изменение в системе сверхструктурных рефлексов (рисунок 3.3.2.4). Наблюдающуюся систему сверхструктурных рефлексов можно идентифицировать, как реконструкцию (2×2), обусловленную упорядочением

стехиометрических вакансий в слое селенида индия. Подобный фазовый переход $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰ \rightarrow (2×2) при повышении температуры отжига наблюдался в работе [177] на поверхности InSb(111)А после адсорбции сероводорода. В нашем случае реконструкцию (2×2) можно объяснить упорядочением стехиометрических вакансий индия в тонком слое селенида индия (рисунок 3.3.2.5) в соответствии с моделью, предложенной в [182]. Однако, в атомной модели поверхности с реконструкцией типа (2×2) концентрация стехиометрических вакансий индия должна составлять 25 %, а не 33,3 % как того требует стехиометрия для In₂Se₃(111), тогда формальный состав поверхности должен соответствовать поверхностной фазе $In_3Se_4(111)(2\times 2)$. Изменение концентрации вакансий индия с 33 % до 25 % в тонком слое селенида индия является основной причиной, влияющей на симметрию упорядочения вакансий индия. А изменение состава поверхности, В свою очередь, может быть связано с особенностями **ГВЗ** двухстадийного роста плёнки В процессе И самодиффузией сверхстехиометричных атомов индия в селениде индия из зоны реакции на поверхность при данной температуре.



Рисунок 3.3.2.4 – Микродифракция на поверхности InAs(111) после термообработки в парах селена (5 минут, T_n=573 K) (а) и соответствующая ей схема (б), где 1- основные рефлексы, 2- сверхструктурные рефлексы.



Рисунок 3.3.2.5 - Вакансионная модель атомной структуры поверхности In₃Se₄(111)(2×2) с 25 % упорядоченных стехиометрических вакансий индия.

Из исследований методом АСМ следует, что после увеличения температуры подложки до 573 К образование островков не наблюдается, то есть образуется сплошной слой In₂Se₃ с неоднородностью практически соответствующей исходной поверхности (рисунок 2.2.17). С учётом предложенного ранее механизма ГВЗ [101], толщина «островкового» слоя в соответствии со стехиометрией должна достигать 1/3 общей толщины, то есть $d_0/d_{\Sigma}=0.33$, где d_0 – толщина «островкового» слоя, d₅ - общая толщина слоя. Из комплексного анализа методами ACM и PCMA [103] на InAs(111) получено отношение толщин d₀/d₅=0,002. Это означает, что значительное количество высвободившихся в процессе реакции ГВЗ сверхстехиометричных атомов индия, диффундирующих к поверхности, остаётся в самом слое селенида индия, а не принимает участия в образовании «островкового» слоя. Следовательно, если атомы индия могут накапливаться в слое селенида индия, то это приводит к уменьшению концентрации стехиометрических вакансий индия с 33,3 % до 25 % и изменяет его стехиометрию с In₂Se₃ на In₃Se₄. А это, в свою очередь, приводит к реконструкции фазы $In_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^0$ в $In_3Se_4(111)(2\times2)$.

140

Таким образом, реконструированная поверхность InAs(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ является основой для формирования поверхностной фазы In₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ с 33 % упорядоченных стехиометрических вакансий индия. Увеличение продолжительности обработки и температуры подложки InAs(111) приводит к изменению концентрации вакансий индия в слое селенида индия с 33,3 % до 25 %. Такое изменение состава является основной причиной изменения реконструкции In₂Se₃($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ \rightarrow In₃Se₄(2×2) слоя селенида индия.

3.3.3 Образование поверхностных фаз и тонких слоёв A₂^{III}B₃^{VI}(111) на поверхности GaP(111)

Дифракционная картина, соответствующая реальной поверхности GaP(111) после ХДП, представлена на рисунке 3.3.3.1.



Рисунок 3.3.3.1 – Микродифракция на поверхности GaP(111) (a) и соответствующая ей схема (б).

После обработки подложек GaP(111) в парах селена при температуре подложки 723 К в течение 5 минут на микродифракционном изображении также наблюдается появление сверхструктурных рефлексов (рисунок 3.3.3.2). Аналогичная дафракционная картина ранее наблюдалась для GaAs(111) и для 3.3.1.2 и 3.3.2.2, InAs(111) [182] (рисунок соответственно). Отсутствие сверхструктурных рефлексов на микродифракционном изображении от реальной поверхности GaP(111) после ХДП и оценка относительных интенсивностей *I*/*I*₀ рефлексов, отвечающих направлению роста [111] позволяют утверждать, что сверхструктурные рефлексы не принадлежат обратной решётке GaP(111). Значит появление обусловлено образованием фазы ИХ селенила галлия $Ga_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^0$. B таблице 3.3.2.1 приведены значения d_{hkl} И относительные интенсивности, полученные из анализа данной электронограммы. Как и в случае подложек GaAs(111), на поверхности GaP(111) происходит

образование поверхностной фазы селенида галлия $Ga_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰, кристаллизующейся в решётке сфалерита (пространственная группа F $\overline{4}$ 3m) [185]. Такая реконструкция поверхности GaP(111) после обработки в парах халькогенов ранее не наблюдалась.

Для описания данной сверхструктуры можно использовать вакансионную модель атомной структуры поверхности $Ga_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰ с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия, концентрация которых составляет 33,3 % узлов катионной подрешётки [182,185] (рисунок 3.3.1.4).



Рисунок 3.3.3.2 – Микродифракция на поверхности GaP(111) после термообработки в парах селена (5 минуты, T_п=723 K) (а) и соответствующая ей схема (б), где 1- основные рефлексы, 2- сверхструктурные рефлексы.

После увеличения температуры подложки до 803 К при продолжительности обработки 5 минут на электронограммах наблюдается появление дифракционных колец, обусловленных присутствием поликристаллической фазы (рисунок 3.3.3.3).

Таблица 3.3.3.1 - Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности, рассчитанные из микродифракционного изображения (рисунок 3.3.3.2) (* - сверхструктурные рефлексы).

Due 2 2 2 2		Табл. JCPDS-ICDD [165]					
Рис.5.5.5.2		GaP			Ga ₂ Se ₃		
d_{hkl} , Å	<i>I/I</i> ₀ ,%	$d_{\it hkl},$ Å	<hkl></hkl>	<i>I/I</i> ₀ , %	$d_{\it hkl},$ Å	<hkl></hkl>	<i>I/I</i> ₀ ,%
3.176	15	3,14	√3(220)*		3,134	√3(220)*	
1,938	80	1.924	220	50	1,915	220	100
1,647	10	1,667	$\sqrt{3(440)}*$		1.656	$\sqrt{3(440)}*$	
1.117	30	1.112	422	9	1.104	422	80



Рисунок 3.3.3.3 – Микродифракция на GaP(111) после термообработки в парах селена (5 минуты, T_п=803 K): (а) – монокристаллическая с реконструкцией и поликристаллическая фаза; (б) - поликристаллическая фаза.

При этом рассчитанные значения межплоскостных расстояний и последовательность относительной интенсивности дифракционных колец в большей степени соответствует фазе GaP (таблица 3.3.3.2). Хотя данный метод не позволяет однозначно определить поверхностную фазу из-за близости параметров решёток GaP и Ga₂Se₃.
Рисунок 3.3.3.3			Табл. JCPDS-ICDD [165]							
б			GaP			Ga ₂ Se ₃				
N⁰	d_{hkl} ,	<i>I/I</i> ₀ ,%	d_{hkl} , Å	<i><hkl></hkl></i>	<i>I/I</i> ₀ ,%	$d_{hkl},$ Å	<i><hkl></hkl></i>	<i>I/I</i> ₀ ,%		
	Å									
1	3.185	100	3.14	111	100	3.317	√3(220)*			
2	1.875	70	1.924	220	65	1.915	220	100		
3	1.587	40	1.641	311	50	1.656	$\sqrt{3(440)}*$			
4	1.202	10	1.250	331	35	1.209	331	60		
5	1.058	10	1.112	422	15	1,104	422	10		

Таблица 3.3.3.2 - Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности дифракционных колец, рассчитанные из электронограммы на рисунке 3.3.3.3 б.

Вероятно, что увеличение температуры подложки увеличивает степень диссоциации GaP и десорбции селена с поверхности, а это, в конечном счёте, приводит к нарушению квазистационарности реакции ГВЗ и способствует образованию поликристаллической фазы Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰. По данным РСМА увеличение температуры подложки с 673 К до 803 К приводит к увеличению поверхностной концентрации селена всего лишь от 0,02 ат. % до ~0,10 ат. % при абсолютной погрешности 0,053 %.

Таким образом, впервые установлен факт образования поверхностной фазы $Ga_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30[°] с 33,3 % упорядоченных стехиометрических вакансий галлия, которая стабилизирует реконструированное состояние поверхности GaP(111) после обработки в парах селена, а также определены технологические условия образования такой фазы.

3.4 Закономерности образования поверхностных упорядоченных фаз и тонких слоёв $A_2^{III}B_3^{VI}$ на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ с ориентацией (100) и (111)

Начиная с первых работ по пассивации поверхности A^{III}B^V полупроводников в халькогенсодержащих средах (водные растворы сульфидов или селенидов, газообразные селена) большое гидриды серы ИЛИ внимание уделялось исследованию атомной структуры. После адсорбции атомов халькогенов при комнатной температуре поверхность имеет реконструкцию (1×1) [64,188,189], что соответствует чистой нереконструированной поверхности полупроводника. После термической обработки большинство экспериментов по электронной дифракции пассивированной атомами на халькогенов поверхности $A^{III}B^{V}(100)$ полупроводников показывают дифракционные картины (2×1), свидетельствует об реконструкции ЧТО удвоение поверхностной периодичности только в одном направлении. Структурная модель, предложенная для этих поверхностей, сводится к образованию поверхностных димеров серы или селена и объясняет большинство экспериментальных результатов. В этой являющейся наиболее распространённой, адсорбированные атомы модели. халькогенов после термической обработки при температуре от 523 К до 673 К образуют на поверхности димеры, формирующие структуру типа (2×1) [14,141-143,146,156,173]. Однако, в некоторых работах [190] авторы наблюдали обратный фазовый переход: при комнатной температуре после адсорбции атомов халькогенов поверхность имеет структуру (2×1), а после отжига до 673 К – (1×1). Противоречивость результатов свидетельствует 0 сложности процессов реконструкции на поверхности полупроводников при пассивации халькогенами, которые во многом зависят от кинетических параметров методов формирования. Здесь следует заметить, что при использовании метода термической обработки в потоке атомов халькогена при температуре подложки от 523 до 793 К в условиях сверхвысокого вакуума, на образцах GaAs(100), наблюдается реконструкция (2×1), при этом концентрация атомов халькогенов на поверхности составляет всего от одного до нескольких моноатомных слоёв [145,149,156,188].

В работе [163] электронно-микроскопическим исследованием GaAs(100)- Ga_2Se_3 $InAs(100)-In_2Se_3$ наногетероструктур И установлена последовательность структурных превращений поверхности после обработки в парах селена. Происходящая при этом реакция ГВЗ при температуре 603 К в течение 1 минуты приводит к реконструкции слоя селенида галлия по типу $c(2 \times 2)$ с 25 % упорядоченных вакансий галлия и в большей степени соответствует стехиометрической формуле $Ga(V_{Ga})_{0.25}Se$ (или Ga_3Se_4), а не Ga_2Se_3 . Тогда на каждую элементарную ячейку объёмом a³, где а – параметр кристаллической решётки, приходится целое число (рисунок 3.2.1.6) стехиометрических вакансий катиона. Но в этом случае нарушается правило подсчёта электронов для структуры типа сфалерит с sp³-гибридизацией атомных орбиталей. По результатам работы [101] (рисунок 2.4.2) толщина слоя селенида галлия составляет 2-4 нм (около 15-30 атомных слоёв), а поверхностная концентрация селена 0,3 ат. % (рисунок 2.4.4). Такие субтонкие слои уже неклассическая поверхностная фаза толщиной в один монослой, но и ещё неполноценная объёмная стехиометрическая фаза.

После обработки подложек InAs(100) в парах селена при температуре 503 К в течение 5 минут (рисунок 3.2.2.2) также образуется монокристаллическая фаза $c(2\times2)$ селенида индия с 25 % упорядоченных стехиометрических вакансий индия, но и одновременно наблюдается релаксация анионной подрешётки, как и в α -Ga₂Se₃(100) с 33,3 % неупорядоченных вакансий. В связи с этим на электронограммах появляются отражения, характерные для «псевдоплоскостей» (110) и (310). При этом толщина слоя селенида индия порядка 6-8 нм, а поверхностная концентрация селена 0,54 ат. %.

После обработки подложек GaP(100) в парах селена в течение 5 минут при температуре подложки 753 К также наблюдается реконструкции слоя селенида галлия с(2×2) и с 25 % упорядоченных вакансий галлия (рисунок 3.2.3.1). При

этом толщина образующегося слоя селенида галлия около 2 нм, а поверхностная концентрация селена 0,12 ат. %. Кроме этого также обнаружены структурнофазовые превращения, являющиеся результатом релаксации анионной подрешётки селенида галлия с 33,3 % вакансий галлия. Вследствие чего на электронограммах проявляются отражения, характерные для «псевдоплоскостей» (110) и (310) (рисунок 3.2.3.2).

Таким образом, можно сделать вывод, что на полупроводниках $A^{III}B^V(100)$ (GaP, GaAs, InAs) методом ГВЗ получены поверхностные фазы селенидов $A^{III}_{3}B^{VI}_{4}(100)c(2\times2)$ с 25 % упорядоченных вакансий катионов, имеющие сверхструктуру с(2×2) при концентрации селена до 1,0 ат. %, несмотря на различающиеся значения температуры подложек в процессе ГВЗ (рисунок 3.4.1).



Рисунок 3.4.1 - Изменение поверхностной концентрации селена на $A^{III}B^{V}(100)$ в зависимости от температуры подложки в процессе ГВЗ.

Уменьшение поверхностной концентрации селена на $A^{III}B^V(100)$ в ряду InAs \rightarrow GaAs \rightarrow GaP может быть связано с возрастанием степени десорбции молекул Se₂ в процессе ГВЗ при увеличении температуры подложки. Из кинетических закономерностей следует, что такая реконструкция происходит в условиях протекания реакции ГВЗ в квазистационарных условиях, то есть скорость роста слоёв халькогенидов ещё не ограничена диффузией атомов через слой. При этом на стехиометрический состав слоёв халькогенидов и на упорядочение вакансий катионов в них в значительной мере влияет именно симметрия поверхности подложки (100), обладающая осью симметрии четвёртого порядка. Практически это означает, что на поверхности (100) формируются поверхностные фазы или субтонкие слои с реконструкцией кратной двум ($n \times 2$). Возможность таких структурных превращений на поверхности, как фазовых переходов второго рода, теоретическими расчётами показали авторы в [191]. В работе указано, что для квадратных решёток класса 4/*mmm* возможно образование низкосимметричных поверхностных фаз со сверхструктурой $p(2 \times 1)$, $p(2 \times 2)$ и $c(2 \times 2)$.

Следующий этап структурно-фазовых превращений при увеличении температуры подложки GaAs(100) до 623 К и продолжительности процесса до 10 минут связан с релаксацией в анионной подрешётке $Ga_2Se_3(100)$, а поверхностная концентрация селена при этом возрастает до 2,5 ат. %. Вследствие этого на электронограммах проявляются «псевдоплоскости» (110) и (310). Появление на дополнительных рефлексов соответствует образованию элекронограммах псевдоморфной фазы Ga₂Se₃(100) с 33,3% неупорядоченных стехиометрических вакансий галлия. На поверхности InAs(100) при увеличении продолжительности обработки в парах селена до 15 минут и температуры подложки до 553 К также приводит к образованию псевдоморфной фазы $In_2Se_3(100)$ c 33.3 % стехиометрических вакансий неупорядоченных индия. А поверхностная концентрация селена увеличивается до 3,5 ат. % (рисунок 3.4.2). В предложенной вакансионной модели атомной поверхности A₂^{III}B₃^{VI}(100) [163] поверхностная элементарная ячейка обладает троекратным увеличением периода идентичности в направлении [010] и двукратным – в направлении [001], что соответствует структуре (2×3). Хотя на электронограммах сверхструктурных рефлексов, соответствующих троекратному увеличению периодичности не наблюдается, но присутствуют рефлексы с нечётными $hkl = \{011\}, \{013\}, \{033\}.$

Образование тонких плёнок монокристаллической фазы $Ga_2Se_3(100)(1\times1)$ и $In_2Se_3(100)(1\times1)$ с 33,3 % неупорядоченных вакансий катионов происходит на

поверхности GaAs(100) за 30 минут при T_n =673 К и на InAs(100) за 15 минут при T_n =573 К.



Рисунок 3.4.2 - Структурно-фазовые превращения на А^ШВ^V(100) в зависимости от температуры подложки и концентрации селена.

Таким образом, увеличение температуры подложки и поверхностной концентрации селена приводит к переходу от реконструкции $c(2\times2)$ с упорядоченными вакансиями к образованию формальной структуры (2×3) без упорядочения вакансий. При дальнейшем увеличении температуры подложки и концентрации селена образуются тонкие плёнки монокристаллической фазы $A_2^{III}B_3^{VI}(100)(1\times1)$ (рисунок 3.4.2).

При получении достаточно толстых (~150 - 300 нм) плёнок $A_2^{II}B_3^{VI}$ на $A^{III}B^V$ формируется сверхструктура с 33,3 % упорядоченных вакансий катионов. Например, в работе [164] при температуре подложки 778 К на GaAs(100) методом МЛЭ удалось сформировать плёнки фазы β-Ga₂Se₃ с 33,3 % упорядоченных стехиометрических вакансий галлия (рисунок 3.2.1.11). А методом ГВЗ при температуре подложки GaAs(100) около 873 К также были получены плёнки фазы β-Ga₂Se₃ с упорядочением структурных вакансий галлия (рисунок 3.2.1.12). В обоих случаях упорядочение проявляется в утроении периода идентичности рефлексов вдоль направлений [011] на электронограммах, полученных методом ДБЭО. Химический состав толстых плёнок Ga₂Se₃, исследованный методом Ожеспектроскопии, соответствует стехиометрии [33].

Как было показано работах [182,183,185,186] на поверхности В полупроводников $A^{III}B^V(111)$ (GaP, GaAs, InAs) методом ГВЗ получены $A_2^{III}B_3^{VI}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^0$ селенидов 33.3 поверхностные фазы с % упорядоченных вакансий катионов, несмотря на различающиеся значения поверхностной концентрации селена и температуры подложек в процессе ГВЗ (рисунок 3.4.3).



Рисунок - 3.4.3. Значения концентрации селена на поверхности А^ШВ^V(111) и температуры подложки в процессе ГВЗ при которых формируется поверхностная фаза селенидов типа A₂^ШB₃^{VI}(111)(√3×√3)-R30⁰.

Поверхность полупроводников $A^{III}B^V$ ориентации [111] обладает осевой симметрией третьего порядка, то есть поверхность представляет собой гексагональную решётку, соответствующую точечным группам *3*, *3m*, *6* и *6mm*. В работе [191] авторы показали, что на поверхности высокосимметричных фаз с гексагональной решёткой возможно образование низкосимметричных поверхностных фаз со сверхструктурой p(2×2), c(2×2) и p($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰. В

соединениях класса $A_2^{III}B_3^{VI}$, кристаллизующихся в решётке сфалерита, в соответствии со стехиометрией 1/3 узлов в катионной подрешётке вакантна. Следовательно, если такое количество вакансий катионов упорядочить на поверхности (111), то этой структуре будет соответствовать элементарная ячейка ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰, а на электронограммах можно наблюдать соответствующую дифракционную картину (рисунки 3.3.1.2, 3.3.2.2 и 3.3.3.2).

Таким образом, на поверхности полупроводников A^{III}B^V(111) в процессе гетеровалентного замещения анионов селеном образуются поверхностные фазы $A_2^{III}B_3^{VI}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^{\circ}$ при условии протекания реакции **ГВЗ** В квазистационарных условиях. Увеличение температуры подложки на (20-50) К и продолжительности обработки до 5 минут в парах селена не приводит к $A_2^{III}B_3^{VI}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^0$. изменению реконструкции типа хотя на электроннограммах могут наблюдаться деформации рефлексов, тяжи и даже кольца, свидетельствующие о присутствии поликристаллической фазы. В исследованных технологических условиях получения образцов InAs(111). наногетероструктур исключением является Как следует ИЗ кинетических исследований, увеличение температуры подложки до 573 К и продолжительности обработки до 5 минут приводит к нарушению режима квазистационарности реакции ГВЗ. Из-за этого атомы индия могут накапливаться индия, слое селенида что приводит К уменьшению концентрации В стехиометрических вакансий индия с 33,3 % до 25 % и изменяет его стехиометрию с In₂Se₃ на In₃Se₄. А это, в свою очередь, приводит к структурному превращению $In_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^0 \rightarrow In_3Se_4(111)(2\times2).$

Таким образом, можно сделать заключение, что тип структуры поверхностных фаз и слоёв $A_2^{III}B_3^{VI}$ на подложках $A^{III}B^V$ определяется сочетанием двух факторов: кристаллографической ориентацией подложки и концентрацией стехиометрических вакансий катионов в соответствующих халькогенидах.

3.5 Электронная микроскопия наногетероструктур GaAs-(Ga₂Se₃)-GaAs(100)

Термическая обработка в парах халькогенов полупроводников $A^{III}B^{V}$ позволяет формировать упорядоченные поверхностные фазы на методом ГВЗ вместо аморфного слоя собственных оксидов. Как было показано, такие поверхностные фазы имеют совершенную кристаллическую структуру и сохраняют её на воздухе в течение длительного времени. При толщине до 10 нм слой $A_2^{III}B_3^{VI}$ является псевдоморфным и имеет бездефектную границу раздела слой – подложка $A^{III}B^{V}$. Поэтому, граница раздела Ga₂Se₃-GaAs [81,93,110,112] обладает низкой плотностью ПЭС и представляет интерес как основа сверхрешёточных структур GaAs-(Ga₂Se₃)-GaAs(100).

В работе [161] представлены результаты исследования методом ПЭМ структурно-фазовых превращений в процессе формирования гетеростуктур GaAs-GaAs(100) и GaAs-(Ga₂Se₃)-GaAs(100). Термическая обработка поверхности GaAs в парах селена для формирования поверхностной фазы Ga₂Se₃ проводилась при температуре подложки 603÷623 К и длительности процесса не более 10 минут. При этом на поверхности образуется псевдоморфная фаза Ga₂Se₃ толщиной порядка (3÷6) нм. Напыление плёнок GaAs на поверхность подложек GaAs(100) проводилось методом термического напыления из независимых источников As и Ga в камере квазизамкнутого объёма с «горячими стенками» в соответствии со способом, описанном в [192].

Формирование плёнок GaAs на подложки GaAs(100) проводилось одновременно на обработанные в парах селена и без обработки. Температура подложек выбиралась из интервала 653-673 К, а скорость осаждения составила 25-30 нм/мин. На микродифракционном изображении GaAs(100) без обработки наблюдается система рефлексов, характерная для монокристаллической структуры (рисунок 3.2.1.3). А на микродифракционном изображении (рисунок 3.2.1.7.) GaAs(100) после обработки в парах селена (поверхностная концентрация селена более одного ат. %) наблюдаются характерные системы рефлексов,

соответствующие переходу от реконструкции с(2×2) к «квазиплоскостям» (310) и (110).

Электронограммы, полученные методом ДБЭО, микродифракционные изображения – методом ПЭМ и изображения поверхности – методом РЭМ структур GaAs-GaAs(100) и GaAs-(Ga₂Se₃)-GaAs(100) представлены на рисунок 3.5.1.



Рисунок 3.5.1 - ДБЭО-электронограммы, микродифракция в ПЭМ и РЭМизображения (×20 000) структур GaAs/GaAs(100) (а, б и в, соответственно) и GaAs/Ga₂Se₃/GaAs(100) (г, д и е, соответственно).

Плёнки GaAs на подложках GaAs(100), не обработанных в парах селена, имели, как правило, поликристаллическую структуру, либо структуру мозаичного монокристалла (рисунок 3.5.1 а и б). А поверхность имеет мелкозернистую (около 0,1 мкм) структуру (рисунок 3.5.1 в).

На обработанной поверхности формируется монокристаллическая плёнка GaAs(100) (рисунок 3.5.1 г и д), имеющая крупноблочную (около 1 мкм) ориентированную структуру (рисунок 3.5.1 е). Хотя при этом наблюдается рефлексов В направлениях <002> И образование расщепление тяжей интенсивности (обратных стержней в узлах обратной решётки). Данный эффект может быть следствием упругих деформаций на границе раздела GaAs/Ga₂Se₃ изза несоответствия параметров решеток или на границах зёрен. Известно, что узлы обратной решётки также могут расширяться или вытягиваться в результате наличия в кристалле эффекта формы. Однако на полученных электронограммах отсутствует растяжения узла обратной решётки на нулевом узле, тогда как для эффектов формы характерно одинаковое расширение всех узлов обратной решётки, включая нулевой [193].

Так как плёнки формировали одновременно в одинаковых технологических условиях, то различия в их структуре связано с особенностями начальных условий их зарождения. На GaAs(100) после ХДП на воздухе образуется аморфный слой собственных оксидов, которые при данных режимах напыления арсенида галлия (T_n =(653÷673) К) не удаляются и тем самым препятствуют ориентированному росту плёнки GaAs. В процессе обработки поверхности GaAs(100) в парах селена естественный оксид удаляется или образование Ga₂Se₃ происходит под слоем естественного оксида, который оказывается слабо связанным с Ga₂Se₃ и, вероятно, десорбируется в процессе напыления плёнки GaAs.

Таким образом, поверхность GaAs(100) оказывается пассивированной эпитаксиальным слоем Ga₂Se₃, который химически не взаимодействует с кислородом воздуха, тем самым оказывает ориентирующее действие на рост плёнки GaAs(100) в процессе напыления. Вследствие чего, образуется

крупноблочная плёнка GaAs, азимутально-ориентированная относительно подложки. Кроме того, поверхностные фазы $A_2^{III}B_3^{VI}$ могут выполнять роль метаморфных слоёв в гетероструктурах на основе других полупроводников $A^{III}B^V$, так как псевдоморфный характер роста поверхностных фаз и субтонких слоёв позволяет согласовывать параметры кристаллических решёток на границе раздела.

Глава 4 ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЕ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ А^{III}В^V В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ А₂^{III}В₃^{VI}-А^{III}В^V

4.1 Поверхностные электронные состояния и закрепление уровня Ферми в полупроводниках $A^{III}B^V$

Кремний является идеальным полупроводниковым материалом для земной атмосферы, так как после образования поверхности оборванные химические связи принимают участие в образовании собственного оксида, в результате этого и исчезают поверхностные электронные состояния. Совсем другое дело обстоит с $A^{III}B^V$. Хотя полупроводников поверхностью разработанные модельные представления о поверхностных электронных состояниях (ПЭС) на атомарночистых поверхностях GaAs и Si имеют качественное соответствие [194]. Для поверхностей решетки GaAs после образования кажлой из идеальных поверхности характерны «болтающиеся» регибридизованные орбитали. Каждая оборванная связь на поверхности обладает хотя бы одним электроном, который дает вклад в заполнение ПЭС, локализованных в запрещенной зоне. Причина возникновения ПЭС на чистых поверхностях обычно связана с регибридизацией и перезаполнением оборванных валентных связей. Практически ЛЛЯ всех полупроводников A^{III}B^V характерна реконструкция (релаксация) поверхности, приводящая к значительному снижению плотности ПЭС в запрещённой зоне и отсутствию закрепления уровня Ферми на поверхности [39, 195, 196].

Для соединений A^{III}B^V характерно то, что адсорбция чужеродных атомов даже в количестве одного монослоя приводит к закреплению уровня Ферми. В работах Спайсера с сотрудниками [197-199] разработаны модели, исходя из предположений, что теплота адсорбции атомов металла на поверхности сложных полупроводников, а затем сегрегации анионов в металле, приводит к образованию антиструктурных дефектов на границе раздела. Антисруктурные дефекты «катиона на месте аниона» порождают акцепторные состояния в запрещенной зоне, на которых закрепляется уровень Ферми. Было показано, что плотность ПЭС около 10¹⁴ см²·эВ⁻¹ необходима для закрепления уровеня Ферми на поверхности вблизи середины запрещённой зоны.

Подробно исследовали методами ультрафиолетовой спектроскопии (УФС) [200], мягкой рентгеновской адсорбционной спектроскопии [201], мягкой рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [199], ДМЭ [202] и показали, что на поверхности GaAs хемосорбция кислорода приводит к образованию собственных оксидов и разупорядочению поверхности.

Авторы в [203, 204] методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) исследовали состав собственных оксидов и предположили, что в процессе окисления может проихходить образование свободного мышьяка по схеме:

$$2GaAs + As_20_3 \rightarrow Ga_20_3 + 4As \tag{4.1}$$

Подобное предположение было сделано ранее в [199] исходя из известной фазовой диаграммы Ga-As-O. Свободный мышьяк, по мнению авторов, может образоваться на границе раздела оксид - GaAs, так как энтальпия образования Ga₂O₃ больше, чем As₂O₃, что в свою очередь приводит к нарушению стехиометрии и образованию точечных и антиструктурных дефектов. А поверхность при этом становится разупорядоченной [205].

Таким образом, экспериментально и теоретически показано, что хемосорбционные процессы на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ приводят к её разупорядочению. А нарушение стехиометрии сопровождается образованием точечных дефектов (V_{Ga}, V_{As}, Ga_{As}, As_{Ga}, Ga_i, As_i), возрастанием плотности ПЭС и закреплением уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны.

Практический интерес представляют причины возрастания плотности ПЭС после нанесения на поверхность полупроводника металлических контактов для создания диодов Шоттки. Энергетическая диаграмма идеального контакта Шоттки представлена на рисунок 4.1 [206].



Рисунок 4.1 – Энергетическая диаграмма идеального контакта Шоттки с полупроводником n-типа в [206].

Согласно Мотту изгиб зон ϕ_b должен быть равен разности работ выхода металла (Φ_m) и полупроводника (Φ_s):

$$\varphi_{\rm b} = \Phi_{\rm m} - \Phi_{\rm s} \tag{4.2}$$

Соответственно и высота барьера Шоттки (Ф_b) со стороны металлтческого контакта равна разности работы выхода металла (Ф_m) и сродства полупроводника к электрону (χ_s):

$$\Phi_{\rm b} = \Phi_{\rm m} - \chi_{\rm s} \tag{4.3}$$

Эксперименты показывают, что для полупроводников $A^{III}B^{V}$ высота барьеров Φ_b почти не зависит от типа металла. Бардин впервые предположил, что отсутствие зависимости высоты барьера от работы выхода металла обусловлено наличием высокой плотности ПЭС на границе раздела (рисунок 4.2) [206]. Тогда Высота барьера Φ_b определяется формулой:

$$\Phi_{\rm b} = E_{\rm G} - \Phi_0 \qquad (4.4)$$



Рисунок 4.2 – Энергетическая диаграмма барьера Шоттки металл - полупроводник *n*- типа при наличии плотности ПЭС (модель Бардина) [206].

Как показали дальнейшие исследования, природа ПЭС может быть разнообразна: 1) собственные состояния чистой упорядоченной поверхности полупроводника; 2) в дополнение к ним состояния типа Тамма или Шокли в запрещенной зоны, которые могут генерироваться примесями или деффектами; 3) состояния, обусловленые продуктами химических реакций на границе раздела; 4) состояния, индуцированные металлом.

Многочисленные полуэмпирические подходы и разнообразие моделей отражают сложность существующей проблемы выяснения природы ПЭС. Были предприняты попытки моделирования возникновения плотности состояний на границе на основе свободных поверхностей (Мотт), дефектных состояний (Бардин и другие модели дефектов [206]), металлиндуцированных состояний (Хейне [207], Терсофф и другие [208-211]), переноса зарядов в химических связях на границе раздела (Брилсон [212]). Эти модели нацелены на конкретный аспект возникновения плотности состояний на границе раздела, обеспечивая простую картину формирования высоты барьера Шоттки.

В работе [213] Спайсером с сотрудниками была сформулирована единая модель дефектов, основанная на следующих принципах: 1) хемосорбция чужеродных атомов в количестве менее одного монослоя на поверхность полупроводников $A^{III}B^V$ уже приводит к её возмущению; 2) в результате этого возникают точечные дефекты на границе раздела; 3) а дефекты, в свою очередь, создают соответствующую плотность ПЭС, обуславливающую фиксацию уровня Ферми около 0,75 эВ над E_v для n-GaAs и 0,5 эВ над E_v для p-GaAs и, следовательно, определяют высоту барьера Шоттки. К таковым дефектам Спайсером были отнесены вакансии мышьяка с энергией ($E_v + 0,75$ эВ) и вакансии галлия с энергией ($E_v + 0,5$ эВ).

Вебером с сотрудниками был предложен новый дефект, ответственный за плотность ПЭС [214]. Таковым является антиструктурный дефект "мышьяк на месте галлия" (As_{Ga}), который представляется двойным донором с аналогичными энергетическими характеристиками ($D^+/D^{2+}=0,5$ эВ и $D^+/D^{\circ}=0,75$ эВ над E_v). В литературе его обозначают как глубокий донорный уровень EL2 с энергией активации $E_c - 0,83$ эВ.

Позднее Спайсером такие дефекты были включены в усовершенствованную универсальную дефектную модель [215]. То есть плотность ПЭС определяется именно антиструктурными дефектами As_{Ga} и Ga_{As}, а их концентрация будет определяться стехиометрией As/Ga на границе раздела.

В своих работах Мёнх [216-218], объединяя модели Терзоффа и Спайсера, разделил механизмы возникновения плотности ПЭС в зависимости от её концентрации. При поверхностной концентрации ниже 10¹³ см⁻² высота барьера Шоттки определяется моделью Терзоффа, а при более высоких значениях плотности дефектов - собственными дефектами.

Широкую известность приобрела модель рзупорядочения поверхности или границы раздела, предложенная Хасегавой и Оно [219-221]. Основная идея заключалась в том, что независимо от природы напыляемого вещества (диэлектрик или металл) на поверхность полупроводника происходит образование тонкого разупорядоченного слоя полупроводника. Такой разупорядоченный слой имеет нерегулярные длины и углы химических связей, оборванные связи, механические напряжения, что приводит к размыванию разрешённых 30H вблизи поверхности краёв полупроводника. Тогда локализованных состояний минимальная концентрация ниже середины запрещенной зоны определяет энергию уровня зарядовой нейтральности Е_{но}, который и обуславливает энергию закрепления уровня Ферми. В этом случае химические взаимодействия на границах раздела металл – полупроводник или диэлектрик - полупроводник определяют степень разупорядочения атомной структуры и стехиометрии, усиливая или ослабляя зависимость барьера от работы выхода металла.

С точки зрения анализа влияния собственных точечных дефектов на плотность ПЭС интересной оказалась модель амфотерных собственных дефектов, предложенная в работах [222,223] Валукиевичем. Предполагается, что образовавшиеся собственные точечные дефекты взаимодействуют один с другим таким образом, чтобы обеспечить равновесие между дефектами и идеальной кристаллической решёткой, между электронами и дырками. Например, в GaAs n-типа взаимодействие между собственными дефектами может происходить по схеме:

$$V_{Ga} + As_{As} \leftrightarrow As_{Ga} + V_{As}$$

$$(4.5)$$

$$Ga_{As}+V_{Ga}\leftrightarrow V_{As}+Ga_{Ga}$$
 (4.6)

Окончательное положение уровня Ферми будет зависеть от соотношения концентраций дефектов в подрешетках галлия (As_{Ga} , V_{Ga}) и мышьяка (Ga_{As} , V_{As}).

Таким образом, из анализа предложенных моделей и представлений о природе ПЭС большинство авторов сходится во мнении, что возникающие по тем или иным причинам дефекты определяют высокую плотность ПЭС и дальнейшее закрепление уровня Ферми. Однако в зависимости от конкретной технологии формирования границы раздела, существенную роль могут играть и разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов, и твёрдофазные реакции, и механические напряжения, и возникающие дислокации несоответствия, как источники атомных точечных дефектов.

4.2 Пассивация поверхностных электронных состояний и открепление уровня Ферми в полупроводниках А^{III}В^V

Высокая плотность ПЭС на границе раздела ограничивает функциональные возможности реализации преимуществ полупроводников A^{III}B^V. Для устранения нежелательных эффектов, возникающих на поверхности или границе раздела и влияющих на их электрофизические свойства, необходимо использовать методы «пассивации» электрически активных дефектов. Методы пассивации поверхности полупроводников должны соответствовать следующим 1) критериям: предотвращать реакцию образования собственных оксидов полупроводника в атмосфере (химическая пассивация); 2) уменьшать плотность пограничных электронных состояний в запрещенной зоне (электрическая пассивация); 3) обеспечивать энергетический барьер и толщину, чтобы основные носители полупроводника не исчезали в пассивирующем слое.

За последние двадцать лет наибольшее распространение получила так называемая халькогенидная пассивация (модификация поверхности адсорбированными атомами серы, селена или теллура) поверхности полупроводников А^{III}В^V [67].

В работах [224, 225] авторы применили раствор сульфида натрия Na₂S·H₂O для обработки гетероструктур GaAs/GaAlAs или структур Al/GaAs с барьером Шоттки и обнаружили влияние такой обработки на рекомбинационные свойства границы раздела. Авторы объяснили это уменьшением плотности ПЭС в запрещённой зоне. В работе [226] методами РФЭС и рамановской спектроскопии показали, что после обработки в растворе (NH₄)₂S изгиб зон вблизи поверхности GaAs составляет 0,12 эВ, а на поверхности образуется тонкий слой сульфида. В работах [227,228] было показано, что предварительная сульфидная обработка поверхности п-GaAs и p-GaAs увеличивает чувствительность высоты барьера Шоттки к работе выхода контактирующих металлов, что, в свою очередь, свидетельствует об уменьшении плотности ПЭС и откреплении уровня Ферми. В [229] методом РФЭС установлено, что в результате обработки в растворе (NH₄)₂S

поверхности GaAs(100) образуется слой сульфида толщиной около 0,6 монослоя. В зависимости от предварительной подготовки поверхности GaAs могут образоваться связи As-S (в случае присутствия элементарного мышьяка) или Ga-S (в случае дифицита мышьяка и присутствия элементарного галлия). Кроме того, обработка в халькогенсодержащих растворах, например в растворе селенида натрия и гидроксида аммония (Na₂Se/NH₄OH) [230], изменяет как химический состав, так и структуру поверхности. Как было показано методами ДМЭ и РФЭС поверхность GaAs реконструируется по типу (2×1) с образованием связей As-Se, а последующий отжиг в вакууме может изменить преимущественный тип связи атомов селена: от As-Se к Ga-Se. В работе [231] авторы также пришли к выводу, что термообработка в вакууме приводит к разрушению связей As-S(Se) и образование связей Ga-S(Se). Однако, несмотря на большую прочность связи Ga-S, чем Ga-Se, более высокую термостабильность имеют образцы после обработки в селенсодеожащих растворах (NH₄)₂Se.

В работах [232,233] исследовали электрофизические свойства диодов Al/GaAs с барьером Шоттки, изготовленных после обработки GaAs в растворах $(NH_4)_2S+Se$ и $(NH_4)_2S_x$ [232] или в растворе селеновой кислоты [233]. В обоих случаях обнаружено приближение значения высоты барьера Шоттки в контакте Al/GaAs к идеальному (0,23эВ), что указывает на снижение плотности ПЭС и откреплении уровня Ферми.

Пассивация полупроводников поверхности А^{ШВV} в растворах сульфидов сожалению не обладает достаточно натрия или аммония К надёжной характеристики приборов стабильностью И co временем или структур деградируют [234]. И поэтому применение высокотемпературных методов пассивации из газовой фазы является более перспективным для улучшения стабильности свойств поверхности. Для эффективной пассивации в газовой фазе предварительно следует удалять с поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ слой собственных оксидов. Собственный оксид на поверхности GaAs, InAs и GaP представляет собой аморфную смесь оксидов и достаточно легко удаляется в растворе HCl или HF [81,83,86].

В работе [235] авторы в качестве механизма пассивации предложили оборванных завершение связей хемосорбированными атомами серы на поверхности GaAs после термического испарения в вакууме сульфида галлия GaS. Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) показано отсутствие в энергетическом спектра пика, соответствующего ПЭС в запрещённой зоне. После термической обработки поверхности GaAs в условиях сверхвысокого вакуума в потоке атомов селена методом РФЭС установлено преимущественное присутствие связей Ga-Se [236,237]. При этом в [236] обнаружена зависимость глубины проникновения селена В приповерхностную область от кристаллографической ориентации поверхности GaAs. Аналогичная зависимость была обнаружена в работе [104] после термической обработки поверхности GaAs и InAs в парах селена. При этом формируются стабильные химические связи Ga-Se, характерные для соединения Ga₂Se₃. Измерение электрофизических характеристик диодов Шоттки Au/GaAs(100) и Al/GaAs(100), сформированных после обработки в парах селена позволяют сделать вывод о снижении плотности ПЭС, которая в свою очередь зависит от длительности процесса обработки, температуры подложки И парциального давления паров селена [81]. Оптимальные значения концентрации селена на поверхности GaAs в значительной степени определяют минимальную плотность ПЭС в структурах Me/GaAs и, как уже указывалось, зависят от ориентации подложки и реакционной способности поверхности [104].

В работе [112] приведены результаты исследования влияния обработки в парах различных халькогенов (сера, селен, теллур и смесь селена и теллура). Показано, что в случае обработки поверхности GaAs одновременно в парах селена и теллура, вероятно образование соединения халькогенида галлия, представляющего собой твёрдый раствор состава Ga₂Se_{3x}Te_{3(1-x)} При этом параметр решётки такого соединения близок к значениям, характерным для GaAs. В этом случае наблюдаются достаточно близкие к идеальным значения высоты барьеров Шоттки в диодах Al/GaAs и Au/GaAs, что соответствует минимальной плотности ПЭС. Следовательно, наименьшие значения плотности ПЭС в

гетероструктурах Me-A^{III}₂B^{VI}₃/GaAs наблюдаются при минимальном рассогласовании параметров решёток GaAs и халькогенида галлия A^{III}₂B^{VI}₃.

Значительно меньшее количество работ посвящено пассивации GaP и InAs. В работе [238] чистые и после адсорбции сероводорода (H₂S) поверхности GaP(001) были изучены методами обратной фотоэмиссионной спектроскопии (ОФЭС), УФЭС и СХПЭЭ высокого разрешения. На поверхности H₂S диссоциирует, оставляя только атомы серы на ней, что согласуется с результатами УФЭС. Спектры ОФЭС показывают сильное снижение интенсивности 1,5 и 4,5 эВ выше уровня Ферми при адсорбции серы. Такое снижение указывает на огромное уменьшение плотности незанятых состояний в запрещенной зоне, которые соответствуют оборванным связям поверхностных атомов галлия, после пассивации в H₂S. В работе [239] методом фотоэлектронной спектроскопии синхротронного излучения были исследованы III-V фосфиды GaP(100) и InP(100), обработанные в основном растворе (NH₄)₂S и нейтрализованном растворе. Сравнивая обычную обработку в основном растворе (NH₄)₂S с обработкой в нейтрализованном растворе, установили, что на поверхности образуются толстые слои сульфидов с P-S связями и сильной Ga-S или In-S связями с высокой термической стабильностью после обработки в нейтрализованном растворе. Возможность получения более толстых слоёв сульфидов связана с меньшей растворимость в нейтрализованном растворе сульфида фосфора и тем самым достигается пассивирующий эффект.

Особенности химического взаимодействия с поверхностью сверхрешёточных структур на основе InAs/GaSb исследовали в работе [240]. Полученные результаты показали, что в растворе $(NH_4)_2S$ эффективно удаляются оксиды и образуются сульфиды, предотвращая загрязнение поверхности сверхрешёток на основе InAs/GaSb. Пассивирующий слой на поверхности даёт хорошую, но кратковременную стабильность электронных свойств. Повторение измерений методом РФЭС на тех же образцах после 10 дней выдержки на воздухе показывает, что на поверхности вновь появляются собственные оксиды. Это прямое исследование поверхности сверхрешёточных структур соответствует и

объясняет прошлые наблюдения электрических свойств фотоприемников, обработанных в растворе (NH₄)₂S. Полученные результаты подтверждают краткосрочные преимущества обработки в (NH₄)₂S, подтверждая необходимость поиска подходящего покрытия для сохранения хорошего качества пассивации в долгосрочной перспективе.

Обработка в растворе Na₂S поверхности InAs(100) приводит к улучшению электронных свойств, проявляющихся в увеличении рекомбинационной фотолюминесценции. Кроме того, после такой обработки улучшается морфология поверхности, позволяющая в дальнейшем формировать сверхрешёточные структуры [241].

 $A^{III}B^{V}$ Таким образом, обработка поверхности полупроводников В халькогенсодержащих средах приводит к снижению плотности ПЭС И откреплению уровеня Ферми вблизи поверхности. Кроме того, такая пассивация в некоторой степени предотвращает повторное образование собственных оксидов. При этом обработка в газовой фазе при высокой температуре является предпочтительной, так как обеспечивает получение более стабильных и долговременных химических связей катион-халькоген вплоть до образования поверхностных фаз А^{III}₂B^{VI}₃. А актуальность развития технологии надёжной пассивации в последнее время только возрастает в связи с широкомасштабным наноэлектроники применением развитием И не только оригинальных полупроводников A^{III}B^V, но и тройных и четверных твёрдых растворов на их основе.

4.3 Поверхностные электронные состояния в гетероструктурах $Me-A^{III}B^V$ и $Me-A_2^{III}B_3^{VI}-A^{III}B^V$ с барьером Шоттки

Одним из наиболее ярких свидетельств существования высокой плотности ПЭС на поверхности полупроводников A^ШB^V, например GaAs, является отсутствие зависимости высоты барьера Шоттки от работы выхода электронов из металла. Данное обстоятельство в дальнейшем определяет работу многих электронных приборов с барьером Шоттки.

В работе [81] впервые установлен факт увеличения зависимости высоты барьера Шоттки от работы выхода электронов из металла и открепления уровня Ферми в структурах Me/n-GaAs(100) с барьером Шоттки, сформированных после обработки в парах селена. В данной работе представлены результаты измерений электрофизических параметров диодов Шоттки, полученных методом термического напыления контактов площадью 2,5·10⁻³ см⁻² из алюминия (Al) и золота (Au) на поверхность GaAs, до и после обработки её в парах селена. Исследования проводились с помощью методов вольт-амперных (BAX), вольт-фарадных (BФХ) характеристик.

Анализ ВАХ осуществлялся в рамках термоэммисионно-диффузионной теории [242], где выражение для ВАХ имеет вид:

$$J = J_{s} \cdot (\exp(qV/nkT) - 1),$$
(4.3.1)
$$J_{s} = A \cdot T^{2} \exp(-q\phi_{Bn}/kT),$$
(4.3.2)

где J_S – плотность тока насыщения, A* - постоянная Ричардсона (8,16 А·см⁻²·К⁻² для n-GaA), n – фактор неидеальности, ϕ_{Bn} – высота барьера Шоттки, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура.

При напряжениях V>>kT/q зависимость плотности тока можно записать в виде:

$$J = J_s \cdot \exp(qV/nkT), \qquad (4.3.3)$$

а фактор неидеальности будет определяться выражением:

$$\mathbf{n} = (\mathbf{q}/\mathbf{k}\mathbf{T}) \partial \mathbf{V}/\partial (\mathbf{lnJ}) \tag{4.3.4}$$

Определяя из графика зависимости логарифма плотности тока от напряжения плотность тока насыщения J_S, найдём высоту барьера Шоттки из выражения:

$$\varphi_{Bn} = (kT/q) \cdot \ln(A^*T^2/J_S).$$
 (4.3.5)

В таблице 4.3.1 приведены экспериментальные значения высоты барьера Шоттки, коэффициента неидеальности и плотности тока, полученные из анализа ВАХ.

Таблица 4.3.1 - Экспериментальные значения высоты барьера Шоттки (ϕ_{Bn}), коэффициента неидеальности (n), плотности тока насыщения (J_S),.

Способ обработки	Металл	Работа выхода	$\phi_{Bn}, ЭВ$	n	J _S , А см ⁻²
		металла, Ф _{м,} эВ			
После обработки в	Al	4.3	0.50	1.015	$1.8 \cdot 10^{-3}$
парах селена	Au	5.2	0.94	1.18	$4.9 \cdot 10^{-11}$
После ХДП и	Al	4.3	0.75	1.042	9·10 ⁻⁸
обработки в HCl:H ₂ O = 1:10	Au	5.2	0.84	1.24	2.6.10-9

А приведенные на рисунке 4.3.1 экспериментальные значения высоты барьера Шоттки от работы выхода металла после обработки поверхности подложек GaAs в парах селена хорошо иллюстрируют приближение их к идеальным в соответствии с выражением Шоттки-Мотта $\varphi_{Bn} = \Phi_{M} - \chi$, что позволяет говорить о снижении плотности поверхностных состояний в запрещённой зоне и частичном откреплении уровня Ферми.

Для диодов Шоттки с туннельно-прозрачными слоями возможна количественная оценка плотности ПЭС по методике, предложенной Коули и Зи [242,243]:

$$\varphi_{Bn} = C_2 (\Phi_M - \chi) + (1 - C_2)(E_g/q - \varphi_0) \equiv C_2 \Phi_M + b, \qquad (4.3.6)$$

где из графика $\phi_{Bn} = f(\Phi_M)$ коэффициенты C_2 и b определяют экспериментально. А C_2 связан с плотностью ПЭС выражением:

$$C_2 = \varepsilon_i / (\varepsilon_i + q^2 \delta D_S), \qquad (4.3.7)$$

где $\Phi_{\rm M}$ – работа выхода электронов из металла, χ – сродство полупроводника к электрону, $E_{\rm g}$ – ширина запрещённой зоны , q – заряд электрона , φ_0 – энергетический уровень фиксации уровня Ферми на поверхности, δ – толщина промежуточного слоя, $D_{\rm S}$ – плотность ПЭС.



Рисунок 4.3.1 - Зависимость высоты барьера Шоттки в структурах Al/n-GaAs и Au/n-GaAs, сформированных после ХДП (1), после обработки поверхности GaAs в парах селена (2), идеальная зависимость по Шоттки-Мотту

(3).

При проведении сравнительных оценок плотности ПЭС допускаем, что толщина промежуточного слоя δ в диодах Me/n-GaAs равна 5 Å и диэлектрическая проницаемость ε_i равна 1, а в диодах Me/Ga₂Se₃/n-GaAs – δ равна 50 - 60 Å, тогда ε_i можно принять равной 10 - 12. Вычисленная таким образом плотность ПЭС в диодах Me/n-GaAs составила 1,2·10¹⁴ эB⁻¹см⁻², а в диодах Me/Ga₂Se₃/n-GaAs - 1,4·10¹³ эB⁻¹см⁻².

Таким образом, после обработки поверхности GaAs в парах селена плотность ПЭС уменьшается на порядок, что делает зависимость высоты барьера Шоттки от работы выхода электронов из металла более близкой к идеальной. Диоды с барьером Шоттки, сформированные после ХДП (Me/n-GaP(111)) и после обработки в парах селена (Me/Ga₂Se₃/n-GaP(111)), исследовали методом BAX [185,244]. Контакты из алюминия (Al) и золота (Au) также формировали при комнатной температуре методом термического испарения в вакууме через маску. Высота барьера Шоттки (ϕ_b) в диодах Me/n-GaP, рассчитанная аналогичным образом из анализа BAX по формулам 4.3.1-4.3.5, составила 0,86 эВ и 0,90 эВ для контакта из Al и Au, соответственно. Близость значений ϕ_b объясняется закреплением уровня Ферми по причине высокой плотности ПЭС в запрещённой зоне. Кратковременная (~ 5 минут) обработка поверхности GaP(111) в парах селена при температуре подложки из интервала (673÷773) K, приводит к изменению высоты барьера Шоттки в диодах Me/Ga₂Se₃/n-GaP. Уменьшение высоты барьера с контактами из Al до 0,67 эВ и увеличение - с контактами из Au до 1,18 эВ соответствует правилу Шоттки-Мотта для идеального барьера (рисунок 4.3.2).

При проведении сравнительных оценок плотности ПЭС и при тех же допущениях по толщине промежуточного слоя δ в диодах Me/n-GaP и Ме/Ga₂Se₃/n-GaP были получены следующие значения плотности ПЭС: 1,0·10¹⁴ **эВ**⁻¹см⁻² $8,9.10^{12}$ $\partial B^{-1} cm^{-2}$, cootbetctbetho. Следовательно, И появление зависимости высоты барьера от работы выхода электронов из металла и обусловлено открепление уровня Ферми уменьшением локализованных состояний в запрещённой зоне GaP.

Таким образом, уменьшение плотности ПЭС на поверхности GaAs и GaP можно объяснить формированием монокристаллических поверхностных фаз $A_2^{III}B_3^{VI}$ ($A_3^{III}B_4^{VI}$)с упорядоченными стехиометрическими вакансиями катионов, которые образуются после таких обработок в парах халькогенов полупроводников $A^{III}B^V$ (глава 3).



Рисунок 4.3.2 - Зависимость высоты барьера Шоттки в структурах Al/n-GaP и Au/n-GaP, сформированных после ХДП (1), после обработки поверхности GaP в парах селена (2), идеальная зависимость по Шоттки-Мотту (3).

В отличие от GaAs и GaP на поверхности n-InAs уровень Ферми закреплён вблизи дна зоны проводимости и поэтому контакт Me/n-InAs имеет омический характер [245]. Поэтому структуры с барьером Шоттки, полученные напылением металла на подложку InAs(100) после химико-динамического полирования, имеют линейную BAX. Наклон BAX определяется сопротивлением объёма подложки. Кроме того, на таких образцах не удаётся зафиксировать ёмкостную составляющую сигнала используемым мостовым методом измерения BФX.

Наличие потенциального барьера наблюдается в структурах Au/In₂Se₃-InAs(100) и Al/In₂Se₃-InAs(100), полученных на обработанных в парах селена подложках. Измерения ВАХ проводились при комнатной температуре. Из полученных ВАХ видно, что асимметрия прямой и обратной ветви ВАХ структур Au/In₂Se₃-InAs(100) в большей степени наблюдается в случае, формирования контакта после обработки при температуре 603 К (рисунок 4.3.4), чем после обработки при температуре 503 К (рисунок 4.3.3).



Рисунок 4.3.3 - ВАХ диодной структуры Au/In₂Se₃-InAs(100), полученной после обработки в парах селена подложке при температуре 503 К в течение 15



Рисунок 4.3.4 - ВАХ диодной структуры Au/In₂Se₃-InAs(100), полученной после обработки в парах селена подложке при температуре 603 К в течение 15

ВАХ, перестроенные в координатах логарифм плотности прямого тока $(\ln J(A/cm^{-2}))$ от напряжения, позволяют рассчитать эффективную высоту потенциального барьера, ограничивающего ток (рисунок 4.3.5). В идеальном случае для барьера Шоттки в структуре Au/n-InAs, рассчитанная по формуле $\varphi_{Bn} = \Phi_M - \chi$ ($\Phi_M = 5,2$ эВ, $\chi = 4,9$ эВ) составляла бы 0,3 эВ. В отличие от обработки при температуре подложки 503 К (высота барьера ~0,37 эВ), обработка при температуре подложки 603 К позволяет получить диодную структуру с большим потенциальным барьером (высота барьера ~0,53 эВ), поскольку в этом случае уровень прямых и обратных токов на порядок ниже. Однако полученные значения не соответствуют рассчитанным по правилу Шоттки-Мотта, несмотря на экспоненциальный характер зависимости плотности тока от напряжения. Увеличение высоты потенциального барьера обусловлено, вероятно, тем, что ограничение прямого тока связано с пропорциональным ростом толщины образующегося слоя селенида индия с температурой подложки при обработке.



Рисунок 4.3.5 - ВАХ диодных структур Au/In₂Se₃-InAs(100), полученных после обработки подложки в парах селена при температуре 503 К (1) и 603 К (2) в течение 15 минут.

Аналогичная картина наблюдается и на ВАХ структур Al/In₂Se₃-InAs(100) с контактами из алюминия, полученных после обработки подложки в парах селена при температуре 603 К в течение 15 минут (рисунок 4.3.6). Уровень прямых токов с ростом приложенного к структуре напряжения возрастает быстрее, чем уровень обратных токов. А эффективная высота потенциального барьера, ограничивающего ток и рассчитанная из перестроенной ВАХ в координатах логарифм плотности прямого тока (A/cm⁻²) (ln J) от напряжения, составляет ~0,64 эВ. Таким образом, образующийся слой селенида индия в значительной степени определяет электрофизические параметры структур Me/In₂Se₃-InAs.



Рисунок 4.3.6 - ВАХ диодной структуры Al/In₂Se₃-InAs(100), полученной после обработки подложки в парах селена при температуре 603 К в течение 15 минут.

Анализ проведённых исследований методом высокочастотных (ВЧ) ВФХ (частота 1 МГц и при температуре 293 К) диодных структур Me/n-InAs, полученных после обработки подложки в парах селена, подтверждают выводы,

сделанные на основе измерений ВАХ. Вид ВФХ структур Au/In₂Se₃-InAs(100) (рисунок 4.3.7) и Al/In₂Se₃-InAs(100) (рисунок 4.3.8) соответствует типичным ВФХ диодов Шоттки с потенциальным барьером в случае обеднения носителями поверхности полупроводника n-типа проводимости. Рост прямого смещения на исследуемой структуре сопровождается сужением области пространственного заряда и увеличением электроёмкости, что и наблюдается на измеренных ВФХ. Оказывается неясным смещение ВФХ в область прямых напряжений для структуры с контактом из Al по сравнению с контактом из Au. Это может быть вызвано неконтролируемым накоплением отрицательного заряда на границе раздела металл - полупроводник.



Рисунок 4.3.7 - ВФХ диодной структуры Au/In₂Se₃-InAs(100), полученной после обработки подложки в парах селена при температуре 603 К в течение 30 минут.



Рисунок 4.3.8 - ВФХ диодной структуры Al/In₂Se₃-InAs(100), полученной после обработки подложки в парах селена при температуре 603 К в течение 15 минут.

Простейшей моделью, описывающей электрические характеристики такой системы, является модель структуры МДП'П [62] (слой П' электростатически эквивалентен переходной области селенид индия - подложка, а слой Д - слою селенида индия In₂Se₃). Близость технологических параметров получения гетероструктур In₂S₃-InAs(100) [62] и In₂Se₃-InAs(100) и экспериментальных нормированных ВЧ ВФХ (рисунок 4.3.9) позволяет интерпретировать электрофизические исследования в рамках одной модели МДП'П.



Рисунок 4.3.9 - Нормированная ВЧ ВФХ структуры Au/In₂Se₃-InAs(100), полученной после обработки подложки в парах селена при температуре 603 К в течение 30 минут.

В рамках данной модели особенности ВФХ структур Au/In₂Se₃-InAs(100), как и Al/In₂S₃-InAs(100), можно объяснить участием в экранировании внешнего электрического поля свободных носителей заряда не только в подложке InAs, но и в переходной области - П'. Необходимо отметить, что переходная область, вероятно, представляет собой варизонный полупроводник с плавно меняющимися значениями концентрации основных носителей заряда и ширины запрещённой зоны. Следовательно, при формировании гетероструктур на основе системы In₂Se₃ - InAs следует учитывать, что слои селенида индия толщиной 10-30 нм могут проявлять необходимые свойства подзатворного диэлектрика.

Однако при их формировании гетероструктур методом ГВЗ в решетке InAs может происходить подлегирование InAs в приграничной области подложки из-за замещения атомов мышьяка атомами селена. Из анализа экспериментальных ВФХ Au/In₂Se₃-InAs(100) установлено, что в процессе ГВЗ действительно происходит подлегирование приповерхностной области подложки InAs и наблюдается возрастание концентрации мелких доноров на 3-4 порядка (концентрация мелких доноров в исходной подложке ~ 10^{16} см⁻³) в зависимости от температуры подложки и длительности процесса (рисунок 4.3.10).



Рисунок 4.3.10 - Экспериментальные значения изменения концентрации мелких доноров в InAs в зависимости от длительности процесса ГВЗ при различных значениях температуры подложки: 1 – 503 К, 2 – 603 К.

Не смотря на это обстоятельство, в полученных структурах Au/In₂Se₃-InAs(100) наблюдается модуляция области пространственного заряда (ОПЗ) в InAs внешним электрическим полем. При этом значительная часть подвижных зарядов вероятно сосредоточена в переходной области П', которая образуется на границе раздела в процессе реакции гетеровалентного замещения.

Таким образом, на основе проведённых исследований методами ВАХ и ВФХ можно говорить о частичном откреплении уровня Ферми вблизи поверхности n-InAs(100) в результате обработки её в парах селена за счет снижения плотности поверхностных электронных состояний.

Методами ВАХ и ВФХ в работе [112] было исследовано влияние вида используемого халькогена для обработки поверхности n-GaAs. Так как в процессе обработки поверхности GaAs в парах различных халькогенов образуются соответствующие поверхностные фазы халькогенидов галлия, то была получена зависимость значений высоты барьера Шоттки от параметра решётки халькогенида галлия (рисунок 4.3.11).

180


Рисунок 4.3.11 - Зависимость значений высоты барьера Шоттки в структурах $Al/A_2^{III}B_3^{VI}$ -n-GaAs (a) и $Au/A_2^{III}B_3^{VI}$ -n-GaAs (б) от величины параметра кристаллической решётки халькогенида галлия $A_2^{III}B_3^{VI}$. Точкам соответствуют различные фазы (в скобках значения параметра решётки, Å: 1 – Ga₂S₃ (5.18), 2 - Ga₂Se₃ (5.42), 3 - Ga₂Se_{3x}Te_{3(1-x)} (~5.65), 4 - Ga₂Te₃ (5.89).

В гетеросистемах Ga₂Se₃ - GaAs и Ga₂Te₃ - GaAs рассогласование значений параметров решёток составляет ~4 %. Причём величины этих отклонений симметричны относительно значения параметра решётки GaAs. Следовательно, при обработке GaAs одновременно в парах селена и теллура возможно образование слоя халькогенида галлия состава Ga₂Se_{3x}Te_{3(1-x)} с параметром решётки абсолютно совпадающим с параметром решётки GaAs. На рисунке 4.3.11 видно, что экспериментальные значения высоты барьера Шоттки достигают максимального значения с контактом из золота, приближаясь к идеальному (1,13 эВ) и минимального – с контактом из алюминия, также приближаясь к идеальному (0,23 эВ), именно в случае образования фазы Ga₂Se_{3x}Te_{3(1-x)}. Данный факт свидетельствует о соответствующем снижении плотности ПЭС и откреплении уровня Ферми в структурах Me/A₂^{III}B₃^{VI}-n-GaAs (рисунок 4.3.12).

Таким образом, основной причиной снижения плотности ПЭС И открепления уровня Ферми в контакте Me – GaAs, полученном после обработки в парах халькогена, является образование монокристаллической поверхностной $A_2^{III}B_3^V$. фазы При процесс образования фазы этом происходит В квазистационарных условиях протекания реакции ГВЗ (глава 2, раздел 2.4) и реконструкцией сопровождается границы раздела упорядочением И стехиометрических вакансий в поверхностной фазе (глава 3).



Рисунок 4.3.12 - Значения плотности ПЭС в структурах Me/n-GaAs (1) и $Me/A_2^{III}B_3^{VI}$ -n-GaAs (2 - 5) от величины параметра кристаллической решётки халькогенида галлия $A_2^{III}B_3^{VI}$. Точкам соответствуют различные фазы (в скобках значения параметра решётки, Å: 2 – Ga₂S₃ (5.18), 3 - Ga₂Se₃ (5.42), 4 - Ga₂Se_{3x}Te_{3(1-x)} (~5.65), 5 - Ga₂Te₃ (5.89).

Условие совпадения значений параметров решёток в гетеропереходе $A_2^{III}B_3^{V}$ – GaAs обеспечивает минимальную плотность ПЭС на границе раздела, так как близость значений параметров решёток минимизирует механические напряжения и генерацию макро- и микродефектов на границе раздела.

Исследования методом ВФХ структур с барьером Шоттки Me/GaAs и Me/Ga₂Se₃-GaAs проводились на частоте переменного сигнала 1 МГц. Зависимость удельной емкости обедненного слоя (*С*_{ОП3}) определяется формулой [246]:

$$\frac{1}{C^2} = 2(\varphi_b - V - \frac{kT}{q}) / q\varepsilon_s \varepsilon_0 N_D$$

где φ_b – изгиб зон в полупроводнике, V – приложенное внешнее напряжение, ε_s и ε_0 – диэлектрическая проницаемость полупроводника и вакуума, N_D – концентрация носителей заряда в полупроводнике на границе обедненной области. В точке пересечения зависимости $1/C^2$ от V с осью абсцисс $V = \varphi_b$. Тогда высота барьера Шоттки определяется из соотношения:

$$q\Phi_b = q\varphi_b + (E_c - E_F)$$

где (*E_C* – *E_F*) – разность энергий дна зоны проводимости и уровня Ферми в объеме полупроводника.

Высота барьера Шоттки определялась по отсечению на оси напряжений зависимости $1/C^2$ от V. Распределение концентрации легирующей примеси (основных носителей) в полупроводнике определялось по наклону зависимости $1/C^2$ от V как описано в [246]:

$$N_D = \frac{2}{q\varepsilon_s(\partial(1/C^2)/\partial V)}.$$

На ВФХ, перестроенных в координатах $1/C^2$ от V, диодных структур Al/Ga₂Se₃-n-GaAs(100) в области малых обратных напряжений, соответствующих небольшим значениям поверхностного потенциала имеет характерный излом (рисунок 4.3.13 а). Рассчитанное по наклону этой зависимости распределение

концентрации (N_d) легирующей примеси (мелких доноров в n-GaAs) в ОПЗ показывает нелинейный характер вблизи поверхности по сравнению с исходной подложкой n-GaAs (~10¹⁶ см⁻³) (рисунок 4.3.13 б) [247]. То есть величина N_d меньше вблизи поверхности по сравнению с соответствующим значением в объёме полупроводника.



Рисунок 4.3.13 - Типичная ВФХ структуры Al/Ga₂Se₃-GaAs(100) (а) и рассчитанное по ней распределение N_d в ОПЗ (б).

Кроме того, было обнаружено, что величина отклонения концентрации мелких доноров зависит от длительности обработки и температуры подложки GaAs. На рисунке 4.3.14 приведены ВФХ структур Al/n-GaAs(100) и структур Al/Ga₂Se₃-GaAs(100) и Al/Ga₂Se₃-GaAs(111), сформированных после обработки GaAs в парах селена различной продолжительности. ВФХ исходной структуры Al/n-GaAs(100) представлена на рисунке 4.3.14 а (график 1) на которой отсутствует характерный ИЗЛОМ. ВΦХ структур Al/Ga_2Se_3 -GaAs(100), сформированных после обработки при температуре подложки 603 К и длительности 5 минут (график 2) и 15 минут (график 3). Видно, что более длительной обработке соответствует более крутой наклон ВФХ в области малых обратных напряжений, то есть меньшее значение величины $2/q\epsilon_{\pi} \{ d(1/C^2)/dV \}$.

Также как на ВФХ исходных структур Al/GaAs(100), излом отсутствует и на ВФХ структур Al/Ga₂Se₃-GaAs(111), полученных после обработки GaAs(111) в парах селена при различной температуре и продолжительности. На рисунке

4.3.14 б представлены ВФХ диодных структур Al/Ga₂Se₃-GaAs(100) – график 1 и 2, Al/Ga₂Se₃-GaAs(111) – график 3 и 4. Исходная концентрация носителей заряда в подложках n-GaAs(100) и (111) составляла ~ $2*10^{16}$ см⁻³.





Рисунок 4.3.14 - ВФХ исследованных структур: a) Al/GaAs(100) –график 1, Al/Ga₂Se₃-GaAs(100) – график 2 и 3; б) Al/Ga₂Se₃-GaAs(100) – график 1 и 2, Al/Ga₂Se₃-GaAs(111) - график 3 и 4.

При этом графики 1 и 4 (рисунок 4.3.14 б) соответствуют структурам, полученным после обработки при $T_n = 603$ К в течение 15 минут, графики 2 и 3 – при $T_n = 620$ К в течение 5 минут. Видно, что обработка в парах селена,

приводящая к значительному изменению ВФХ на подложках из GaAs(100), не оказывает заметного влияния на вид ВФХ структур, полученных после обработки подложек GaAs(111). Подобная ситуация наблюдается и для структур Au/Ga₂Se₃/GaAs с контактами из золота. Однако отличие диодов Au/Ga₂Se₃/GaAs от Al/Ga₂Se₃/GaAs состоит в том, что гистерезис на ВФХ выражен существенно слабее и на ВФХ отсутствует излом. Причём наклон в координатах $1/C^2$ от V соответствует наклону ВФХ диодов Al/Ga₂Se₃-GaAs в области малых напряжений, то есть соответствует меньшим рассчитанным значениям $2/q\epsilon_n \{d(1/C^2)/dV\}$, чем на ВФХ исходных необработанных в селене структур.

Представленные результаты можно объяснить особенностями протекания процесса ГВЗ, которые обсуждаются выше (глава 2, раздел 2.5) [106]. При замещении атомов мышьяка в GaAs атомами селена образуется плёнка Ga₂Se₃, рост которой обусловлен двумя последовательными реакциями:

$$12GaAs + 6Se_2 \rightarrow 4Ga_2[V_{Ga}]Se_3 + 4Ga + 3As_4(ra3)$$

$$(4.3.1);$$

$$4Ga + 3Se_2 \rightarrow 2Ga_2[V_{Ga}]Se_3 \tag{4.3.2}.$$

В процессе протекания реакции (4.3.1) происходит образование селенида галлия с освобождением 1/3 узлов катионной подрешётки и выделение сверхстехиометричного галлия на поверхность подложки, где он взаимодействует с селеном по реакции (4.3.2) Причём высока вероятность того, что некоторая часть сверхстехиометричного галлия может проникать в приграничную область GaAs. В результате чего происходит увеличение соотношения атомов Ga:As в приповерхностной области GaAs, что и приводит к изменению концентрации различных собственных дефектов, и в частности к увеличению концентрации антиструктурных точечных дефектов типа Ga_{As} (дефект перестановки Ga на месте As). Соответствующие им акцепторные уровни всегда присутствуют в арсениде галлия [248-250], однако обработка в парах селена, на наш взгляд, существенно повышает их концентрацию до количества, достаточного для компенсации доноров глубокими акцепторами вблизи поверхности, что и наблюдается на ВФХ в виде излома, а также приводит к завышению измеренных из ВФХ значений высот барьера Φ_b .

Предложенное выше объяснение наблюдаемых особенностей ΒΦΧ предполагает достаточно высокие скорости диффузии Ga в кристалле GaAs. Проведения процесса ГВЗ в течение нескольких минут при температуре подложки Т_п ~ 623 К галлий может проникнуть на глубину, сопоставимую с размером ОПЗ. В работе [251] показано, что спектр фотопроводимости изменяется при выдержке кристалла GaAs с напылённым на его поверхность слоем Ga в течение нескольких недель даже при комнатной температуре. Эти результаты свидетельствуют о возможной диффузии Ga в монокристалл GaAs даже при комнатной температуре. Кроме того известно [250], что междоузельный мышьяк As_i становится подвижным уже при температуре 493 К, поскольку при этой температуре начинается процесс рекомбинации парного дефекта As_i-V_{As}. Этот процесс лимитируется именно миграцией As_i. В [250] также говорится о механизме образования дефектов As_i и V_{As} как о смещении As в направлении [111] в тераэдрическую пустоту с последующей диссоциацией As_i и V_{As}. Причём скорость миграции As_i оказывается весьма высокой. Можно предположить, что междоузельный мышьяк As_i мигрирует по октаэдрическим каналам, которые ориентированы под углом 45° к плоскости (100) и параллельны плоскости (111). В этой связи можно представить себе механизм проникновения Ga в кристалл GaAs. Либо непосредственное проникновение Gai ЭТО междоузельного по октаэдрическим каналам вглубь кристалла (по аналогии с As_i), которое приводит к увеличению соотношения Ga:As в приповерхностной области. Либо это миграция As_i из приповерхностной области на поверхность, что также приводит к увеличению соотношения Ga:As в приповерхностной области, поскольку мышьяк при Т_п > 573 К покидает поверхность арсенида галлия. Так как октаэдрические каналы ориентированы параллельно плоскости (111), то миграция по ним межузельных атомов Ga_i и As_i в направлении от поверхности (111) вглубь кристалла и наоборот затруднена. Такой подход объясняет различия между диодными структурами Al/Ga₂Se₃-GaAs(100) и Al/Ga₂Se₃-GaAs(111), которые проявляются на ВФХ (рисунок 4.3.14 б).

Таким образом, в силу особенностей протекания реакции ГВЗ на поверхности GaAs(111) пассивация ПЭС обработкой в парах селена приводит к более стабильным электрофизическим характеристикам структур с барьером Шоттки. Кроме того, образующаяся на поверхности GaAs(111) поверхностная фаза Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ с упорядоченными вакансиями галлия также является менее склонной к структурно-фазовым превращениям в зависимости от температуры подложки и длительности обработки в парах селена (глава 3).

4.4 Электронные состояния в приповерхностной области полупроводника $A^{III}B^V$ в гетероструктурах Me/ $A^{III}B^V$ и Me/ $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$

Одним из широко применяемых и информативных методов является метод нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) [252,253]. В работе [110] энергетического спектра исследования электронных состояний В запрещённой зоне GaAs проводили с помощью метода изотермической сканирующей спектроскопии глубоких уровней (ИССГУ) [254], который является аналогом НСГУ. Особенностью метода ИССГУ является проведение измерений относительного изменения ёмкости $\Delta C/C_0$ структуры Me/GaAs с барьером Шоттки В квазиизотермических условиях при непрерывном изменении длительности релаксации ёмкости структуры, то есть скорость нагрева образца много меньше скорости изменения длительности релаксации. Поэтому за один «температурный проход» от 77 К до 370 К можно получить семейство спектров в координатах T ~ $\ln(\tau_0/\tau)$, где τ_0 – максимальное значение (20 с) длительности релаксации, задаваемое в эксперименте, т – текущее изменяемое значение длительности релаксации, которое задаётся таким образом, что $\ln(\tau_0/\tau)$ изменяется от 0 до 11. А из наклона зависимости для каждого максимума $\ln(\tau_0/\tau)$ от 1/T определяли термическую энергию активации соответствующих электронных уровней.

На рисунке 4.4.1 представлен типичный спектр ИССГУ (при напряжении инжектирующего импульса $V_{np} = +1$ В и напряжении обратного смещения $V_{oбp} = -2$ В) структуры с барьером Шоттки Al/GaAs(100), сформированной после ХДП. На спектре хорошо различимы четыре максимума, которым соответствуют следующие значения энергии активации: P₁ – 0,18-022 эВ, P₂ – 0,30-0,34 эВ, P₃ – 0,35-0,45 эВ, P₄ – 0,65-0,75 эВ (рисунок 4.4.1). Исследуя поведение амплитуды максимумов от величины V_{пр} и V_{обр}, было установлено, что амплитуды максимумов P₁, P₂ и P₄ не изменяются, а амплитуда максимума P₃ увеличивается с возрастанием V_{обр} (рисунок 4.4.2).



Рисунок 4.4.1 - Спектр ИССГУ структуры Me/GaAs(100), $V_{np} = +1$ В и $V_{o\delta p} = -2$ В [110].

Отсутствие зависимости амплитуды максимумов P_1,P_2 И \mathbf{P}_{4} ОТ инжектирующего напряжения обратного смещения свидетельствует И постоянстве концентрации соответствующих центров в пределах ОПЗ. А существование зависимости амплитуды максимума Р₃ от инжектирующего напряжения и обратного смещения свидетельствует о том, что данные центры локализованы вблизи поверхности GaAs [255].

Следовательно, в энергетическом спектре GaAs можно выделить два типа электронных уровней: 1) однородно распределённые уровни, характерные для объёма GaAs; 2) локализованные вблизи поверхности ПЭС. Кроме того, следует заметить, что не только амплитуда максимума P_3 зависит от инжектирующего напряжения, но и его положение вдоль оси $ln(\tau_0/\tau)$ [160]. Этот факт

190

свидетельствует о непрерывном распределении энергетических уровней, обуславливающих полосу ПЭС, в интервале 0,35 – 0,45 эВ ниже E_c.



Рисунок 4.4.2 - Зависимость амплитуды максимумов P_1 - P_4 от величины напряжения: а) инжектирующее V_{np} ($V_{oбp} = -2$ B); б) обратное $V_{oбp}$. ($V_{np} = +1$ B).

В спектрах ИССГУ структур $Me/A_2^{III}B_3^{VI}$ - GaAs(100), сформированных после кратковременной (~5 минут) обработки поверхности GaAs(100) в парах халькогенов (S, Se, Te), характерный для ПЭС максимум Р₃ отсутствует [60,110]. Но появляется максимум Р₅, соответствующий уровню с энергией 0,05-0,10 эВ ниже E_c и свойствами, характерными для уровней локализованных вблизи поверхности или границы раздела. Вероятно, этот максимум обусловлен донорными свойствами дефектов В^{VI}_{As} (халькоген на месте мышьяка), или с их участием, возникающими в процессе гетеровалентного комплексов замещения вблизи поверхности. Выводы, сделанные ранее основе на исследований структур Me/GaAs(100) и Me/A2^{III}B3^{VI} - GaAs(100) методами BAX и ВФХ, об откреплении уровня Ферми после обработки поверхности GaAs в парах селена согласуются с отсутствием в спектре ИССГУ максимума Р₃ характерного для полосы ПЭС.

Скорость реакции гетеровалентного замещения атомов мышьяка в GaAs на атомы селена можно замедлить путём добавления к селену элементарного мышьяка или легко диссоциирующего селенида мышьяка (As₂Se₃). Такая обработка позволяет плавно проследить совместная эволюцию электрофизических характеристик исследуемых структур. В спектрах ИССГУ структур $Me/A_2^{III}B_3^{VI}$ - GaAs(100), сформированных после обработки в парах селена с мышьяком при различной длительности процесса (от 5 до 45 минут) наблюдается постепенное перемещение значения энергии максимума P₃ к E_c (от 0,35-0,45 эВ до 0,10 эВ) по мере увеличения длительности обработки [110]. Кроме того, обработка в парах селена с мышьяком приводит к уменьшению амплитуды всех регистрируемых в спектре ИССГУ максимумов [60].

В связи с этим, можно предположить, что основным механизмом уменьшения плотности ПЭС является изменение структуры и окружения поверхностных атомных дефектов, ответственных за ПЭС, в результате регибридизации их атомных орбиталей. А изменение электронной конфигурации орбиталей поверхностных атомов сопряжено С изменением состава И реконструкцией поверхности в процессе ГВЗ от аморфного собственного оксида до монокристаллического селенида галлия с упорядочением стехиометрических вакансий. Что, в свою очередь, обуславливает плавное изменение энергии ПЭС от середины запрещённой зоны к зоне проводимости. А уменьшение амплитуды остальных максимумов может быть связано с уменьшением общей концентрации микродефектов вблизи поверхности, которые могут служить стоками для точечных дефектов из объёма полупроводника.

В соавторстве был разработан и изготовлен на базе персонального компьютера автоматизированный НСГУ – спектрометр [256,257], а также была разработана методика регистрации и анализа изотермической релаксации ёмкости полупроводниковых гетероструктур [258]. Соотношение скорости нагрева диода Шоттки, длительности интервалов времени регистрации ёмкости и периодичности циклов заполнения и опустошения глубоких уровней (ГУ) выбираются таким образом, чтобы исследуемая структура с барьером Шоттки

находилась в квазиизотермических условиях. За один температурный цикл охлаждения и нагрева от 77 до 370 К с шагом 2 К получают в виде одного файла целый массив релаксационных кривых в координатах С ~ (t, T) (рисунок 4.4.3).



Рисунок 4.4.3 - Массив кривых изотермической релаксации ёмкости структуры Au/n-GaAs с барьером Шоттки.

Последующая обработка полученного массива кривых путём изменения времён выборки t_1 и t_2 из интервала (0,00 – 20,00) секунд с точностью 0,01 с позволяет получать семейство НСГУ спектров в традиционных координатах $\Delta C/C_0 \sim T$ (рисунок 4.4.4). Спектр рассчитывается как $\Delta C(T)/C_0 = [C(T, t_2) - C(T, t_1)]/C_0$, где C(T, t_1) и C(T, t_2) – значения ёмкости в моменты времени t_1 и t_2 после переключения смещения, а C_0 – нормировочная емкость диода для определения концентрации центров, соответствующая приповерхностной области обеднения при напряжении V_{обр}. Варьирование величины интервала стробности (t_2 – t_1) и его начала (время t_1) на релаксационной кривой является основным способом, позволяющим выделять пики из группы близкорасположенных максимумов. Оптимизация времён выборки t_1 и t_2 для отдельного диапазона температуры позволяет разделять даже плохо разрешённые максимумы в НСГУ спектрах. Здесь же реализована программа расчёта энергии активации ГУ по температурной зависимости времени релаксации. Чувствительность измерения сигнала $\Delta C/C_0$ - $2 \cdot 10^{-6}$ в интервале измеряемой ёмкости (1 – 10^3) пФ, амплитуда тестового сигнала 20 мВ на частоте 10 МГц, диапазон изменения инжектирующего (прямого) и обедняющего (обратного) смещения от – 10 В до + 10 В с дискретностью 0,02 В.



Рисунок 4.4.4 - НСГУ спектр структуры Au/n-GaAs с барьером Шоттки. Режимы измерения: $V_{np} = +1$ B; $V_{obp} = -1$ B.

Спектры НСГУ диодов Шоттки Au/n-GaAs, сформированных после ХДП, содержат типичный набор объёмных глубоких уровней, характерных для GaAs (EL2, EL3, EL6) (рисунок 4.4.4). Слева от EL6 на спектре заметен пик, соответствующий предположительно уровню EL8, а небольшое «плечо» справа – EL5. Слева от глубокого уровня EL3 присутствует несимметричный пик, определяемый ПЭС, амплитуда которого меньше основных для GaAs глубоких уровней EL6 и EL2 [259]. На рисунке 4.4.5 приведены рассчитанные значения энергии активации соответствующих электронных уровней относительно дна

зоны проводимости, которые удовлетворительно согласуются с результатами других работ [260,261].



Рисунок 4.4.5 – Энергия активации и положение относительно дна зоны проводимости (E_C) основных электронных уровней (ГУ – глубокие уровни, ПЭС – поверхностные электронные состояния), регистрируемых в n-GaAs.

В работах [260,261] спектры структур Me/GaAs таковы, что группа пиков вблизи EL6 представлена одним интегральным максимумом с двумя небольшими плато слева и справа по оси температуры от основного максимума (рисунок 4.4.4). Такое представление существенно затрудняет определение параметров отдельных глубоких уровней, поскольку в спектре для них отсутствует четко выраженный максимум. Выделение отдельных максимумов путем сужения временного окна и выбора оптимального участка релаксации емкости для расчета спектра дает возможность оценить величину энергии активации отдельных глубоких уровней методике НСГУ, не привлекая ПО математические методы разделения интегрального пика на составные части. Для иллюстрации влияния параметров временного окна t₁ и t₂ на рисунке 4.4.6 представлены спектры, полученные для широкого интервала стробности от $t_1 = 20$ мс до $t_2 = 300$ мс (сплошная линия) и более узкого от $t_1 = 90$ мс до $t_2 = 160$ мс (пунктирная линия), диодов Шоттки Au/nGaAs в температурном интервале вблизи пика EL6. Такая методика позволяет более точно идентифицировать максимум скорости эмиссии и определить энергетическое положение соответствующего уровня.



Рисунок 4.4.6 - Спектры НСГУ диода Шоттки Au/GaAs для интервала стробности от $t_1 = 20$ мс до $t_2 = 300$ мс (сплошная линия) и от $t_1 = 90$ мс до $t_2 = 160$ мс (пунктирная линия).

После кратковременной обработки поверхности GaAs в парах селена (длительность процесса 5 минут, T_n =603 K) были сформированы структуры Au/Ga₂Se₃/GaAs с барьером Шоттки и исследованы методом НСГУ. Было обнаружено, что после обработки в парах селена наблюдается значительное уменьшение амплитуды пика ПЭС и относительно небольшое снижение амплитуды остальных максимумов (рисунок 4.4.7). Ранее [110,255] сообщалось о том, что пик ПЭС вблизи EL3 обусловлен полосой ПЭС (0,35 – 0,45) эВ ниже E_c . То есть наблюдаемое уменьшение амплитуды пика ПЭС после обработки в ларах селена.



Рисунок 4.4.7 - Спектры НСГУ диодов Шоттки Au/GaAs (кривая 1) и Au/Ga₂Se₃/GaAs (кривая 2). Режимы измерения: $V_{np} = +1$ B; $V_{obp} = -1$ B; $t_{np} = 10$ мс. Спектры получены для интервала стробности от $t_1 = 20$ мс до $t_2 = 1920$ мс.

Аналогичные исследования были проведены для структур Au/n-GaP(111) и Au/Ga₂Se₃-GaP(111) с барьером Шоттки, сформированных после ХДП и кратковременной обработки в парах селена, соответственно [105,185]. Так как после ХДП на поверхности GaP образуется разупорядоченный слой собственных оксидов фосфора и галлия, то из-за высокой плотности ПЭС уровень Ферми вблизи поверхности закреплён. Это проявляется на спектрах НСГУ структур Au/n-GaP(111)В виде размытых максимумов, обусловленных двух распределёнными по энергии ПЭС в диапазоне температур (150-200) К и (250-300) К, соответственно (рисунок 4.4.8, кривая 1). На спектрах диодных структур $Au/Ga_2Se_3/GaP(111)$, сформированных после обработки при температуре подложки (673-753) К, обнаружено, что амплитуда обеих пиков значительно уменьшилась (рисунок 4.4.8, кривая 2 и 3) [185]. Данное обстоятельство коррелирует с фактом увеличения зависимости высоты барьера Шоттки от работы

выхода электронов из металла и выводами об откреплении уровня Ферми. Кроме того, исследованиями гетероструктур с помощью ПЭМ установлено, что на поверхности формируется поверхностная фаза Ga₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30[°] с 33,3 % упорядоченных стехиометрических вакансий галлия. На спектре диода Au/Ga₂Se₃-GaP(111), сформированных после обработки при температуре подложки 803 К, обнаружено, что в высокотемпературной (300-350) К области появился новый максимум ПЭС, (рисунок 4.4.8, кривая 4),



Рисунок 4.4.8 - Спектры НСГУ диодов Шоттки Au/n-GaP (кривая 1) и Au/Ga₂Se₃/n-GaP, сформированных после обработки при различных значениях температуры подложки: $T_{\Pi} = 673$ K (кривая 2), $T_{\Pi} = 753$ K (кривая 3) и $T_{\Pi} = 803$ K (кривая 4). Режимы измерения спектров НСГУ: прямое смещение на диоде +1 B, обратное смещение –3 B, времена выборки значений ёмкости t₁ = 20 мс, t₂ = 220 мс.

Появление максимума ПЭС связано с тем, что увеличение температуры подложки GaP(111) в процессе ГВЗ до 803 К приводит к увеличению скорости химической реакции диссоциации GaP и нарушению квазистационарного режима замещения фосфора на селен. Поэтому на картинах микродифракции

гетероструктур Ga₂Se₃/GaP появляются кольца, характерные для поликристаллической фазы с параметром решётки соответствующим как GaP, так и Ga₂Se₃ (рисунок 3.3.3.3). А соответствующее нарушение структуры границы раздела приводит к появлению новых точечных дефектов и увеличению плотности ПЭС.

Таким образом, метод НСГУ позволяет регистрировать изменения в спектре, связанные с изменением плотности ПЭС в структурах $Me/A^{III}B^V$ с барьером Шоттки вблизи границы раздела. Разработанная методика регистрации в виде единого файла массива релаксационных кривых и последующей обработки путём варьирования величины интервала стробности (t_2-t_1) и его начала (время t_1) на релаксационной кривой позволяют выделять отдельные пики из группы близкорасположенных максимумов. Плавное изменение энергии ПЭС OT середины запрещённой зоны к зоне проводимости и уменьшение плотности ПЭС является следствием изменения структуры и состава поверхностных атомных дефектов, ответственных за ПЭС, которое сопряжено с изменением состава и реконструкцией поверхности в процессе ГВЗ от аморфного собственного оксида монокристаллического селенида галлия С упорядоченными ДО стехиометрическими вакансиями.

4.5 Консервация поверхности полупроводников А^ШВ^V

Дефекты поверхности и границ раздела GaAs связаны с технологией изготовления (термические воздействия, ионная имплантация) конкретного электронного устройства. причём зачастую определяются природой И концентрацией дефектов объёма в подложке. Которые в свою очередь зависят от условий выращивания полупроводника, то есть от наличия естественных точечных дефектов (вакансий V_{As}, V_{Ga}; междоузельных атомов As_i, Ga_i; дефектов перестановки As_{Ga}, Ga_{As}) и примесей. Каждый простейший точечный дефект может давать собственный набор разрешённых состояний внутри запрещённой зоны, то есть может иметь разные зарядовые состояния в зависимости от положения уровня Ферми. В результате даже простейшие точечные дефекты в GaAs дают богатый набор ГУ в запрещённой зоне, что осложняет сопоставление конкретного несовершенства решётки определённому ГУ, проявляющемуся в электрофизических и оптических исследованиях.

Многие естественные дефекты, определяющие свойства полупроводника, формируются в виде комплексов простейших точечных дефектов. Яркий тому пример – дефект EL2, содержащийся в GaAs в наибольшей концентрации. Этот дефект даёт глубокий уровень посередине запрещённой зоны и, выходя на поверхность, определяет закрепление уровня Ферми также вблизи середины запрещённой зоны. Природа этого дефекта не выяснена до сих пор, однако методами электронного парамагнитного резонанса и оптического детектирования двойного электронно-ядерного резонанса убедительно доказано, что центр EL2 As_{Ga} [262]. своём составе дефект перестановки включает в Согласно экспериментальным данным разные дефекты могут быть связаны С антиструктурным дефектом As_{Ga}: изолированный As_{Ga} или пары дефектов As_{Ga}-X, где X - V_{As} или Ga_{As}.

По результатам обобщения экспериментальных данных в работе [263] показано, что электронные уровни разнозаряженных вакансий мышьяка или комплексов с их участием локализованы в верхней половине запрещённой зоны, а

электронные уровни разнозаряженных вакансий галлия или комплексов с их участием – в нижней половине запрещённой зоны, а антиструктурные дефекты – вблизи середины запрещённой зоны. Подобную картину распределения глубоких уровней в запрещённой зоне GaAs можно наблюдать в результатах расчета из первых принципов для изолированных вакансий V_{Ga} , V_{As} , парной вакансии V_{Ga} - V_{As} , дефектов перестановки As_{Ga} , Ga_{As} , междоузельных Ga_i и As_i [264]. Следовательно, группу уровней EL5, EL6 и EL8 в НСГУ спектрах GaAs n-типа можно связать с комплексными дефектами с участием V_{As} : $V_{Ga} - V_{As}$, $As_{Ga} - V_{As}$, $V_{Ga} - V_{As} - As_i$, а уровень EL3 в большей степени связывают с изолированным дефектом V_{As} , как результат диссоциации пары $V_{As} - As_i$ [261].

Химический состав, концентрация точечных дефектов вблизи поверхности и, следовательно, спектр электронных состояний приповерхностной области и закрепление уровня Ферми в полупроводниковых подложках $A^{III}B^V$ определяются процессами химической подготовки подложек и последующего образования собственных оксидов [265]. Присутствие элементарного мышьяка в собственном оксиде GaAs объясняется протеканием двух последовательных процессов. Сначала на поверхности образуются оксиды As_2O_3 и Ga₂O₃ путём взаимодействия адсорбированного кислорода с атомами мышьяка и более мендленно с атомами галлия по реакции:

$$2GaAs+3O_2 = As_2O_3+Ga_2O_3$$
 (4.1).

Полное покрытие поверхности при нормальных условиях сплошным слоем оксидов галлия и мышьяка происходит за несколько минут, что в дальнейшем препятствует проникновению кислорода вглубь подложки. После чего существенно медленнее протекает твердофазная реакция на границе раздела между оксидами мышьяка и подложкой GaAs с выделением элементарного мышьяка:

$$As_2O_3 + 2GaAs = 2Ga_2O_3 + 4As$$
(4.2).

Количество выделившегося элементарного мышьяка зависит от условий (температура и время) хранения подложек арсенида галлия с собственным оксидом [91]. Элементарный мышьяк, наряду с оксидной фазой, служит источником ПЭС и оказывает влияние на спектр ГУ на границе раздела в арсениде галлия [266,267]. Авторы в работе [267], исследуя электронные ловушки в выращенном методом МЛЭ низкотемпературном GaAs, установили, что в спектрах НСГУ в диапазоне температур от 200 до 300 К присутствуют два пика, которые могут быть обусловлены крупными (6-8 нм) или мелкими (менее 3 нм) скоплениями элементарного мышьяка в GaAs. Тогда можно предположить, что пик вблизи EL3, обусловленный ПЭС, связан с присутствием элементарного мышьяка в coбственном оксиде GaAs, который всё-таки образуется на поверхности подложки, хотя и в малом количестве, после полируюшего травления с последующим промыванием в растворе соляной кислоты 1HCl : $10H_2O$ из-за того, что перед напылением металла поверхность GaAs некоторое время контактировала с кислородом воздуха.

После селективного травления поверхности подложки GaAs И последующего хранения на воздехе в течение недели собственный оксид мог полностью прореагировать с подложкой с образованием Ga₂O₃ и элементарного As. Поэтому в спектре НСГУ ($V_{np} = +1B$, $V_{obp} = -2B$) таких структур наблюдается резкое увеличение амплитуды максимумов, ответственных за ПЭС (рисунок 4.5.1). С учётом результатов работы [267], присутствие пика ПЭС1 можно объяснить наличием крупных скоплений мышьяка на поверхности GaAs, образующихся в процессе хранения подложки на воздухе перед напылением металла. Появление пика ПЭС2 объясняется присутствием мелких кластеров мышьяка, но отмечается возможность участия атомов мышьяка, расположенных в междоузлиях. Действительно, в наших экспериментах наблюдается связь максимума ПЭС2 с пиком, отвечающим группе центров EL2, так как перестройка комплексов дефектов, отвечающих центрам EL2, происходит именно в приповерхностной области GaAs, где выделяется избыточный мышьяк. Проявляются эти трансформированные из EL2 центры как U-полоса между EL3 и EL2 [268].



Рисунок. 4.5.1 - Спектры НСГУ (V_{пр} = +1B, V_{обр} = -2B) диодов Шоттки Au/*n*-GaAs, сформированных на подложках после селективного травления и хранения на воздухе в течение недели.

Спектры диодов Шоттки Au/n-GaAs, сформированных сразу после селективного травления и стандартной обработки в растворе 1HCl : 10H₂O без выдержки на воздухе, значительно отличаются от предыдущего случая (рисунок 4.5.2). Отличительным признаком является наличием широкой полосы ПЭСЗ и ПЭС4 высокой плотности в диапазоне температуры от 100 до 250 К. Релаксационные кривые получены при $V_{np} = +3$ В (кривая 1) и +1 В (кривая 2); U_{обр} = -1 В. В этом случае твердофазная реакция (2) ещё не приводит к появлению большого количества мышьяка в приповерхностной области, на что указывает отсутствие максимумов ПЭС1 и ПЭС2. Максимум ПЭС3 по температуре соответствуют области проявления уровня EL6, а ПЭС4 по температуре соответствуют уровню EL5. Из работ [263,264] известно, что дефекты, соответствующие энергетическим уровням в этой области температур в своём составе содержат вакансии As (EL8) или комплексы дивакансий As и Ga (EL6, EL5). Генерация таких «первичные» точечных дефектов на поверхности может быть результатом селективного травления, создающего топологически

неоднородную разупорядоченную поверхность. В случае длительного хранения на воздухе подложек GaAs, выделившийся мышьяк способствует трансформации дефектов, ответственных за максимумы ПЭС3 и ПЭС4, в дефекты, обуславливающие максимумы ПЭС1 и ПЭС2.



Рисунок 4.5.2 - Спектры НСГУ (V_{пр} = +3 В (кривая 1) и +1 В (кривая 2); U_{обр} = -1 В) диодов Шоттки Au/n-GaAs: 1,2 – на подложках, полученных селективным травлением; 3 – на аналогичных подложках после кратковременного отжига в парах селена.

Обработка подложек GaAs в парах селена приводит к исчезновению всех типов мксимумов (ПЭС1, ПЭС2, ПЭС3 и ПЭС4), характерных для ПЭС из НСГУ спектров, например рисунки 4.4.7 и 4.5.2.

Таким образом, высокие значения плотности ПЭС в гетероструктурах типа Au/GaAs могут быть обусловлены: увеличением концентрации мышьяка вблизи поверхности (ПЭС1), разрушением центров типа EL2 у поверхности в результате реакций с выделившимся по реакции (4.2) мышьяком (ПЭС2 и U-полоса) и топологической и стехиометрической неоднородностью поверхности GaAs (ПЭС3 и ПЭС4). Обработка в парах селена позволяет снизить плотность всех типов ПЭС,

наблюдаемых в наших экспериментах на реальной или специально разупорядоченной поверхности GaAs. Так как, твёрдофазная реакция ГВЗ смещает гетерограницу от поверхности в объём примерно на 2/3 толщины образующегося слоя Ga₂Se₃, а поверхность GaAs под слоем Ga₂Se₃ становится более гладкой на атомном уровне и не имеет нарушений стехиометрии [119,269].

Кроме того, следует отметить, что после обработки поверхности GaAs в парах селена в спектрах НСГУ уменьшается амплитуда пика EL8, обусловленного вакансиями мышьяка (рисунок 4.4.7). Данное уменьшение может быть связано как с релаксацией избыточного количества мышьяка и вакансий (рисунок 4.5.1), так и с процессом компенсации мелкими акцепторными дефектами типа Ga_{As}. Образование которых обусловлено растворением выделившегося сверхстехиометричного галлия в приповерхностной области GaAs в процессе ГВЗ. В пользу такого вывода также свидетельствуют результаты электрофизических измерений (рисунок 4.3.13) [247].

Для получения эпитаксиальных слоёв в современной полупроводниковой технологии материалов А^ШВ^V(в частности, арсенид галлия (GaAs)) требуются подложки с высококачественной поверхностью. Для выращивания полупроводниковых гетероструктур высокого качества методом МЛЭ или МОСГФЭ используют так называемые подложки «epiready» (готовые для эпитаксии). Поверхность таких подложек, например GaAs, является атомногладкой (шероховатость ~ 0,5 нм) и содержит только аморфный слой оксида мышьяка As₂O₃ толщиной до 1-2 нм, который мгновенно образуется на воздухе. Непосредственно перед проведением эпитаксии (методом МЛЭ или МОСГФЭ) в реакторе в условиях сверхвысокого вакуума или потоке водорода «epiready» подложки нагревают для удаления аморфного слоя оксида мышьяка As₂O₃, а затем выращивают необходимые слои полупроводников.

Однако готовые под эпитаксию «epiready» подложки из GaAs, запакованные в герметичный полиэтиленовый контейнер в инертной среде, гарантированно сохраняют требуемые качества в течение 3^х месяцев при комнатной температуре. По истечении этого срока качество выращиваемых на

205

таких подложках эпитаксиальных слоёв ухудшается из-за того, что происходит деградация топологии поверхности «epiready» подложек [93]. Как было показано в [272] при хранении «epiready» подложек GaAs в течение одного года наблюдаются изменения в спектре НСГУ, свидетельствующие о перераспределении ПЭС по энергии в температурном интервале от 200 К до 320 К, таким образом, что между EL3 и EL2 появляется, так называемая U – полоса (рисунок 4.5.3 сравнить с рисунком 4.4.4).



Рисунок 4.5.3 - НСГУ спектр структуры Au/n-GaAs с барьером Шоттки после года хранения при комнатной температуре. Режимы измерения: $V_{np} = +1$ B; $V_{obp} = -1$ B.

Основной причиной этого является медленно протекающая твёрдофазная реакция: $As_2O_3+2GaAs=Ga_2O_3+4As$, результатом которой является образование нелетучего аморфного оксида галлия Ga_2O_3 и As. Следствием этого и является изменение концентрациии точечных и протяжённых дефектов и соответствующих ПЭС на поверхности арсенида галлия. Понижение температуры хранения до -20 °C (253 K) замедляет скорость твёрдофазной реакции, что позволяет продлить срок хранения «epiready» подложек арсенида галлия [91].

Подобный появлению U-полосы необратимый температурный сдвиг максимума ПЭС вблизи EL3 в сторону более высоких значений, то есть в направлении EL2, наблюдается после воздействия импульсным магнитным полем (ИМП) на структуры Al/n-GaAs с барьером Шоттки [270] (рисунок 4.5.4). При этом энергия уровня ПЭС стала равна E_c - 0,65 эВ.



Рисунок 4.5.4 – Спектр НСГУ диодов Шоттки Al/n-GaAs после обработки ИМП: 1; 2; 3 - исходные спектры, измеренные до воздействия ИМП с интервалом в 5 дней; 4; 5; 6 – хранение 1, 3 и 7 суток после ИМП, соответственно. Спектры 7 и 8

измерены на образцах с предварительной обработкой пластин GaAs в парах селена до и через 3 суток после воздействия ИМП. Режимы измерения НСГУ: t₁/t₂

= 10 мс / 210 мс; V_{пр} = 2 B; t₀ = 10 мс; V_{обр} = -0,2 В для всех спектров.

Как следует из анализа полученных результатов, ИМП воздействует только на гетероструктуры, которые содержат высокую плотность ПЭС. Тогда как, спектры НСГУ диодов Шоттки, сформированных на подложках после кратковременного отжига в парах селена, не изменялись.

Таким образом, относительно слабые ИМП, энергетическое воздействие которых незаметно на тепловом фоне, могут инициировать реакции дефектов в приповерхностных слоях GaAs, которые приводят к изменению энергетического спектра ПЭС. В работе [271] предложена идея решёточного магнетизма,

индуцированного дефектами, допускающей возникновение спонтанных орбитальных токов в протяжённых областях решётки, деформированной дефектами. Наличие поверхности, как двумерного дефекта, деформирующего кристалл, является фактором, способствующим взаимодействию дефектов в приповерхностной области под воздействием ИМП. Поэтому спектр НСГУ гетероструктур с высокой плотностью ПЭС (следовательно, дефектов) изменяется под воздействием ИМП.

В работе [272] приведены результаты исследования реакций дефектов в объёме GaAs после воздействия гамма-излучения (рисунок 4.5.5).



Рисунок 4.5.5 - Спектр НСГУ диода Шоттки Al/n-GaAs: 1 – исходный; 2, 3 – после воздействия гамма-излучения дозой 10⁴ P и 5·10⁶ P, соответственно. Режим регистрации сигнала: t₁ = 0.01 с и t₂ = 0.2 с.

В результате воздействия гамма-излучения в спектрах НСГУ диодов Шоттки Al/n-GaAs наблюдается монотонное уменьшение амплитуды максимумов, соответствующих ГУ EL6 и EL2. Вероятно, воздействие даже незначительной радиации может приводить к генерации точечных дефектов. Тогда их взаимодействие с собственными вакансионными комплексами приводит к распаду этих комплексов, диффузии свободных вакансий или последующей релаксации. В итоге общий уровень дефектности кристалла снижается. Важным здесь является соотношение интенсивности генерации точечных дефектов и концентрации исходных дефектов кристалла, так как избыточная концентрация

вновь генерируемых радиационных дефектов приводит к повышению общей дефектности кристалла. Однако, полностью устранить ПЭС таким воздействием не представляется возможным, так как поверхностные дефекты образуют уровни с непрерывным энергетическим спектром и точное дозированное воздействие на отдельные дефекты с целью их аннигиляции маловероятно.

В работе [273] был предложен способ консервации поверхности подложек из арсенида галлия, позволяющий сохранять «epiready» свойства подложек на воздухе без использования инертной среды при комнатной температуре и затем использовать их для эпитаксиального выращивания качественных полупроводниковых гетеро- и наноструктур.

изобретения Для решения технической задачи предложен способ консервации поверхности подложек из арсенида галлия, включающий химикодинамическое полирование поверхности полупроводника В полирующем травителе, содержащем концентрированную серную кислоту, перекись водорода и воду в соотношении $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 5:1:1$, отмывку в деионизованной воде, стравливание слоя остаточного оксида в водном растворе концентрированной соляной кислоты H₂O:HCl = 10:1 до проявления гидрофобных свойств чистой поверхности подложки из арсенида галлия, отмывку её в деионизованной воде, сушку подложки в центрифуге, обработку её в парах селена, стравливание образовавшегося слоя селенида галлия в водном растворе концентрированной соляной кислоты H₂O:HCl = 10:1, отмывку в деионизованной воде, сушку в центрифуге, упаковку и хранение, новым является то, что после последней сушки подложку повторно обрабатывают в парах селена в камере квазизамкнутого объема с образованием эпитаксиального слоя селенида галлия (Ga₂Se₃) при температуре подложки - $T_n = (310 \div 350)$ °C, температуре стенок камеры - $T_c =$ (280÷300) °С, температуре селена - T_{Se} = (230÷250) °С в течение 3÷10 мин. и затем осуществляют упаковку без использования инертной среды.

После хранения в течение одного года законсервированных предложенным способом «epiready» подложек из GaAs на воздухе при комнатной температуре спектр НСГУ практически не изменился (рисунок 4.5.6).

Таким образом, полученные результаты свидетельствует о том, что в течение всего срока хранения на поверхности, законсервированной эпитаксиальным слоем Ga₂Se₃, «epiready» подложек из GaAs образование собственных оксидов и последующих твёрдофазных реакций, которые могли бы ухудшить электронные свойства поверхности, не протекает.



Рисунок 4.5.6 - НСГУ спектр структуры Au/Ga₂Se₃/GaAs(100), на сформированной предложенным способом и выдержанной в течение одного года на воздухе «epiready» подложке из GaAs. Режимы измерения: $V_{np} = +1$ B; $V_{oбp} =$

-1 B.

На основании проведённых исследований можно заключить, что высокие значения плотности ПЭС на реальной поверхности GaAs в гетероструктурах типа Au/GaAs обусловлены: 1) присутствием избыточного количества атомов мышьяка и разрушением центров EL2 вблизи поверхности в результате реакций с мышьяком (ПЭС1, ПЭС2 и U-полоса); 2) дефектами вакансионного типа, как результат топологической и стехиометрической неоднородности поверхности GaAs (ПЭС3 и ПЭС4). Обработка в парах селена позволяет контролируемо изменять состав дефектов в приповерхностной области GaAs, в результате чего и уменьшается плотность всех типов локализованных состояний, обнаруженных в экспериментах на поверхности GaAs. 5.1 Фотоэлектрические преобразователи и фотодетекторы на основе полупроводников А^{III}В^V

Широкий спектр фотоприёмников реализуется на основе диодных структур. Среди них фотодиоды на основе p-n-переходов, барьеров Шоттки и гетеропереходов. Токовая чувствительность фотодиодов в режиме короткого замыкания можно определить по формуле [274]:

$$S_i = \Delta I_{\kappa_3} / \Delta P$$
, [A/BT],

где ΔI_{κ_3} – плотность тока короткого замыкания (A/cм⁻²) из фото-BAX, ΔP – плотность мощности оптического излучения (Bт/см⁻²).

С другой стороны, если токовую чувствительность представить в виде:

$$S_i = \eta q \lambda / h c$$
,

где η – квантовая эффективность, q – заряд электрона, λ – длина волны оптического излучения, h – постоянная Планка, с – скорость света; то можно определить спектральную зависимость квантовой эффективности (η) фотоприёмника.

Наиболее эффективным, точки С зрения квантового выхода, лля регистрации оптического излучения является применение p-n-переходов или гетеропереходов с барьером Шоттки на основе прямозонных полупроводников (GaAs и InAs). Реальная спектральная чувствительность материалов от длины волны имеет сложный характер, а по краям имеет красную границу. Со стороны длинных волн спектр ограничен зависимостью квантового выхода η(λ) от длины волны, а в области коротких длин волн - зависимостью коэффициента межзонного α(λ) от длины волны. Коротковолновое излучение поглощения сильно поглощается в приповерхностной области гетероструктур и поэтому имеет высокое значение коэффициента поглощения α(λ). В связи с этим поверхностная безызлучательная рекомбинация, обусловленная дефектами. оборванными связями и соответствующими поверхностными электронными состояниями в запрещённой зоне, в значительной степени будет влиять на эффективность работы фотоприёмника. Длинные волны проникают и поглощаются вплоть до глубины равной или больше диффузионной длины и поэтому обладают максимальной эффективностью преобразования света.

Для исследования были изготовлены структуры с полупрозрачными контактами из золота, которые формировали термическим испарение в вакууме на холодные (293 К) подложки GaAs(100) п-типа проводимости марки АГЧ-25а (N_D 2·10¹⁶ см⁻³) через маску площадью 2,25·10⁻² см⁻². Для = проведения фотоэлектрических измерений методом фото-ВАХ на основе монохроматора спектрофотометра СФ-16 в качестве источника света применяли галогенную лампу накаливания мощностью 100 Вт. После прохождения света через оптическую систему спектрофотометра энергетическая освещённость диода Шоттки, помещённого в измерительную ячейку, составляла менее 1 Вт/м². Кроме того, в качестве источников света были использованы светодиоды, излучающие в различных диапазонах длин волн (860, 630, 590, 525, 470, 390 нм), и мощный светодиод (50 Вт) белого цвета (420-700) нм, плотность мощности излучения которого можно изменять вплоть до 0,1 Bт/см². Режимы питания цветных светодиодов были подобраны таким образом, что мощность излучения (энергетического светового потока) у них была одинаковая и равна 0,035 Вт, при этом энергетическая освещённость исследуемого диода Шоттки составляла около (2,0+0,1)·10⁻³ Вт/см². Калибровка светодиодов осуществлялась с помощью измерителя средней мощности и энергии лазерного излучения ИМО-2Н.

Полученная экспериментальная зависимость плотности фототока короткого замыкания структур Au/GaAs(100) и Au/Ga₂Se₃-GaAs(100) представлена на рисунке 5.1.1.



Рисунок 5.1.1 - Спектральная зависимость плотности фототока короткого замыкания (J_{κ_3}) структур Au/GaAs(100) (1) и Au/Ga₂Se₃-GaAs(100) (2).

Сравнивая спектральные зависимости плотности фототока J_{κ_3} (A/cм⁻²) структур Au/GaAs(100) и Au/Ga₂Se₃-GaAs(100), приведённые на рисунке 5.1.1, можно сделать вывод о том, что обработка в парах селена приводит как к увеличению значений плотности фототока во всём спектральном диапазоне, так и к смещению максимума фото-чувствительности в коротковолновую область. Вероятно, это связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации, так как именно коротковолновая часть спектра поглощается вблизи поверхности GaAs. Наблюдаемый эффект коррелирует с фактом уменьшения плотности ПЭС в структурах Au/Ga₂Se₃-GaAs(100) [110,112]. Экспериментальные максимальные значения токовой чувствительности и квантовой эффективности структур Au/GaAs(100) и Au/Ga₂Se₃-GaAs(100) при освещении светодиодом с длиной волны 525 нм и 470 нм, соответственно, представлены в таблице 5.1.1.

Тип	Тип	Токовая	Квантовую	Высота
подложки	структуры	чувствительность	эффективность	барьера ф _В ,
		(S _i), A/B _T	(η), %	эВ
АГЧ-25а	Au/GaAs(100)	0,14	33	0,84
АГЧ-25а	Au/Ga ₂ Se ₃ -	0,19	45	0,99
	GaAs(100)			

Таблица 5.1.1 - Токовая чувствительность, квантовая эффективность и высота барьера Шоттки структур Au/GaAs(100) и Au/Ga₂Se₃-GaAs(100).

Таким образом, обработка поверхности GaAs в парах селена увеличивает максимальную токовую чувствительность и квантовую эффективность структур с барьером Шоттки на 36 % по сравнению с необработанной поверхностью. Кроме того, гетероструктуры Au/Ga₂Se₃-GaAs(100) более чувствительности в коротковолновой области спектра.

Как показано в работе [275], поверхностная фото-ЭДС в GaAs и квантовая эффективность фотолюминесценции зависят от плотности ПЭС. Исследованиями фотолюминесценции при температуре 77 К гетероструктур Ga₂Se₃-GaAs(100) и поверхности GaAs(100) после ХДП показано, что амплитуда основного пика фотолюминесценции увеличивается в 1,5-2 раза после обработки GaAs в парах селена по сравнению с исходной после ХДП (рисунок 5.1.2). Данный факт свидетельствует об уменьшении скорости безызлучательной рекомбинации носителей тока вследствие уменьшения плотности ПЭС на поверхности GaAs после обработки в парах селена. К аналогичным выводам пришли авторы работ [276,277], исследовавшие пассивированные селеном подложки GaAs комбинированными фотоотражательными фотолюминесцентными И измерениями.



Рисунок 5.1.2 - Спектры фотолюминесценции при температуре 77 К для поверхности GaAs(100) после обработки в парах селена (1) и для исходной поверхности GaAs после ХДП (2).

Несмотря на то, что уровень Ферми закреплён в InAs вблизи дна зоны проводимости, безызлучательная рекомбинация, связанная с дефектами и соответствующими электронными состояниями, может влиять на оптические свойства поверхности. Действительно, в гетероструктурах In₂Se₃-InAs(111), полученных обработкой InAs(111) при температуре 533 К в течение 5 минут, наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции по сравнению с исходной поверхностью после ХДП (рисунок 5.1.3). Также как и в случае с GaAs ПЭС очевидно, связано с уменьшением плотности И частичным ЭТО, откреплением уровня Ферми.



Рисунок 5.1.3 - Спектры фотолюминесценции при температуре 77 К для поверхности InAs(111) после обработки в парах селена (2) и для исходной поверхности InAs после ХДП (1).

Хорошо известно, что для реализации высокоэффективных СЭ применяют гетероструктуры А^ШВ^V/GaAs из-за большого коэффициента поглощения GaAs и соответствующей ширины запрещенной зоны в 1,4 эВ [278]. Такие СЭ могут быть использованы в условиях концентрированного излечения высокой интенсивности, высокой температуры и высокого уровня радиации и поэтому, как правило, космических спутниках. Из-за большого коэффициента используется на поглощения оптимальная толщина активного слоя А^ШВ^V в структуре СЭ должна соответствовать спектру солнечного излучения. Использование тонких слоёв в структуре СЭ приведёт к более высокой производительности и экономии ПЭС материалов. Однако, высокая плотность оказывает влияние на эффективность и СЭ, несмотря на то, что поглощение и генерация избыточных носителей в основном происходит в объёме полупроводникового слоя.
Положительное влияние халькогенидной обработки на фотоэлектрические параметры структур Au-GaAs с барьером Шоттки отмечается в [279] или в [280] для многокаскадных СЭ на основе А^ШВ^V. Несмотря на то, что фотоприёмники обладают чувствительностью в узком диапазоне длин волн, а СЭ – в широком, процессы безызлучательной рекомбинации на поверхности этих устройств будут влиять на их эффективность.

Таким образом, упорядоченная кристаллическая структура и согласование параметров решёток на границе раздела в гетероструктурах $A^{III}_2B^{VI}_3$ - $A^{III}B^V$ приводит к уменьшению плотности дислокаций несоответствия, точечных дефектов, ПЭС и соответствующему откреплению уровня Ферми в запрещённой зоне полупроводников $A^{III}B^V$, что, в конечном счёте, увеличивает интенсивность фотолюминесценции и внешнюю квантовую эффективность.

5.2 Фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктур Ме/А₂^{III}В₃^{VI}/А^{III}В^V с барьером Шоттки

В работе использовались подложки GaAs электронного типа проводимости марки АГЧ-1(100) ($N_D = 4*10^{15} \text{ см}^{-3}$), АГЧ-25a(100) ($N_D = 2*10^{16} \text{ см}^{-3}$), АГЧТ-1(100) ($N_D = 5*10^{17} \text{ см}^{-3}$) толщиной (390 ± 5) мкм. Исследования фотоэлектрических параметров гетероструктур Au/Ga₂Se₃-GaAs(100) и Au/GaAs(100) с полупрозрачными электродами из золота проводились методами фото-ЭДС и фото-ВАХ [281-283]. Световая ВАХ диода с барьером Шоттки будет описываться стандартным уравнением [284]:

$$J = J_{S}(e^{qV/kT} - 1) - J_{\kappa_{3}}$$
 5.2.1,

где J_S - плотность темнового тока (или тока насыщения), J_{к3} – плотность фототока (или тока короткого замыкания).

Для проведения фотоэлектрических измерений методом фото-ЭДС на основе монохроматора МУМ-2 в диапазоне длин волн (350-1200) нм в качестве источника света применяли галогенную лампу накаливания мощностью 100 Вт. света После прохождения через оптическую систему монохроматора энергетическая освещённость диода Шоттки, помещённого в измерительную ячейку, составляла менее 1 Вт/м². Ввиду столь малой освещённости, а также за счёт отражения от золотого контакта напряжение холостого хода необходимо было усиливать. Эта задача решалась с помощью усилителя электрометрического типа Э-1, поэтому амплитуда сигнала на графиках спектральной зависимости напряжения приведена В условных единицах. Для исследования электрофизических параметров (ф_В – высота барьера Шоттки (эВ), n - $Au/Ga_2Se_3/GaAs(100)$ коэффициент неидеальности) гетероструктур И Au/GaAs(100) на положки напыляли контакты из золота площадью 2,5·10⁻³ см⁻². Результаты измерений представлены в таблице 5.2.1.

Тип подложки	Вид структуры	Высота барьера	Коэффициент
		φ _в , эВ	неидеальности, n
АГЧ-1	Au/GaAs(100)	0,89	1,70
$(N_D = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3})$			
АГЧ-25а	Au/GaAs(100)	0,84	1,26
$(N_D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3})$			
АГЧТ-1	Au/GaAs(100)	0,74	1,40
$(N_D = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3})$			

Таблица 5.2.1 - Электрофизические параметры барьера Шоттки в структурах Au/GaAs(100).

Из таблицы 5.2.1 видно, что уровень легирования подложки влияет на высоту барьера Шоттки и, следовательно, на величину напряжения холостого хода в структурах Au/GaAs(100), как следует из формул:

$$V_{xx} = kT/q \ln(J_{\kappa_3} / J_S + 1), \qquad (5.2.2)$$

где k — константа Больцмана, T — температура, J_{κ_3} — плотность тока короткого замыкания, J_S — плотность темнового тока барьера Шоттки, который определяется по формуле:

$$J_{\rm S} = A^* \cdot T^2 \exp(-q\phi_{\rm Bn}/kT),$$
 (5.2.3)

где J_S – плотность тока насыщения, A* - постоянная Ричардсона (8,16 А·см⁻²·К⁻² для n-GaA), n – фактор неидеальности, ϕ_{Bn} – высота барьера Шоттки, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура.

На рисунке 5.2.1 приведены световые ВАХ диодов Шоттки Au/GaAs(100), сформированных на подложках GaAs, различающихся уровнем легирования, при освещении светодиодом с длиной волны 525 нм.



Рисунок 5.2.1 - Световые ВАХ диодов Шоттки Au/GaAs(100), сформированных на подложках, различающихся уровнем легирования.

Из анализа световых ВАХ видно, что плотность тока короткого замыкания (J_{к3}) практически не зависит от уровня легирования подложки, а напряжение холостого хода увеличивается с уменьшением уровня легирования. Изменение напряжения холостого хода для подложек с разным уровнем легирования коррелирует с высотой барьера Шоттки. При этом высота барьера Шоттки во всех исследованных структурах соответствует значениям для случая закрепления уровня Ферми вблизи середины запрещённой зоны вследствие высокой плотности ПЭС. Увеличение напряжения холостого хода является существенным фактором увеличения КПД СЭ в соответствие с формулой [284]:

$$\eta = V_{xx} J_{\kappa_3} FF / P_{nag},$$
 (5.2.4)

где V_{xx} - напряжение холостого хода (В), J_{κ_3} – плотность тока короткого замыкания (А/м²), FF - фактор заполнения ВАХ и $P_{пад}$ – плотность мощности падающего излучения (Вт/м²).

Так как обработка поверхности подложек GaAs в парах селена приводит к увеличению высоты барьера Шоттки, приближая его к пределу Шоттки-Мотта (~1,1 эВ) для системы Au/GaAs за счёт снижения плотности ПЭС и открепления уровня Ферми вблизи поверхности, то это должно привести и к увеличению напряжения холостого хода и КПД СЭ в целом.

На рисунке 5.2.2 а можно наблюдать значительное увеличение фото-ЭДС для структур Au/Ga₂Se₃/GaAs по сравнению с Au/GaAs. В связи с увеличением высоты барьера Шоттки и соответствующим уменьшением обратного тока в исследуемых структурах.



Рисунок 5.2.2 - Спектральная зависимость напряжения холостого хода от энергии квантов падающего света диодов Шоттки Au/GaAs (сплошная линия) и Au/Ga₂Se₃/GaAs (пунктирная линия): (a) - в абсолютных единицах, (б) - в относительных единицах к максимальному значению.

Сравнивая спектральные зависимости напряжения холостого хода структур Au/GaAs и Au/Ga₂Se₃/GaAs, приведённые на рисунке 5.2.2 б, можно сделать вывод о том, что обработка в парах селена также расширяет спектральную фоточувствительность диодов Шоттки в УФ области, и в меньшей степени в ИК области. Уширение спектральной чувствительности В область высокоэнергетичных квантов объяснить уменьшением можно скорости поверхностной рекомбинации, так как именно коротковолновая часть спектра в основном поглощается вблизи поверхности GaAs. Кроме того, вероятным является поглощение квантов света и фотогенерация носителей тока в плёнке селенида галлия, которая имеет большую ширину запрещённой зоны, чем GaAs.

На рисунке 5.2.3 приведены световые ВАХ диодов Шоттки Au/GaAs(100) и Au/Ga₂Se₃-GaAs(100) (подложка АГЧ-25а, $N_D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³), измеренные при освещении светодиодом с длиной волны 525 нм.



Рисунок 5.2.3 - Световые ВАХ диодов Шоттки Au/GaAs(100) (1) и Au/Ga₂Se₃/GaAs(100) (2) (подложка АГЧ-25а, $N_D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Из анализа световых ВАХ структур Au/GaAs(100 и Au/Ga₂Se₃/GaAs(100) следует, что обработка поверхности GaAs в парах селена приводит к увеличению как тока короткого замыкания, так и напряжения холостого хода. В работе [265] было показано, что после обработки GaAs в парах селена не только уменьшается плотность ПЭС, но и изменяется состав и структура собственных объёмных дефектов вблизи поверхности. Увеличение тока короткого замыкания может быть связано и с уменьшение плотности ПЭС и с изменением состава и структуры дефектов вблизи поверхности, следовательно, с уменьшением скорости поверхности рекомбинационных процессов на различных дефектах. А

увеличение напряжения холостого хода определяется увеличением высоты барьера Шоттки и ,следовательно, уменьшением обратного тока.

Таким образом, управление электронными свойствами поверхности полупроводника в структурах с барьером Шоттки позволяет улучшить фотоэлектрические характеристики таких структур.

На рисунке 5.2.4 приведены зависимости плотности нагрузочной мощности (P, Bт/см⁻²) от напряжения для диодов Шоттки Au/Ga₂Se₃/GaAs(100) и Au/GaAs(100) (АГЧ-25а, $N_D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³) при освещении светодиодом с длиной волны 525 нм.



Рисунок 5.2.4 - Зависимости плотности нагрузочной мощности (P, Bт/см⁻²) от напряжения диодов Шоттки Au/GaAs(100) (1) и Au/Ga₂Se₃/GaAs(100) (2).

Из полученной зависимости нагрузочной мощности и световой ВАХ (рисунок 5.2.3) рассчитывается фактор заполнения (FF) ВАХ по формуле:

$$FF = V_{\text{makc}} J_{\text{makc}} / V_{\text{xx}} J_{\text{k3}}, \qquad (5.2.5)$$

где V_{макс} – значение напряжения холостого хода, соответствующее максимуму нагрузочной мощности, J_{макс} – значение тока короткого замыкания, соответствующее максимуму нагрузочной мощности.

BAX Близкие значения фактора заполнения свидетельствуют 0 незначительном отличии последовательного и шунтирующего сопротивления исследованных диодов Шоттки. Однако, значительное (практически в два раза) возрастание максимального значения плотности нагрузочной мошности свидетельствуют об увеличении общей эффективности преобразования света в диодах Шоттки на GaAs в связи с предварительной обработкой в парах селена.

В таблице 5.2.2 приведены значения плотности тока короткого замыкания (J_{κ_3}) , напряжения холостого хода (U_{xx}) , плотности максимальной нагрузочной мощности (P) и фактора заполнения BAX (FF) для диодов Шоттки Au/GaAs(100) и Au/Ga₂Se₃/GaAs(100) при освещении светодиодом с длиной волны 525 нм и энергетической освещённостью 2·10⁻³ Bt/cm².

Таблица 5.2.2 - Значения плотности тока короткого замыкания (J_{κ_3}), напряжения холостого хода (U_{xx}), плотности максимальной нагрузочной мощности (P) и фактора заполнения ВАХ (FF) диодов Шоттки Au/GaAs(100) и Au/Ga₂Se₃/GaAs(100).

Тип подложки	Вид структуры	J_{K3} , A/cm ⁻²	U _{xx} , B	Р, Вт/см ⁻²	FF,%
АГЧ-25а	Au/GaAs(100)	2,75·10 ⁻⁴	0,46	0,82.10-4	69
АГЧ-25а	$Au/Ga_2Se_3/GaAs(100)$	3,75.10-4	0,59	1,51.10-4	70

Солнечные элементы на основе GaAs могут эффективно работать как при естественном солнечном освещении, так и при значительном концентрировании светового потока, поэтому важным с этой точки зрения является исследование зависимости фотоэлектрических параметров диодов Шоттки от интенсивности светового потока. Для этого в нашем случае использовали мощный (50 Вт) светодиод белого цвета с диапазоном длин волн от 420 нм до 700 нм, на который приходится приблизительно до 45 % всей энергии солнечного излучения. На рисунке 5.2.5 приведена зависимость фототока от энергетической освещённости диода Шоттки Au/Ga₂Se₃-GaAs(100), которая показывает линейный рост тока с увеличением плотности мощности светового потока. Максимальное значение

плотности мощности излучения (800 Вт/м²) исследуемых структур с барьером Шоттки приблизительно соответствует значению энергетической освещённости солнечным светом поверхности Земли при условии AM 1,5.





Таким образом, обработка поверхности GaAs в парах селена приводит к уменьшению плотности ПЭС и скорости поверхностной рекомбинации, что позволяет увеличить плотность тока короткого замыкания, напряжение холостого хода и в целом эффективность фотопреобразования света в диоде Шоттки Au/Ga₂Se₃/GaAs(100) в 1,5 раза.

5.3 Многопереходные фотоэлектрические преобразователи: новые возможности и перспективы

С созданием технологии МЛЭ и ГФЭМОС были разработаны СЭ на основе гетероструктур полупроводников $A^{III}B^V$, таких как GaAs, AlGaAs и GaInP [278]. Основное их преимущество перед кремниевыми СЭ в случае космического применения – высокая эффективность и стойкость к космическому излучению. Возможная максимальная эффективность единичного солнечного элемента согласно теоретическому пределу Шокли - Квайссера составляет 31 % [285]. Основной проблемой здесь является несоответствие между длиной волны проникающего в фотопреобразователь фотона и шириной запрещённой зоны полупроводника. Эффективное решение – создание многопереходных солнечных элементов (МСЭ), например GaInP(1.87эВ)/GaInAs(1.2эВ)/Ge(0.78эВ) [286]. Такие устройства состоят из каскада согласованных по параметру кристаллической решётки фотопреобразователей на основе материалов с разной шириной запрещённой зоны и позволяют наиболее эффективно охватить весь спектр солнечного излучения. Однако, проблема рассогласования параметров решёток на границах раздела В подобных гетероструктурах является ограничением коэффициента полезного действия СЭ. Наличие механических напряжений в гетероструктурах приводит к образованию дислокаций и точечных дефектов, которые являются причиной возникновения электронных состояний. В результате чего увеличивается вероятность деградации СЭ и уменьшается эффективность фотопреобразования.

Одним из перспективных подходов к увеличению эффективности каскадных СЭ является включение метаморфного буферного слоя с переменным составом типа AlGaInAs. В настоящее время высокий показатель эффективности (более 40 %) получен на основе МСЭ с использованием метаморфных слоёв для концентрированного солнечного излучения [287]. При этом метаморфный слой представляет собой многослойный «пирог», состоящий из меняющихся по составу слоёв, каждый из которых имеет толщину несколько сотен нанометров.

Причём он не участвует в активном преобразовании солнечного излучения, а служит только для согласования каскадов СЭ. И может обладать большим последовательным сопротивлением, которое приведёт к снижению коэффициента полезного действия солнечного элемента.

В работах [288-290] авторы исследовали фотоэлектрические характеристики халькогенидов типа А^ШВ^{VI} и А₂^ШВ₃^{VI} в качестве перспективных материалов для СЭ и фотодетекторов. В частности, в работе [286] сделан вывод о возможности применения экологически безопасных безкадмиевых тонкоплёночных $Cu(In,Ga)Se_2/In_2S_3$ гетероструктур высокоэффективных В качестве фотопреобразователей солнечного излучения. В работе [289] авторы исследовали структуры с барьером Шоттки Al/n-In₂Se₃ и обнаружили фотовольтаический и выпрямляющий эффект. Кроме этого определён характер межзонных переходов и определена ширина запрещённой зоны In₂Se₃ при T=300 К, которая составляет величину порядка 1,8-1,9 эВ. Кроме того, методом вольт-фарадных характеристик исследованы механизмы токопереноса и фоточувствительность гетероконтакта п-In₂Se₃/n-InSe и показано, что относительная квантовая эффективность зависит от толщины слоя In₂Se₃ и геометрии освещения [290]. Но для построения зонной диаграммы авторы приняли значение ширины запрещённой зоны для In₂Se₃ nтипа проводимости со структурой гексагональной α-фазы (E_g = 1,42 эВ при комнатной температуре), что не совпадает с выводами авторов работы [289]. В связи с этим вопрос о диапазоне спектральной чувствительности остаётся открытым. Кроме того, в [291] авторы, в качестве альтернативы классической MIS-структуре на основе Si для применения в качестве СЭ, предлагают MS'Sструктуру типа Al-Ga₂Se₃-nSi, в связи с большой шириной запрещённой зоны (~1,9 эВ), хорошим согласованием параметров кристаллических решёток [292] и низкой плотностью ПЭС на границе раздела [293]. Поэтому применение $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$ туннельно-прозрачных псевдоморфных слоёв для согласования параметров решёток в каскадных СЭ позволит избежать негативных последствий применения протяжённого метаморфного переходного слоя. В то время как иные метаморфные слои толщиной несколько сотен нанометров неизбежно содержат электрически активные дефекты, то соединение со стехиометрическими вакансиями А^{III}₂В^{VI}₃ не содержит электрически активных дефектов и является устойчивым к радиационному воздействию. Уменьшить механические напряжения на гетерограницах полупроводников типа A^ШB^V возможно путём формирования псевдоморфных наноразмерных слоёв соединений A^{III}2B^{VI}3 методом ГВЗ. Псевдоморфизм полученных наноразмерных слоёв халькогенидов проявляется в том, что параметр решётки соединения A^{III}₂B^{VI}₃, что обеспечивает хорошее согласование кристаллических решёток на границе раздела, отсутствию дислокаций несоответствия, низкой плотности электрически активных дефектов и соответствующему откреплению уровня Ферми в полупроводниках $A^{III}B^V$ [110,112]. Кроме того, наноразмерные слои халькогенидов на поверхности GaAs улучшают микроструктуру последующих нанесённых слоёв GaAs [161]. Данные условия являются необходимыми для повышения эффективности фотопреобразователей. Кроме того, такие слои являются устойчивыми к воздействию атмосферы и поэтому их можно использовать в качестве защитных пассивирующих покрытий (широкозонных окон) полупроводников А^ШВ^V [273].

Несмотря на достаточно бурное развитие солнечной энергетики, удельная стоимость электроэнергии, получаемой такими способами остаётся по-прежнему одной из самых высоких. В связи с этим не прекращаются поиски оптимальных структур для фотопреобразователей с точки зрения цена-эффективность. Не смотря на то, что наибольшей эффективностью (около 40-45 %) обладают МСЭ на основе полупроводников $A^{III}B^V$ на подложках из Ge для, достаточно простая технология формирования кремниевых СЭ, оптимизированная на сегодняшний лень в течение десятилетий, делает ИХ основными производства ДЛЯ электроэнергии в наземных условиях АМ1,5. Следовательно, разработка недорогих и высокоэффективных МСЭ именно на кремниевых подложках является перспективной и актуальной на сегодняшний день.

Из уравнения (5.2.4) ($\eta = V_{xx} I_{\kappa_3} FF/P_{nag}$) оценки эффективности СЭ следует, что основными четырьмя параметрами эффективности являются: 1) напряжение холостого хода (V_{xx}), 2) ток короткого замыкания (I_{κ_3}), 3) фактор заполнения (FF) и 4) падающая световая мощность (Рпал). Падающую мощность солнечного излучения будем считать величиной постоянной и независящей от нас, а ток короткого замыкания будем считать параметром, в основном зависящим от (ширина материала полупроводника запрещённой 30НЫ. коэффициент поглощения, диффузионная длина носителей заряда, уровень легирования) и оптимизируется толщиной выбранных полупроводниковых слоёв. В связи с этим, основными варьируемыми параметрами, которые определяют эффективность МСЭ будем считать V_{xx} и FF, кроме того, FF также является зависимым от V_{xx} , что следует также учитывать. Увеличение значения V_{xx} обеспечивают ещё более высокий FF из-за смещения световой ВАХ вдоль оси напряжения. Так как V_{xx} и FF в формуле (5.2.4) умножаются один на другой, то увеличение обеих даёт ещё большее увеличение эффективности МСЭ.

На рисунке 5.3.1 показаны спектры солнечного излучения [294] и области эффективного поглощения света полупроводниками GaP, GaAs и Si в соответствии со значениями ширины запрещённой зоны (2,26 эВ, 1,43 эВ и 1,12 эВ). Как видно из рисунка, практически большая часть спектра солнечного излучения вплоть до края поглощения кремнием может быть преобразована в электричество.



Рисунок 5.3.1 – Спектры солнечного излучения (а.ч.т. – абсолютно черного тела при T = 5523 K; AM 0 – в космосе без атмосферы; AM 1,5 – на поверхности Земли в наших широтах) и границы областей поглощения полупроводников GaP, GaAs и Si в зависимости от ширины запрещённой зоны .

С точки зрения ширины запрещённой зоны и спектра поглощения полупроводники $A^{III}B^V$ являются наиболее перспективными, так как дают высокие значения V_{xx} , среднее значение составляет (Eg-0,4 эB)/q, где Eg – ширина запрещённой зоны, q – заряд электрона. А высокие значения V_{xx} из-за сдвига BAX вдоль оси напряжения обеспечивают высокие значения FF. Таким образом, использование тонких слоёв полупроводников $A^{III}B^V$ в качестве верхних субэлементов позволяет удовлетворить обеим условиям (высокие значения и V_{xx} и FF) для повышения эффективности МСЭ на основе кремния.

С точки зрения возможности эпитаксиального выращивания тонких слоёв полупроводников $A^{III}B^V$ на кремниевой подложке должны быть приняты во внимание две основные характеристики материала: 1) незначительное несоответствие параметров решётки с кремнием и 2) оптимальное значение

запрещенной зоны для дальнейшего увеличения эффективности МСЭ. Для удовлетворения первому условию лучшим кандидатом из $A^{III}B^V$ полупроводников является GaP, который имеет параметр решётки 5,4505 Å, что всего на 0,36 % отличается от Si - 5,431 Å. Вторым кандидатом является GaAs, с постоянной решётки 5,6534 Å, что на 4 % отличается от кремния. Для удовлетворения второму условия компьютерный анализ в работе [295] для двухкаскадных СЭ в наземных условиях АМ1,5 показал, что полупроводник верхнего перехода должен иметь запрещенную зону 1,75 - 1,80 эВ. Поэтому самыми привлекательными системами являются GaAs-AlAs или GaAs-GaP. Следовательно, разработка недорогой технологии для формирования высококачественных слоёв из таких полупроводников на кремниевых подложках остаётся актуальной задачей. Использование свойств широкозонных полупроводников $A_2^{III}B_3^{VI}$ в качестве метаморфных (буферных) слоёв для согласования параметров решёток на границе раздела кремний - $\mathbf{A}^{III}\mathbf{B}^V$ может быть перспективным. Так как параметр кристаллической решётки Ga₂Se₃ равен 5,420 Å, что всего на 0,2 % отличается от кремния и на 0,6 % от фосфида галлия. Кроме того, в системе GaAs - Ga₂Se₃ существует непрерывный ряд твёрдых растворов, что также может оказать положительное влияние. С этой точки зрения возможная структура МСЭ имеет вид, представленный на рисунке 5.3.2.



Рисунок 5.3.2 – Структура МСЭ на основе кремния с буферным слоем из Ga₂Se₃.

Более перспективным верхним субэлементом, как следует из проведённого анализа в работе [295], вместо GaAs или GaP может быть использован твёрдый раствор GaAs_xP_{1-x}. Варьирование концентрации As-P позволит оптимизировать ширину запрещённой зоны и параметр кристаллической решётки. Однако использование тройных соединений значительно усложняет и удорожает технологию формирования МСЭ. Именно высокая стоимость технологии производства монолитных МСЭ сдерживает их массовое использование, несмотря рекордную (до 45 %) эффективность.

Тонкие слои халькогенидов металлов A^{III} также могут быть использованы в качестве пассивирующих слоёв поверхность полупроводников $A^{III}B^V$ (рисунок 5.3.3). Присутствие таких слоёв приводит к уменьшению плотности ПЭС и скорости поверхностной рекомбинации носителей тока [110,112,244], а уменьшение скорости поверхностной рекомбинации положительно влияет и на спектральную чувствительность МСЭ, и на возрастание эффективности за счёт увеличения и напряжения холостого хода V_{xx} и тока кроткого замыкания I_{x3} на световых ВАХ (рисунок 5.2.3).



Рисунок 5.3.3 – Структура МСЭ на основе кремния с буферным слоем на основе Ga₂Se₃ и верхним пассивирующим слоем Ga₂Se₃.

Электронно-микроскопическими исследованиями в ПЭМ гетероструктур Ga₂Se₃-Si(111) и Ga₂Se₃-GaAs(111) (рисунок 3.3.1.2) показано, при формировании

тонких слоёв Ga₂Se₃ на подложках из Si и GaAs образуется один и тот же тип сверхструктур ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰, обусловленный упорядочением стехиометрических вакансий галлия в тонком слое Ga₂Se₃ (рисунок 5.3.4).



Рисунок 5.3.4 – Микродифракция на гетероструктурах Ga₂Se₃–Si(111) (a) и Ga₂Se₃-GaAs(111) (б).

Наблюдаемое упорядочение в слое Ga₂Se₃(111) является положительным фактором, который может повлиять на структурное совершенство границы раздела в многослойной гетероструктуре GaAs – (Ga₂Se₃) – Si(111). Аналогичный ориентационный эффект обнаружен при формировании многослойной гетероструктуры GaAs-(Ga₂Se₃)-GaAs(100) (раздел 3.5) [161]. Существование непрерывного ряда твёрдых растворов в системе Ga₂Se₃-GaAs является дополнительным положительным фактором, способствующим эпитаксиальному характеру роста при последовательном формировании тонких слоёв Ga₂Se₃, GaAs_xSe_{1-x} и GaAs. Однако, в гетероструктурах Ga₂Se₃ – Si(100) из-за реконструкции кремния на границе раздела может наблюдаться увеличение плотности ПЭС [296].

Таким образом, совместное использование наногетероструктур Ga₂Se₃-GaAs(111) и гетероструктур Ga₂Se₃-Si(111) открывает возможности для формирования новых гетероструктурных МСЭ на основе кремния. Для

формирования гетероструктур Ga₂Se₃– Si с низкой плотностью ПЭС [293] может быть использован метод термического напыления из независимых источников в реакторе квазизамкнутого типа с горячими стенками [292]. Для формирования верхнего субэлемента СЭ на основе GaAs также может быть использован метод термического напыления из независимых источников в реакторе квазизамкнутого типа с горячими стенками [297,298]. А верхний пассивирующий слой (широкозонное окно) достаточно просто формируется методом ГВЗ в процессе термического отжига полупроводников $A^{III}B^V$ в парах селена [269].

Для оценки эффективности использования слоёв полупроводников $A^{III}B^V$, в частности GaAs, в технологии кремниевых СЭ следует провести поэтапные теоретические расчёты и исследования в рамках модели идеального СЭ на основе p-n-перехода [299]. Для построения теоретической световой ВАХ СЭ необходимо рассчитать общую плотность фототока короткого замыкания (J_{к3}), который представляет собой сумму фототока эммитера (J_{к3(3)}) и базы (J_{к3(6)}) p-n-перехода:

$$J_{\kappa_3} = J_{\kappa_3(\mathfrak{I})} + J_{\kappa_3(\mathfrak{I})}$$
(5.3.1).

С учётом известной интегральной плотности мощности падающего солнечного излучения [294] (рисунок 5.3.1) на поверхность земли (условия AM 1,5) и известных данных о полной спектральной зависимости коэффициента поглощения для Si и GaAs [300] (рисунок 5.3.5) можно рассчитать плотность скорости генерации электрон-дырочных пар для каждого субэлемента СЭ:

 $G(\lambda) = q \int N(\lambda) \cdot (1 - \exp[-\alpha(\lambda) \cdot d]) \cdot d\lambda, \qquad (5.3.2)$

где q – заряд электрона (Кл), N(λ)- спектральная зависимость плотности потока фотонов солнечного излучения (с⁻¹·м⁻²·нм⁻¹), $\alpha(\lambda)$ – спектральная зависимость коэффициента поглощения полупроводника (м⁻¹), d – толщина слоя (м).



Рисунок 5.3.5 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения GaAs (1) и Si (2).

Диапазон длин волн для расчёта G(λ) изменялся от 300 до 1200 нм, который слева ограничен незначительной долей УФ излучения меньших значений, а справа – шириной запрещённой зоны кремния.

Тогда соответствующие зависимости плотности фототока эммитера $(J_{\kappa_3(\mathfrak{s})})$ и базы $(J_{\kappa_3(\mathfrak{s})})$ от толщины определяем из уравнений:

$$J_{\kappa_{3}(3)}(d_{3}) = (\exp[-d_{3}/2L_{p}]) q \int N(\lambda) \cdot (1 - \exp[-\alpha(\lambda)d_{3}]) d\lambda, \qquad (5.3.3),$$

 $J_{\kappa_3(6)}(d_6) = (\exp[-(d_6 + d_9)/2L_n]) \cdot (q \int N(\lambda) \cdot (1 - \exp[-\alpha(\lambda)d_6]) d\lambda) - J_{\kappa_3(9)}), \quad (5.3.4),$

где λ – длина световой волны (м), q – заряд электрона (Кл), d_э и d_б -толщина эммитера или базы (м), соответственно, L_{p/n} – диффузионная длина неосновных носителей тока в эммитере или базе (м), соответственно.

Напряжения холостого хода (V_{xx}) рассчитывают по формуле (5.2.2), а плотность темнового тока насыщения (J_0) с учётом свойств материалов и параметров p-n-переходов, которые приведены в таблице 5.3.1, из уравнения:

$$J_0 = q(D_n n_i^2 / L_n N_A + D_p n_i^2 / L_p N_D), \qquad (5.3.5)$$

где q – заряд электрона (Кл), $D_{n/p}$ – коффициент диффузии электронов или дырок (м² c⁻¹), соответственно, n_i – собственная концентрация электронов (м⁻³), $L_{p/n}$ –

диффузионная длина неосновных носителей тока в эммитере или базе (м), соответственно, N_{A/D} – концентрация акцепторных или донорных примесей в базе или эммитере, соответственно.

Таблица 5.3.1 - Основные электрофизические свойства и параметры p-n-перехода на GaAs и Si.

Параметр	Р область	Р область	Параметр	N-область	N-область
	GaAs	Si		GaAs	Si
L _n м	10-5	30,3·10 ⁻⁵	L _p	$4 \cdot 10^{-5}$	4,3·10 ⁻⁵
n _i м ⁻³	$2.1 \cdot 10^{12}$	$1,5.10^{16}$	n _i м ⁻³	$2.1 \cdot 10^{12}$	$1,5.10^{16}$
$D_n M^2/c$	0,02	38,6.10-4	D _p	10 ⁻³	$12,2.10^{-4}$
$N_A(M^{-3})$	10^{23}	10 ²³	$N_{\rm D}({\rm M}^{-3})$	10^{24}	10^{24}
Толщина базы (р), м	2.10-6	10 ⁻⁴	Толщина эммитера (n), м	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶

Завершающим этапом является расчёт и построение теоретической световой ВАХ из уравнения 5.2.1 (J(V) = $J_0(e^{qV/kT} - 1) - J_{\kappa_3}$) и зависимости мощности от напряжения, которые приведены на рисунках 5.3.6 и 5.3.7 для p-n-перехода из GaAs и p-n-перехода из Si, соответственно.



Рисунок 5.3.6 - Теоретическая световая ВАХ (1) и зависимость мощности от напряжения (2) СЭ на основе p-n-перехода из GaAs.



Рисунок 5.3.7 - Теоретическая световая ВАХ (1) и зависимость мощности от напряжения (2) СЭ на основе p-n-перехода из Si.

Затем из теоретических световых ВАХ субэлементов МСЭ можно определить КПД (η) по формуле (5.2.4) и фактор заполнения (FF) ВАХ по формуле (5.2.5). В начале были рассчитаны фотоэлектрические характеристики однопереходных СЭ на основе стандартного p-n-перехода: 1) на GaAs, который будет использован в качестве верхнего субэлемента в МСЭ; 2) на Si, который будет использован в качестве нижнего субэлемента МСЭ. Полученные из ВАХ фотоэлектрические параметры СЭ приведены в таблице 5.3.2.

Таблица 5.3.2 - Фотоэлектрические параметры СЭ на p-n-Si и p-n-GaAs.

Тип СЭ	$J_0, A/m^2$	J_{K3} , A/M^2	V _{xx} , B	FF	КПД, %
p-n-Si	5,3·10 ⁻⁹	317,4	0,64	0,83	16,9
p-n-GaAs	2,8.10-15	268,5	1,01	0,89	24,2

В соответствии с собственными свойствами материалов электрофизические параметры СЭ на GaAs показывает лучшую эффективность по сравнению с СЭ на Si.

Далее следует проследить влияние верхнего субэлемента на основе GaAs на улучшение общей эффективности МСЭ. Первым шагом, и на наш взгляд самым

простым с технологической точки зрения, для анализа возможного применения эпитаксиальных слоёв Ga_2Se_3 для повышения эффективности СЭ на основе кремния был проведён анализ гетероструктуры n-GaAs/p-Si. Использование эпитаксиальных слоёв Ga_2Se_3 в качестве буферных может обеспечить получение высококачественных эпитаксиальных слоёв n-GaAs на подложках p-Si. В результате проведённых расчётов по предложенной схеме из уравнений 5.2.1-5.2.5 и 5.3.1 – 5.3.5 с учётом основных электрофизических свойств и параметров областей n-GaAs (эммитер) и p-Si (база) были получены следующие фотоэлектрические параметры гетероструктуры n-GaAs/p-Si (таблица 5.3.3).

Таблица 5.3.3 - Фотоэлектрические параметры гетероструктуры n-GaAs/p-Si.

$J_0, A/m^2$	$J_{\kappa 3}, A/m^2$	V _{xx} , B	FF	кпд, %
4,3.10-9	270,2	0,64	0,83	14,4

Основные электрофизические свойства и параметры эммитера n-GaAs и базы p-Si, которые были использованы при проведении расчётов, приведены в таблице 5.3.4.

Таблица 5.3.4 - Основные электрофизические свойства и параметры эммитера n-GaAs и базы p-Si.

Параметр	Р-область Si	Параметр	N-область GaAs
L _n м	30,3.10-5	L _p	$4 \cdot 10^{-5}$
n _i м ⁻³	$1,5.10^{16}$	n _i м ⁻³	$2,1\cdot 10^{12}$
$D_n M^2/c$	38,6.10-4	D _p	10 ⁻³
$N_A(M^{-3})$	10 ²³	$N_D(M^{-3})$	10^{24}
Толщина базы (р),		Толщина	
М	$2 \cdot 10^{-5}$	эммитера (n), м	10 ⁻⁶

К сожалению, полученные значения КПД 14,4 % свидетельствуют о том, что напыление эпитаксиальных слоёв n-GaAs и формирование такой

гетероструктуры не приводит к увеличению КПД по сравнению с традиционным СЭ на основе p-n-Si.

Вторым шагом анализа эффективности использования эпитаксиальных слоёв GaAs на кремнии был проведённый расчёт параметров МСЭ на основе последовательно расположенных p-n-переходов p-n-GaAs / p-n-Si (Таблица 5.3.5). После формирования верхнего субэлемента p-n-GaAs наблюдается уменьшение кпд p-n-Si с 16,9 % до 2,4 % связанное с тем, что практически весь поток солнечного света поглощается и генерирует электрон-дырочные пары в p-n-GaAs. Тогда общая эффективность МСЭ будет складываться из эффективности верхнего p-n-GaAs (24,2 %), рассчитанная ранее (таблица 5.3.2), и новой эффективности нижнего p-n-Si (2,4 %), что составляет 26,6 %. То есть общая эффективность МСЭ увеличилась в 1,6 раза или на 9,7 % в абсолютных значениях по сравнению с СЭ на основе p-n-Si (Таблица 5.3.5).

Таблица 5.3.5 - Сравнительные фотоэлектрические параметры СЭ p-n-Si и МСЭ pn-GaAs / p-n-Si.

Тип СЭ	$J_0, A/M^2$	J_{κ_3} , A/M^2	V _{xx} , B	FF	КПД, %	Общий
						КПД, %
p-n-Si	5,25.10-9	317,4	0,64	0,83	16,9	16,9
p-n-GaAs/p-n-Si	5,25·10 ⁻⁹	48,9	0,59	0,82	2,4	26,6

Таким образом, использование тонкоплёночных p-n-переходов из GaAs в качестве верхних субэлементов является перспективным способом для увеличения эффективности МСЭ на основе p-n-Si. С учётом проведённых расчётов и результатов структурных и электрофизических исследований предложен новый тип монолитного МСЭ на основе последовательных p-n-GaAs и p-n-Si переходов с использованием полупроводниковых слоёв Ga₂Se₃ со структурой сфалерита в качестве буферных (метаморфных) для согласования параметров кристаллических решёток.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что общей причиной снижения плотности ПЭС и открепления уровня Ферми в гетероструктуре типа $Me/A_2^{III}B_3^{VI}/A^{III}B^V$, является образование в квазистационарных условиях монокристаллических поверхностных фаз халькогенидов. Условие минимальной степени рассогласования параметров решёток в гетероструктуре типа $A_2^{III}B_3^{VI}/A^{III}B^V$ обеспечивает минимальную плотность ПЭС на границе раздела, что приводит к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации, увеличению интенсивности фотолюминесценции и эффективности фотопреобразования света.

2. Обработка в парах селена позволяет контролируемо изменять состав дефектов в приповерхностной области GaAs и уменьшать плотность всех типов ПЭС, наблюдаемых в наших экспериментах на реальной поверхности GaAs. Предложен способ консервации подложек из GaAs эпитаксиальным слоем Ga₂Se₃, предотвращающим образование собственных оксидов и последующих твёрдофазных реакций, которые могли бы ухудшить электронные свойства поверхности.

3. Механизм образования поверхностных фаз и слоёв типа $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$, обусловлен протеканием двух последовательных реакций: гетеровалентного замещения атомов B^{V} на B^{VI} и взаимодействия халькогенов с атомами металлов $A^{III}_{...}$. Вначале скорость образования слоёв халькогенидов $A^{III}_{...2}B^{VI}_{...3}$ ограничена диссоциацией полупроводников $A^{III}B^{V}$, а затем диффузией халькогена через слой $A^{III}_{...2}B^{VI}_{...3}$ и, как следствие этого, наблюдается нарушение режима квазистационарности реакции ГВЗ.

4. Предложен способ получения атомно-гладкой поверхности арсенида галлия с неоднородностью не более 0,3 нм в основе которого лежит установленный механизма образования поверхностных фаз и слоёв типа $A_{2}^{III}B_{3}^{VI}$.

5. Обнаруженная максимальная плотность $\sim 10^8 \cdot 10^9$ см⁻² наноостровков халькогенидов типа $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$ не зависит от температуры и типа подложки (InAs,

240

GaAs и GaP), поскольку наноостровки зарождаются на тех же микродефектах, которые обнаружены после ХДП и образования собственных оксидов.

6. С увеличением температуры подложек $A^{III}B^V$ ориентации [100] в процессе ГВЗ и ростом концентрации халькогена в $A^{III}B^V$ происходит структурный переход от поверхностной фазы типа $A_3^{III}B_4^{VI}(100)c(2\times 2)$ к структуре типа $A_2^{III}B_3^{VI}(100)(2\times 3)$ без упорядочения вакансий, и далее к образованию тонких слоёв монокристаллической фазы типа $A_2^{III}B_3^{VI}(100)(1\times 1)$.

7. Впервые обнаружена кубическая фаза селенида индия $In_2Se_3(100)(1\times1)$ с параметром решётки 0,564 нм на поверхности InAs(100), предсказанная на основе зависимостей параметра решётки полупроводников $A^{III}B^V$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$ от электроотрицательности аниона.

8. В исследованных диапазонах температуры подложек GaAs (603 – 623 K), InAs (503 – 553 K) и GaP (723 – 803 K) ориентации [111] и длительности процесса ГВЗ (1 – 5 минут) наблюдается образование поверхностных фаз и тонких слоёв типа $A_2^{III}B_3^{VI}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30⁰.

9. Увеличение длительности процесса ГВЗ до 5 минут и температуры подложки InAs(111) до 573 К приводит к структурному переходу поверхностной фазы In₂Se₃(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30⁰ к структуре In₃Se₄(111)(2×2) из-за уменьшения концентрации вакансий индия в слое селенида индия с 33,3 % до 25 %.

Автор выражает глубокую признательность и посвящает данную работу памяти Учителя и научного консультанта доктора физико-математических наук, профессора Безрядина Н.Н., а также выражает благодарность всем коллегам и соавторам научных публикаций за плодотворное сотрудничество и помощь в выполнении работы.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ в изданиях, соответствующих перечню ВАК

1. Сысоев Б.И. Барьеры Шоттки на арсениде галлия, предварительно обработанном в парах селена / Сысоев Б.И., Стрыгин В.Д., Котов Г.И. // Письма в ЖТФ. -1990. –Т.16. -Вып. 9. –С.22-26

2. Сысоев Б.И. Кинетика формирования гетероструктур Ga₂Se₃/ GaAs при термической обработке подложек GaAs в парах селена/ Сысоев Б.И., Стрыгин В.Д., Чурсина Е.И., Котов Г.И. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. -1991. –Т.27. -№8. –С. 1583- 1585.

3. Sysoev B.I. Formation of Me/GaAs heterocontact with an intermediate layer of Gallium Selenide / B.I. Sysoev, V.D. Strygin, G.I. Kotov, E.N. Nevrueva, E.P. Domashevskaya // Phys. Stat. Sol. (a). -1992. -V.129. -P.207-212.

4. Сысоев Б.И. Влияние обработки поверхности арсенида галлия в парах халькогенов на свойства барьеров Шоттки в структурах Me-GaAs / Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Стрыгин В.Д. // ФТП. -1993. -Т.27. -№1. -С.131-135.

Сысоев Б.И. Пассивация поверхности GaAs(100) халькогенидами галия
 A₂^{III}B₃^{VI}(110) / Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Агапов Б.Л., Стрыгин В.Д.
 // ФТП. -1995. -Т.29. -№1. -С.24-32.

6. Безрядин Н.Н. Реконструкция поверхности полупроводников А^ШВ^V, обработанной в халькогене / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Сумец М.П. // Вестник ВГТУ. -1997. -вып.1-2. -С.88-89.

 Агапов Б.Л. Реконструкция и электронные состояния гетерограницы Ga₂Se₃-GaAs / Б.Л. Агапов, И.Н. Арсентьев, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, М.П. Сумец // ФТП. -1999. –Т.33. –Вып.6. -№3. –С.712-715.

8. Безрядин Н.Н. Электронные состояния в приповерхностной области арсенида галлия, обработанной в парах селена с мышьяком / Безрядин Н.Н., Домашевская Э.П., Арсентьев И.Н., Котов Г.И., Кузьменко Р.В., Сумец М.П. // ФТП. -1999. -т.33. -№6. -С.719-722.

9. Безрядин Н.Н. Псевдоморфизм в системе арсенид индия – селенид индия / Н.Н.Безрядин, А.В.Буданов, Е.А. Татохин, Г.И. Котов, Б.Л. Агапов // Вестник ТГУ. Серия: Естественные и технические науки. -2000. –Т.5. –вып.2-3. –С.322-323.

10. Безрядин Н.Н. Образование наноостровков и плёнок селенида галлия на поверхности GaAs, обработанной в парах селена / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Назаренко И.Н. и др // Конденсированные среды и межфазные границы. -2004. - Т.6. -№3. -С.225-228.

11. Каданцев А.В. Автоматизированная установка для ёмкостной спектроскопии полупроводников / Каданцев А.В., Котов Г.И., Левин М.Н., Татаринцев А.В., Шлык Ю.К. // ПТЭ. -2004. -№6. -С.138-139.

Безрядин Н.Н. Формирование наноструктур в системе Ga₂Se₃/GaAs /
 Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Арсентьев И.Н., Стародубцев А.А. // ФТП. -2005. Т.39. -№9. -С.1025-1028.

 Левин М.Н. Воздействие импульсных магнитных полей на спектр поверхностных электронных состояний монокристаллов арсенида галлия / Левин М.Н., Татаринцев А.В., Дронов А.С., Каданцев А.В., Котов Г.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. -Т.7. -№ 4. –С. 353-357.

14. Татаринцев А.В. Радиационная аннигиляция дефектных комплексов в полупроводниках / Татаринцев А.В., Каданцев А.В., Котов Г.И., Гитлин В.Р., Левин М.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. -Т.8. -№ 4. –С. 243-245.

15. Агапов Б.Л. Электронномикроскопическое исследование наноразмерных структур GaAs(100)/(Ga₂Se₃)/GaAs / Б.Л. Агапов, Н.Н. Безрядин, Котов Г.И., С.В. Кузубов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. -2007. -№12. -С.62-65.

16. Безрядин Н.Н. Пассивация поверхности арсенида галлия халькогенидом галлия / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Кузубов С.В., Арсентьев И.Н., Тарасов И.С. и др. // Письма в ЖТФ. -2008. -Т.34. -№10. -С.47-52.

17. Безрядин Н.Н. Влияние обработки в парах селена на дефекты приповерхностной области арсенида галлия. / Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, Ю.Н. Власов, А.А. Стародубцев, Р.К. Bhatnagar, Р.С. Mathur // Известия высших учебных заведений. - Сер. Физика,-2009г. -№4, -С.72-76.

 Безрядин Н.Н. Наноразмерный слой фазы А^Ш₂В^{VI}₃(111) с упорядоченными вакансиями катиона на GaAs(111) и InAs(111) / Безрядин Н.Н., Г.И. Котов, С.В. Кузубов, Б.Л. Агапов // Кристаллография, -2010, -т.55. №5. -С.896-899.

19. Безрядин Н.Н. Кинетика и механизм образования наноструктур селенидов А^Ш₂В^{VI}₃ на поверхности полупроводников GaAs и InAs / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Кузубов С.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. -2010. -Т.12. -№1. -С.28-35.

20. Безрядин Н.Н. Методика регистрации и анализа изотермической релаксации ёмкости полупроводниковых гетероструктур / Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, А.В. Каданцев, Л.В. Васильева, Ю.Н. Власов // ПТЭ. -2010. -№3. -С.119-122.

21. Безрядин Н.Н. Реконструкция границы раздела в наногетероструктурах Ga₂Se₃/GaAs(100) и In₂Se₃/InAs(100)/ Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, С.В. Кузубов, Я.А. Болдырева, Б.Л. Агапов // Кристаллография. -2011. -Т.56. -№3, -С.565-569.

22. Безрядин Н.Н. Структура гетерограницы Ga₂Se₃ – Si / H.H. Безрядин, Ю.В. Сыноров, Г.И. Котов, С.В. Кузубов // Конденсированные среды и межфазные границы. -2011. –Т.13. -№ 4. -С.409—412.

23. Котов Г.И. Определение толщины наноразмерных плёнок широкозонных полупроводников класса А^Ш₂В^{VI}₃ на подложках А^ШВ^V / Г.И. Котов, С.В. Кузубов, Б.Л. Агапов, Панин Г.А., Н.Н. Безрядин // Конденсированные среды и межфазные границы. -2012. -Т.14. -№4. -С.428-432.

24. Котов Г.И. Установка для измерения фото-ЭДС и фототока полупроводниковых гетероструктур. / Котов Г.И., Панин Г.А., Титов С.А., Власов Ю.Н. // Вестник ВГТУ. -2012.–Т.8. –№ 8. –С.163-166.

25. Безрядин Н.Н. Влияние финишной подготовки поверхности арсенида галлия на спектр электронных состояний n-GaAs(100)/ Безрядин Н.Н., Котов Г.И.,

Арсентьев И.Н., Власов Ю.Н., Стародубцев А.А. // ФТП –2012. -Т.46. –Вып.6. – С.756-760.

26. Безрядин Н.Н. Поверхностная фаза Ga₂Se₃ на GaP(111) / Безрядин Н.Н.,
Котов Г.И., Кузубов С.В., Власов Ю.Н., Панин Г.А., Кортунов А.В., Рязанов А.Н.
// Конденсированные среды и межфазные границы – 2013. -№4. –С.375-379.

27. Безрядин Н.Н. Пассивация поверхности GaP(111) обработкой в парах селена / Безрядин Н.Н., Котов Г. И., Арсентев И.Н., Кузубов С.В., Власов Ю.Н., Панин Г.А., Кортунов А.В. //. Письма в ЖТФ –2014. -Т.40. –Вып.3. –С.20-26.

ПАТЕНТЫ

28. Патент РФ № 2319798 «Способ получения атомно-гладкой поверхности подложки арсенида галлия» / Н.Н. Безрядин, Г. И. Котов, И.Н. Арсентьев, А.А. Стародубцев, В.Д. Стрыгин // Заявл. 16.05.2006. Опубл. 20.03.2008.

29. Патент РФ № 2494493 «Способ консервации поверхности подложек из арсенида галлия» / Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, И.Н. Арсентьев, С.В. Кузубов, Ю.Н. Власов, А.В. Кортунов // Заявл. 02.04.2012. Опубл. 27.09.2013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысоев Б.И. К вопросу об управлении приповерхностным зарядом в полупроводниках с помощью тонких слоёв широкозонных полупроводников / Сысоев Б.И., Сыноров В.Ф. // -ФТП. -1972. –Т.6. -№10. –С.856-859.

2. Sysoev B.I. Investigation of Gallium Selenide films, grown by Hot Wall Method on silicon sabstrates / Sysoev B.I., Bezryadin N.N., Synorov Yu.V., AgapovB.L. // Phys. Stat. Sol. (a) -1986. –V.94. –P.K129-K132.

 Сысоев Б.И. Изолирующее покрытие для арсенида галлия/ Сысоев Б.И., Антюшин В.Ф., Стрыгин В.Д., Моргунов В.Н. // ЖТФ. -1986. -Т.56. -В.5. -С. 913 -915.

4. Сысоев Б.И. Энергетическая диаграмма тонкоплёночных гетероструктур Ga₂Se₃ – GaAs/ Сысоев Б.И., Антюшин В.Ф., Стрыгин В.Д.// Поверхность. Физика, химия, механика. -1986. -№2. –С.148-150.

5. Hahn H. Über die Kristallstrukturen von Ga₂S₃, Ga₂Se₃ und Ga₂Te₃ / H. Hahn, W. Klingler // Zeitschrift für anorganische Chemie. -1949. -V.259. -No.1-4. -P.135–142.

6. Hahn H. Über die Kristallstrukturen des In_2S_3 und In_2Te_3 / H. Hahn, W. Klingler // Zeitschrift für anorganische Chemie. -1949. -V.260. –No.1-3. -P.97–109.

7. Hahn H. Zur Struktur des Ga_2S_3 / H. Hahn, G. Frank // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. -1955. -V.278. –No.5-6. -P.333–339.

8. Woolley J.C. The ordered crystal structure of In₂Te₃, / Woolley J.C., Pamplin B.R., and Holmes P.J. // J. Less-Common Metals. -1959. –V.1. –P.362.

9. Inuzuka H. On In₂Te₃, its preparation and lattice constant / H. Inuzuka, S. Sugaike // Proc. Japan Acad. -1954. -V.30. -P.383-386.

10. Semiletov S. A. Crystal structure of the high-temperature modification of In₂Se₃ / Semiletov S. A. // Krystallogr. -1960. -№ 5. –C. 704.

11. Newman P.C. Superlattice Structure in Ga₂Te₃ / P.C. Newman, J.A. Cundall // Letters to Nature -1963. –V.200. –P.876. Singh D.P.Hexagonal (superlattice) form of Ga₂Te₃ / D.P. Singh, D.K. Suri, U. Dhawan, K.D. Kundra // Journal of Materials Science -1990. -V.25. -No.5. -P. 2362-2366.

13. Otaki Y. X-ray study of the modulated structure in as-grown Ga₂Te₃ crystals with the defect zinc-blende lattice / Y. Otaki, Y. Yanadori, Y. Seki, M. Tadano, S. Kashida // Journal of Solid State Chemistry -2009. –V.182.-P.1556–1562.

14. Takatani S. Reflection high-energy electron-diffration and photoemission spectroscopy study of GaAs(001) surface modified by Se absorption / S. Takatani, T. Kikawa, M. Nakazawa // Phys. Rev. B. -1992. -V.45. -No.15. -P.8498-8505.

15. Maeda F. Surface structure of Se-treated GaAs(001) from angle-resolved analysis of core-level photoelectron spectra / F. Maeda, Y. Watanabe, T. Scimeca, M. Oshima // Phys. Rev. B. -1993. -V.48. -No.7. -P.4956-4959.

16. Атрощенко Л.В. Отклонение от стехиометрии и растворение примесей в полупроводниковых соединениях типа B₂^{III}C₃^{VI} / Атрощенко Л.В., Гальчинецкий Л.П., Кошкин В.М., Палатник Л.С. //Изв. АН СССР, сер.10 «Неорганические материалы» -1965. -Т.1. -№12. -С.2140-2150.

17. Палатник Л.С. Об эффекте отклонения от стехиометрии в полупроводнике In₂Te₃ / Палатник Л.С., Атрощенко Л.В., Гальчинецкий Л.П., Кошкин В.М. // ДАН СССР -1965. -Т.165. -№4. -С.809-812.

18. Атрощенко Л.В. Свойство химической инертности примесей металлов в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями, № 245. / Атрощенко Л.В., Жузе В.П., Кошкин В.М., Овечкина Е.Е., Палатник Л.С., Романов В.П., Сергеева В.М., Шелых А.И. // Бюлл. изобр.и откр СССР -1981. -№41.

19. Кошкин В.М. О подвижности электронов в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями / Кошкин В.М., Манюкова Л.Г., Палатник Л.С., Гальчинецкий Л.П. // Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы», -1966. - Т.2. -№6. -С.1138—1140.

20. Кошкин В.М. Электропроводность сильно легированных полупроводников типа В₂^{III}C₃^{VI} / Кошкин В.М., Гальчинецкий Л.П., Корин А.И. // ФТП. -1971. -№10. -С.1983—1985.

21. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Коллектив авторов. М.: Наука. -1979. -339 с.

22. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая [и др.] – Москва. «Наука». -1975. –220 с.

23. Кошкин В.М. Эффект радиационной устойчивости полупроводников со стехиометрическими вакансиями / Кошкин В.М., Гальчинецкий Л.П., Улманис У.А., Кулик В.Н. и др. // ФТТ. -1972. -Т.14. -№2. -С.646—648.

24. Савченко К.В. / Рентгеноиндуцированная проводимость Ga₂Se₃ // Письма в ЖТФ. -2008, -Т.34. -№22. -С.30-35.

25. Кошкин В.М. Материалы и устройства с гигантским радиационным ресурсом / Кошкин В.М., Воловичев И.Н., Гуревич Ю.Г., Гальчинецкий Л.П., Раренко И.М.

// В сб.: Материалы сцинтилляционной техники / Ин-т монокристаллов. -2006. - С.5—61.

26. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М. «Советское радио». -1968. -268 с.

27. Panish M.B. The Ternary Condensed Phase Diagram of the Ga-As-Te System / Panish M.B. // J. Electrochem. Soc. -1967. -V.114. –No.1. -P.91-95.

28. Woolley J.C. Solid Solution in Zinc Blende Type A₂^{III}B₃^{VI} Compounds / J.C. Woolley, B.A. Smith // Proc. Phys. Soc. -1958. -V.72. -P.867.

29. Горюнова Н.А. Твёрдые растворы в системе InAs-In₂Te₃ / Горюнова Н.А., Радауцан С.И. // Доклады АН СССР. – 1958. -Т.121. -С.848.

30. Горюнова Н.А. Твёрдые растворы в системе InAs-In₂Se₃ / Горюнова Н.А., Радауцан С.И. // ЖТФ -1958. -Т.28. -№9. -С.2917.

31. Panish M.B The Ga-P-Te System / M.B. Panish // J. Electrochem. Soc. -1967. - V.114. -No.11. -P.1161-1164.

32. Радауцан С.И. Исследование некоторых сложных полупроводниковых твёрдых растворов и соединений на основе индия. /Радауцан С.И. // Cechoslovackij fiziceskij zurnal B. -1962. -V.12. –No.5.-P.382-391.

33. Sysoev B.I. Formation of Me/GaAs heterocontact with an intermediate layer of Gallium Selenide / B.I. Sysoev, V.D. Strygin, G.I. Kotov, E.N. Nevrueva, E.P. Domashevskaya // Phys. Stat. Sol. (a). -1992. -V.129. -P.207-212.

34. Домашевская Э.П. Переходные слои в гетероэпитаксиальных структурах на арсениде галлия / Домашевская Э.П., Неврюева Е.Н., Терехов В.А., Неврюев И.И.

// Структура и свойства внутренних границ раздела в металлах и полупроводниках, (межвузовский сборник научных трудов) ВПИ. Воронеж, - 1988, -С.19–25.

35. Келоглу Ю.П. О законе Вегарда в некоторых псевдобинарных полупроводниковых системах / Келоглу Ю.П., Федорко А.С. // Химическая связь в полупроводниках. Минск. «Наука и техника». -1969. -С.255-260.

36. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Учебное пособие для втузов. Изд. 2. М., «Высшая школа». - 1973. -655с.

37. Wooley J.C.Some Electrical and Optical Properties of InAs - In₂Se₃ and InSb - In₂Se₃ Allows / Wooley J.C., Keating P.N. // Proc. Phys. Soc..-1961.-V.78.-P.1009 - 1016.

 Леденцов Н.Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры/ Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин/ ФТП. -1998. -Т.32.
 -№4. -С.385-410.

Зенгуил Э. Физика поверхности: пер. с англ./ Э. Зенгуил – М.: Мир, 1990. –
 536с.

40. Goldstein L. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices/ L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin// Appl. Phys. Lett.-1985.-V. 47.-P.1099-1105.

41. Ruvimov S.S. Structural characterization of (In, Ga)As quantumn dots in GaAs matrix/ S.S. Ruvimov, P. Werner, K. Scheerschmidt// Phys. Rev. B.-1995.-V.51.-P.14766-14769.

42. Zou J. Transmission electron microscopy study of In_xGa_{1-x}As quantum dots on a GaAs(001) substrate/ J. Zou, X. Z. Liao, and D. J. H. Cockayne// Phys. Rev. B.- 1999.
-V. 59. №19.-P.12279-12282.

43. Marquez J. Atomically resolved structure of InAs/GaAs quantumn dots//J. Marquez, L. Geelhaar, and K. Jacobi // Appl.Phys.Lett. -2001.-V.78. –P.2309-2314.

44. Черкашин Н.А. Управление параметрами массивов квантовых точек InAs-GaAs в режиме роста Странского-Крастанова/ Н.А. Черкашин, М.В. Максимов, А.Г. Макаров// ФТП. -2003. -Т.37. -№7. -С.890-895.

45. Heun S. Valence band alignment and work function of heteroepitaxial nanocrystals on GaAs(001)/ S. Heun, Y. Watanabe, B. Ressel// J. Vac. Sci. Tecnol. B. - 2001. -V.19, -№6. -P.2057-2062.

46. Watanabe Y. Effect of strain on the chemical bonds in InAs nanocrystals selforganized on GaAs and Se-terminated GaAs surfaces / Y. Watanabe, F. Maeda //Appl. Surf. Sci. -2000. –V.162–163. -P.625–629.

47. Устинов В.М. Технология получения и возможности управления характеристиками структур с квантовыми точками/ В.М. Устинов// ФТП.- 2004. - Т.38, -№8. -С.963-970.

48. Винокуров Д.А. Самоорганизующиеся наноразмерные кластеры InP в матрице InGaP/GaAs и InAs в матрице InGaAs/InP / Д.А. Винокуров, В.А. Капитонов, О.В. Коваленков // ФТП. -1999. -Т.38. -№7. -С.858-862.

49. Timm R. Formation and atomic structure of GaSb nanostructures in GaAs studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy/ R. Timm, J. Grabowski, H. Eisele // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. -2005. -V. 26. -I.1-4. - P.231-235.

50. Motlan. Growth optimization of GaSb/GaAs self-assembled quantum dots grown by MOCVD / Motlan, E. M. Goldys, T. L. Tansley // J. Cryst. Growth. -2002. -V.236. - I.4. -P.621-626.

51. Silveira J.P. Surface stress effects during MBE growth of III–V semiconductor nanostructures / J.P. Silveira, J.M. Garcia and F. Briones// J. Cryst. Growth. -2001. - V.227-228. -P.995-999.

52. Jiang C. Controlling anisotropy of GaSb(As)/GaAs quantum dots by self-assembled molecular beam epitaxy / C. Jiang, H. Sakaki// Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. -2006. -V.32. -I.1-2.-P. 17-20.

53. Leea H.S. Formation mode of self-assembled CdTe quantum dots directly grown on GaAs substrates/ H.S. Leea, H.L. Parka and T.W. Kimb// J. Cryst. Growth. -2006. - V.291, -I.2. -P.442-447.

54. Безрядин Н.Н. Образование наноостровков и плёнок селенида галлия на поверхности GaAs, обработанной в парах селена / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Назаренко И.Н. и др // Конденсированные среды и межфазные границы. -2004. - Т.6. -№3. -С.225-228.

55. Булах Б.М. Гетероструктуры твердофазного замещения на основе монокристаллов соединений А^{II}В^{VI}/ Булах Б.М., Горбик П.П., Комащенко В.Н., Федорус Г.А., Шейнкман М.К.// ФТП. -1981. –Т.15. -№ 2. –С.357-360.

56. Cot L. Electrical properties of thermally grown sulphide films on III-V compounds// Cot L., Descouts B., Durand M., Mermant G., Post G., Scavennec A.// 11 th European Solid State Devise Research Conference. 1981. (ESSDERC 81) Toulouse. France. Sept. 1981.

57. Сысоев Б.И. Формирование гетероперехода Ga₂S₃-GaAs методом гетеровалентного замещения мышьяка на серу/ Сысоев Б.И., Буданов А.В., Стрыгин В.Д. // Полупроводники и гетеропереходы. Сб. статей. «Валгус». Таллин. -1987. -107 с.

58. Сысоев Б.И. Кинетика формирования гетероструктур Ga₂Se₃/ GaAs при термической обработке подложек GaAs в парах селена/ Сысоев Б.И., Стрыгин В.Д., Чурсина Е.И., Котов Г.И. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. -1991. –Т.27. -№8. –С. 1583- 1585.

59. Бубнов Ю.З. Вакуумное нанесение плёнок в квазизамкнутом объёме/ Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старос Ф.Г., Филаретов Г.А.// -М.: «Советское радио». -1975. - 160 с.

60. Безрядин Н.Н. Электронные состояния в приповерхностной области арсенида галлия, обработанной в парах селена с мышьяком / Безрядин Н.Н., Домашевская

Э.П., Арсентьев И.Н., Котов Г.И., Кузьменко Р.В., Сумец М.П. // ФТП. -1999. т.33. -№6. -С.719-722.

61. Сысоев Б.И. Гетеровалентное замещение в процессе получения полупроводникового гетероперехода In₂Te₃-InAs/ Сысоев Б.И., Агапов Б.Л., Безрядин Н.Н., Прокопова Т.В., Шлык Ю.К. // Неорганические материалы. -1996. -T.32. -№12. -C.1449-1453.

62. Сысоев Б.И. Свойства границы раздела InAs – тонкий полуизолирующий слой In₂S₃/ Сысоев Б.И., Агапов Б.Л., Безрядин Н.Н., Буданов А.В., Прокопова Т.В., Фетисова С.В.// ФТП. -1991. -Т.25. -Вып.4. –С.699-703.

63. Безрядин Н.Н. Синтез плёнок In₂Se₃ на подложках из арсенида индия методом гетеровалентного замещения / Безрядин Н.Н., Буданов А.В., Татохин Е.А., Линник А.В. // Неорганические материалы. -2000. –Т.36. -№9. –С.1037-1041.

64. Massies J. Monocrystalline aluminum ohmic contact to n-GaAs by H₂S adsorption/ J. Massies, J. Chaplart, M. Laviron// Appl. Phys. Lett. -1981. -V.38. -№ 9. -P.693-695.

65. Sandroff C.J. Pramatic enhancement in the gain of a GaAs/GaAlAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation / C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.C. Bischoff // Appl. Phys. Lett. -1987. -V.51. –No.1. -P.33-35.

66. Yablonovich E. Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surfaces /
E. Yablonovich, C.J Sandroff., R. Bhat // Appl.Phys.Lett. -1987.- V.51. No.6. -P.439441.

67. Бессолов В.Н. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников А^ШВV. Обзор / В.Н. Бессолов, М. В. Лебедев // ФТП. -1998. -Т.32. -№11. -С.1281-1299.

68. Tu D.-W. ZnSe- and Se-GaAs interfaces/ D.-W. Tu and A. Kahn // J. Vac. Sci. Technol. A. -1985. -V.3. -No.3. –P.922-925.

69. Krost A. Compound formation and large microstrains at the interface of II-VI/III-V semiconductors detected by Raman spectroscopy / A Krost, W Richter, D. R. T. Zahnt and O. Brafmant // Semicond. Sci. Technol. -1991. -№6. –P.A109-A114.

70. Васильев В.И. Исследование твёрдофазных реакций образования наноразмерных областей тройных твёрдых растворов А³В⁵/ Васильев В.И., Гагис
Г.С., Дюделев В.В., Кучинский В.И., Данильченко В.Г.// Тезисы докладов V-ой Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». – С. Петербург – Хилово: СПбГТИ (ТУ). – 24-30 сентября 2012 г. – С.47-49.

71. Wang Y.Q. Thermodynamic analysis of anion exchange during heteroepitaxy /
Y.Q. Wang, Z.L. Wang, T. Brown, A. Brown, G. May // J. of Crystal Growth. -2002. –
V.242. –P.5-14.

72. Iida S. Selective Etching of Gallium Arsenide Crystals in H₂SO₄-H₂O₂-H₂O System/ S. Iida, K. Ito// J. Electrochem. Soc. -1971. –V.118. -№ 5. –P.768-771.

73. Луфт Б.Д. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Под ред. Б.Д. Луфт.- М.: Радио и связь. -1982. –136с.

74. Piotrowska A. Methods of surface preparation for some A₃B₅ semiconductor compounds / A. Piotrowska, E. Kaminska, A. M. Kaminska, A.M. Kontkiewicz // Electron Technol. -1984. -V.14. -№1-2. -P.3-24.

75. Антюшин В.Ф. Химическое травление полярных плоскостей арсенида галлия в сернокислом травителе // В.Ф. Антюшин, Т.А. Кузьменко, В.Д. Стрыгин// Полупроводниковая электроника: Межвузовский сборник научных трудов. – Воронеж: ВГПИ. -1985. -С.11 – 15.

76. Baruchka I. Chemical etching of (100) GaAs in a sulphuric acid-hydrogen peroxide-water system / I. Baruchka, I. Zubel // J. of Mater. Sci. -1987. -V.22. -№4. - P.1299-1304.

77. Saletes A. Morphology of GaAs and InP(001) substrates after different preparation procedures prior to epitaxial growth / A. Saletes, P. Turco, J. Massies // J. Electrochem. Soc.-1988. -V.135. -№2. -P.504-509.

78. Sugawara S. Chemical Etching of {111} Surfaces of GaAs Crystals in H₂SO₄-H₂O₂-H₂O System / S. Sugawara, K. Saito, J. Yamauchi, M. Shoji // Jpn. J. Appl. Phys. -2001. -V.40. -P.1. -№12. -P.6792-6796.

79. Ghidaoui D. Oxide formation during etching of gallium arsenide D. Ghidaoui, S.B. Lyon, G.E. Thompson, J. Walton // Corrosion Science. -2002. -V.44. -P.501-509.

80. Мокроусов Г.М. Формирование поверхностного и приповерхностного слоёв на полупроводниках типа А^ШВ^V/ Г.М. Мокроусов, О.Н. Зарубина// Известия Томского политехнического университета. -2008. -Т.313. -№3. -С.25-30.

81. Сысоев Б.И. Барьеры Шоттки на арсениде галлия, предварительно обработанном в парах селена / Сысоев Б.И., Стрыгин В.Д., КотовГ.И. // Письма в ЖТФ. -1990. –Т.16. -Вып. 9. –С.22-26

82. Plauger L.R. Controlled chemical etching of GaP / L.R. Plauger // J. Electrochem.
Soc. -1974. -V.121. -№3. -P.455-457.

83. <u>Morota H</u>. Properties of GaP(001) surfaces treated in aqueous HF solutions / <u>Morota H</u>., <u>Adachi S</u>. // J. Appl. Phys. -2007. –V.101. -№11. –P.113518.

84. <u>Morota H</u>. Properties of GaP(001) surfaces chemically treated in NH₄OH solutions / <u>Morota H</u>., <u>Adachi S</u>. // J. Appl. Phys. -2006. –V.100. -№5. –P.54904.

85. Poate J.M. Rutherford scattering study of the chemical composition of native oxides on GaP / J.M. Poate, T.M. Buck, B. Schwartz // J. Phys. Chem. Solids. -1973. – V.34.-P.779-786.

86. Hinkle C.L. Interfacial chemistry of oxides on $In_xGa_{(1-x)}As$ and implications for MOSFET applications / C.L. Hinkle, E.M. Vogel, P.D. Ye, R.M. Wallace // Current Opinion in Solid State and Materials Science -2011. –V.15. -No. –P.188-207.

87. Rei Vilar M. Characterization of wet-etched GaAs (100) surfaces / M. Rei Vilar, J. El Beghdadi, F. Debontridder, R. Artzi, R. Naaman, A. M. Ferraria and A. M. Botelho do Rego // Surface and interface analysis. -2005.-V.37. -P.673–682.

88. Hollinger G. Oxides on GaAs and InAs surfaces: An X-ray-photoelectronspectroscopy study of reference compounds and thin oxide layers / G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, M. Gendry // Phys. Rev. B. -1994. –V.49. -No.16. –P.11159-11167.

89. Mirandi T. The Effects of Chemical Treatment and Storage Time on the Surface Chemistry of Semi-Insulating Gallium Arsenide/ T. Mirandi and D.J. Carlson// CS MANTECH Conference, May 18th-21st, 2009, Tampa, Florida, USA.

90. Grunthaner P.J. Chemical depth profiles of the GaAs/native oxide interface/ P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, F.J. Grunthaner// J. of Vac. Sci. and Technol. -1980. -V.17. -No.5. -P.1045-1051.

91. Allwood D.A. Monitoring epiready semiconductor wafers / D.A. Allwood, S. Cox,
N.J. Mason, R. Palmer, R. Young, P.J. Walker // Thin Solid Films. -2002. -V.412. P.76-83.

92. Guillen-Cervantes A. GaAs surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum / A. Guillen-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. Lopez-Lopez, E. Lopez-Luna, I. Hernandez-Calderon // Thin Solid Films. -2000. –V.373. –P.159-163.

93. Горохов Е.В., Покровская С.В., Соколова Г.А. Определение оптических констант материалов для системы GaAs/SiO/ Эллипсометрия: теория, методы, приложения// Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. -1987. -С.151-153.

94. Эллипсометрия - метод исследования поверхности. –Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. -1983. -С.9-13.

95. Howe P. Indium segregation during multilayer InAs/GaAs(001) quantum dot formation/ Howe P., Le Ru E.C., Murray R., Jones T.S. // J. of Crystal Growth. -2005. - V.278. -P.57-60.

96. Тонких А.А. Формирование квантовых точек при докритической толщине осаждения InAs на GaAs(100) / А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, В..Г Дубровский и др. // Письма в ЖТФ. -2003. -Т.29. -№16. -С.72-79.

97. Гурьянов Г.М. Система регистрации и анализа картин дифракции быстрых электронов на отражение / Гурьянов Г.М., Демидов В.Н., Корнеева Н.П. и др // ЖТФ. -1997. -Т.67. -№8. -С.111-116.

98. Болтарь К.О. Определение параметров слоистых полупроводниковых структур методом ИК отражения / Болтарь К.О., Федирко В.А. // ФТП. -1996. -Т.30. -№11. -С. 1993-2001.

99. Биленко Д.И. Определение оптических свойств и толщины нанослоёв по угловым зависимостям коэффициента отражения/ Биленко Д.И., Сагайдачный А.А., Галушка В.В., Полянская В.П. // ЖТФ. -2010. -Т.80. -№10. -С.89-94.

100. Сухорукова М.В. Исследование ультратонких слоёв Al_xGa_{1-x}As методом эллипсометрии / Сухорукова М.В., Скороходова И.А., Хвостиков В.П. // ФТП. - 2000. -Т.34. -№1. -С.57-61.

101. Кукушкин С.А. Зарождение когерентных полупроводниковых островков при росте по механизму Странского – Крастанова, индуцированное упругими напряжениями / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, F. Schmitt, P. Hess // ФТП. -2002. - Т.36. -№10. -С.1177-1185.

102. Попова Т.Б. Рентгеноспектральный микроанализ гетероструктур с наноразмерными слоями / Попова Т.Б., Бакалейников Л.А., Флегонтова Е.Ю. и др. // ФТП. -2011. -Т.45. -№2. -С.263-267.

103. Котов Г.И. Определение толщины наноразмерных плёнок широкозонных полупроводников класса А^Ш₂B^{VI}₃ на подложках А^ШВ^V / Г.И. Котов, С.В. Кузубов, Б.Л. Агапов, Панин Г.А., Н.Н. Безрядин // Конденсированные среды и межфазные границы. -2012. -T.14. -№4. -C.428-432.

104. Безрядин Н.Н. Кинетика и механизм образования наноструктур селенидов А^Ш₂В^{VI}₃ на поверхности полупроводников GaAs и InAs / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Кузубов С.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. -2010. -Т.12. -№1. -С.28-35.

105. Котов Г.И. Снижение плотности поверхностных электронных состояний при обработке поверхности GaP в парах селена/ Котов Г.И., Власов Ю.Н., Кортунов А.В., Кузубов С.В. // Твердотельная электроника и микроэлектроника (межвуз. сб. науч. тр.) ВГТУ. Воронеж. -2011. -С.8–11.

106. Безрядин Н.Н. Формирование наноструктур в системе Ga₂Se₃/GaAs / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Арсентьев И.Н., Стародубцев А.А. // ФТП. -2005. - Т.39. -№9. -С.1025-1028.

107. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ.: В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин [и др.]. – М.: Мир. -1984. – 303с.

108. Стрельченко С.С., Лебедев В.В. Соединения А³В⁵: Справ. изд. М.: Металлургия. -1984. -144с.

109. Фистуль В.И. Физика и химия твёрдого тела в 2 томах. М.: Металлургия. -1995. - Т.2. - С.320. 110. Сысоев Б.И. Пассивация поверхности GaAs(100) халькогенидами галия А₂^{III}В₃^{VI}(110) / Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Агапов Б.Л., Стрыгин В.Д. // ФТП. -1995. -Т.29. -№1. -С.24-32.

111. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. М.: Физматлит. -2004. -С.431.

112. Сысоев Б.И. Влияние обработки поверхности арсенида галлия в парах халькогенов на свойства барьеров Шоттки в структурах Me - GaAs / Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Стрыгин В.Д. // ФТП. -1993. -Т.27. -№1. -С.131-135.

113. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен. -2006. -С.415.

114. Shen J.Y Thermodynamic calculations of congruent vaporization in III-V systems; Applications to the In-As, Ga-As and Ga-In-As systems/ Shen J.Y., Chatillon C. // J. of Crystal Growth. -1990. -V.106. -P.543-552.

115. Штабнова В.Л. Химический состав поверхности соединений InB / Штабнова
В.Л., Кировская В.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. -1989. -T.25. - №2. -С.207-211.

116. Альперович В.Л. Поиск оптимальных условий получения атомно-гладких поверхностей (100)/ В.Л. Альперович, Н.С. Рудая, Д.В. Щеглов, и др. // Тезисы докладов VII Российской конференции по физике полупроводников.- М..-2005.- С.150.

117. Tereschenko O.E. Atomic structure and electronic properties of HCl-isopropanol treated and vacuum annealed GaAs(100)/ O.E. Tereschenko, S.I. Chikichev, A.S. Terekhov// Appl. Surf. Sci.-1999. -V.142. -P.75-80.

118. Alperovich V.L. Surface passivation and morphology of GaAs(100) treated in HCl-isopropanol solution / V.L. Alperovich, O.E. Tereshchenko, N.S. Rudaya, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev, A.S. Terekhov // Appl. Surf. Sci. -2004. -V.235. -P.249-259.

119. Патент РФ № 2319798 «Способ получения атомно-гладкой поверхности подложки арсенида галлия» / Н.Н. Безрядин, Г. И. Котов, И.Н. Арсентьев, А.А. Стародубцев, В.Д. Стрыгин // опубл. 20.03.2008 Бюл. №8.

120. Biegelsen D.K. Surface reconstructions of GaAs(100) observed by scanning tunneling microscopy / D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup, and L.-E. Swartz // Phys. Rev. B. -1990. -V.41. -No.9. -P.5701-5706.

121. Xue Q.K. Scanning Tunneling microscopy of the GaAs(001) Surface Reconstructions / Q.K. Xue, T. Hashizume, A. Ichiniya, T. Ohno, Y. Hasegawa, T. Sakurai // Sci. Rep. RITU. A44. -1997. -No.2. -P.113-143.

122. Avery A.R Arsenic-deficient GaAs(001)-(2×4) surfaces: Scanning-tunnelingmicroscopy evidence for locally disordered (1×2) Ga regions / A.R. Avery, D.M. Holmes, T.S. Jones, B.A. Joyce, G.A. Briggs // Phys. Rev. B, -1994. –V.50. –P.8098-80101.

123. Xue Q.K. Scannining tunneling microscopy of III-V compound semiconductor (001) surfaces / Q. K. Xue, T. Hashizume, T. Sakuraj // Progr. Surf. Sci. -1997. –V.56. –P.1-131.

124. Hashizume T Structures of As-Rich GaAs(001)-(2 × 4) Reconstructions / T. Hashizume, Q. Xue, J. Zhoe, A. Ichiniya, T. Sakuraj // Phys. Rev. Lett. -1994. –V.73. – P.2208-2211.

125. Галицын Ю.Г. Термодинамические и кинетические аспекты реконструкционных переходов на поверхности (001) GaAs / Ю.Г. Галицын, В.Г. Мансуров, С.П. Мощенко, А.И. Торопов // ФТП. -2000. -Т.34. -Вып.8. – С.978-983. 126. Галицын Ю.Г. Реконструкционный переход (4×2)→(2×4) на поверхности (001)InAs и GaAs / Ю.Г. Галицын, С.П. Мощенко, А.С. Суранов // ФТП. -2000. - Т.34.-Вып.2. –С.180-185.

127. Оура К. Введение в физику поверхности. / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма – М.: Наука, 2006. – 490 с.

128. Chadi D.J. Atomic structure of GaAs(100)-(2×1) and (2×4) reconstructed surfaces / D.J. Chadi // J. Vac. Sci. Technol. A. -1987. -V.5. -P.834-837.

129. Ohtake A. Structure of Ga-stabilized GaAs(001) surface at high temperatures /A.
Ohtake, S. Tsukamoto, M. Pristovsek, N. Koguchi // Appl. Surf. Sci. -2003. -V.212213. -P.146-150.

130. Hirichi Y. Surface structure transitions on InAs and GaAs(001) surfaces / Y. Hirichi, H. Yoshiji // Phys. Rev. B. -1995. -V. 51, № 15. -P.9836-9854.

131. Seino K. Structure and energetics of Ga-rich GaAs(001) surfaces / K. Seino,W.G. Schmidt // Surf. Sci. -2002. -V.510. -P.406-410.

132. Nagashima A. Surface structure of GaAs(001)-C(4×4), studied by LEED intensity analysis / A. Nagashima, A. Nishimura, T. Kawakami // Surf. Sci. 2004. -V. 564, I. 1-3. -P.218-224.

133. Hiroki S. Determinations of surface structures of GaAs-(2x4) As-rich phase / S.
Hiroki, S. Masanori // Phys. Rev. B. -1995. -V.51. -№ 7. -P.4200-4212.

134. Hiroki S. Fabrication of rectangular holes along (2×4) unit cells on GaAs(001) reconstructed surface with a scanning tunneling microscope / S. Hiroki, S. Masanori, T. Masafumi // Jap. J. Appl. Phys. Pt.2. -1995. - V.34. -№ 6B. -P.727-729.

135. Hirota Y. Scanning tunneling microscopy studying of GaAs(001) surface prepared by deoxygenated and de-ionized water treatment / Y. Hirota, T. Fukuda // Appl. Phys. Lett. -1995. -V.66. -№21. -P.2837-2839.

136. Such B. STM/nc-AFM investigation of (nx6) reconstructed GaAs(001) surface /
B. Such [et al.] // Surf. Sci. -2003. -V.530. -I.3. -P.149-154.

137. Schmidt W.G. Geometry and electronic structure of GaAs(001)(2×4) reconstructions / W.G. Schmidt, F. Bechstedt // Phys. Rev. B. -1996. –V.54. –P.23.

138. Ratsch C. Surface reconstructions for InAs(001) stadied with DFT and STM/ C.
Ratsch, W. Barvosa-Carter, F. Grosse, J. H. G. Owen, J.J. Zinck // Phys. Rev. B. -2000.
-V.62. -No.12. –P.R7719-R7722.

139. De Padova P. Low-dimensional electronic structures on In-terminated InAs(001)-c(4×4) and – (4×2)c(8×2) surfaces / P. De Padova, P. Perfetti, C. Quaresima, C.Richter, M. Zerrouki, K. Hricovini // Elettra highlights. -2000-2001. –P.44-46.

140. Галицын Ю.Г. Соразмерные и несоразмерные фазы In на поверхности (111) A InAs / Ю.Г. Галицын, В.Г. Мансуров, И.И. Мараховка, И.П. Петренко // ФТП. -1998, -Т.32, -№1, -С.89-94.

141. Thornton J.M. Existence of Ga-vacancy and as-trimer induced (2×2) phases on the GaAs(111)A surface / J.M. Thornton, P. Unsworth, M.D. Jackson, P. Weightman, D.A. Woolf // Surf. Sci. -1994. –V.316. –P.231-237.

142. Chadi D.J. <u>Vacancy-Induced 2×2 Reconstruction of the Ga(111) Surface of GaAs</u>
/ D.J. Chadi // Phys. Rev. Lett. -1984. –V.52. -P.1911-1914.

143. Woolf D.A. Surface reconstructions of GaAs(111)A and (111)B: A static surface phase study by reflection high energy electron diffraction / D.A. Woolf, D.J. Westwood, R.H. Williams // Appl. Phys. Lett. -1993. -V.62. -P.1370-1372.

144. Pashley M.D. Control of the Fermi-level position on the GaAs(100) surface: Se passivation / M.D. Pashley, D. Li // J.Vac.Sci.&Technol.A. -1994. -V. 12.- 1848-1854.

145. Li D. Interaction of selenium with the GaAs(001)-(2×4)/c(2×8) surface studied by scanning tunneling microscopy / D. Li, M.D. Pashley // Phys. Rev. B.- 1994.-V.49.-P.13643-13649.

146. Gundel S. First principles simulation of Se and Te adsorbed on GaAs(001) /S. Gundel, W. Faschinger // Phys. Rev. B. -1999. -V.59. -№8. -P.5602-5611.

147. Ohno T. Passivation of GaAs(001) surface by chalcogen atoms (S, Se and Te) / T.
Ohno // Surface Science. -1991.-V.386. -I.3. –P.225- 229.

148. Szcsa B. Chalcogen passivation of GaAs(100) surface: theoretical study / B. Szcsa, Z. Hajnala, Th. Frauenheima // Appl. Surf. Sci. -2003. -V.212-213. -P.861-865.

149. Biegelsen D.K. Selenium and tellurium terminated GaAs(100) surfaces observed by scanning tunneling microscopy / D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Nothrup // Phys. Rev. B. -1994. -V.49. -№8. -P.5424 – 5428.

150. Sano E.T. Adsorption on (001) GaAs under various As₄ pressure / E.T. Sano, Y.
Horikoshi // Jpn. J. Appl. Phys. Pt.2. -1993. -V.32. -№5A. -P.L.641-L644.

151. Shigekawa H. Selenium treated GaAs(001)-2×3 surface studied by scanning tunneling microscopy / H. Shigekawa, H. Oigawa, K. Miyake // Appl. Phys. Lett. -1994.
-V.65. -№5. -P.607-609.

152. Bringans R.D. Scanning Tunneling Microscopy Studies of Semiconductor Surface Passivation / R.D. Bringans, D.K. Biegelsen , J.E. Nothrup // Jpn. J. Appl. Phys. -1993. -V.32. -№3B. -P.1484-1492.

153. Li D. Reconstruction structure at Ga₂Se₃/GaAs epitaxial interface / D. Li, Y. Nakamura, N. Otsuka // J.Cryst.Growth. -1991. -№111. -P.1038-1042.

154. Tamotsu O. Control of Arrangement of Native Gallium Vacancies in Ga₂Se₃ on (100)GaAs by Molecular Beam Epitaxy / O. Tamotsu, T. Tsuyoshi, Y. Akira // Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1. -1995.-V.34. -№11. -P.5984-5988.

155. Gobil Y. Adsorption of Te on GaAs(100) / Y. Gobil, J. Cibert, K. Saminadayar,
S. Tatarenko // Surface Science. -1989.-V.211/212.-P.969-978

156. Takatani S. Reflection high-energy electron diffraction and photoemission spectroscopy study of GaAs (001) surface modified by Se adsorption / S. Takatani, T. Kikawa, M. Nakazawa // Phys. Rev. B. -1992. -V.45. -N.15. -P.8498- 8505.

157. Kampen T.U. Surface properties of chalcogen passivated GaAs(100)/ T.U. Kampen, D.R.T. Zahn, W. Braun // Appl. Surf. Sci. -2003. -V.212-213. -P.850-855.

158. Безрядин Н.Н. Реконструкция поверхности полупроводников А^ШВ^V, обработанной в халькогене / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Сумец М.П. // Вестник ВГТУ. -1997. -вып.1-2. -С.88-89.

159. Агапов Б.Л. Реконструирование межфазной границы раздела в гетеросистеме GaAs-Ga₂Se₃./ Б.Л. Агапов, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, М.П. Сумец // Тезисы докладов XVII Российской конференции по электронной микроскопии (ЭМ - 98), Черноголовка, 1998. -С.135.

160. Агапов Б.Л. Реконструкция и электронные состояния гетерограницы Ga₂Se₃-GaAs / Б.Л. Агапов, И.Н. Арсентьев, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, М.П. Сумец // ФТП. -1999. –Т.33. –Вып.6. -№3. –С.712-715.

161. Агапов Б.Л. Электронномикроскопическое исследование наноразмерных структур GaAs(100)/(Ga₂Se₃)/GaAs / Б.Л. Агапов, Н.Н. Безрядин, Котов Г.И., С.В. Кузубов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. -2007. -№12. -С.62-65.

162. Безрядин Н.Н. Компьютерные технологии для обработки физического эксперимента / Н.Н. Безрядин, Татохин Е.А., Котов Г.И., Васильева Л.В. // Современные проблемы механики и прикладной математики. Сборник трудов международной школы-семинара.- Воронеж, 2005.-Ч.1.-С. 48-50.

163. Ueno K. Growth and characterization of Ga₂Se₃/GaAs(100) epitaxial thin films /
K. Ueno, M. Kawayama, Z. R. Dai, A. Koma, F. S. Ohuchi. // J. of Crystal Growth. 1999. -207. -Iss.1-2. -P.69-76.

164. Безрядин Н.Н. Реконструкция границы раздела в наногетероструктурах Ga₂Se₃/GaAs(100) и In₂Se₃/InAs(100)/ Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, С.В. Кузубов, Я.А. Болдырева, Б.Л. Агапов // Кристаллография. -2011. -Т.56. -№3, -С.565-569.

165. JCPDS-ICDD, 1995, PDF-2 Sets 1-45 database, Newton Square, Pa 19073, USA, card № : 08-0387, 44-931, 44-1012, 20-0492, 34-0455, 20-0494, 34-1279, 20-0493, 34-1313, 23-0294, 32-389, 5-724.

166. Безрядин Н.Н. Псевдоморфизм в системе арсенид индия – селенид индия / Н.Н.Безрядин, А.В.Буданов, Е.А. Татохин, Г.И. Котов, Б.Л. Агапов // Вестник ТГУ. -2000. –т.5. –вып.2-3. –С.322-323.

167. Pulci O. Structure and Energetics of P-rich GaP(001) Surfaces / O. Pulci, W.G. Schmidt, F. Bechstedt // Phys. Stat. Sol. (a). -2001. -V.184. -No.1. -P.105-110.

168. Yuan Z. L. Neutralized (NH₄)₂S solution passivation of III–V phosphide surfaces / Z. L. Yuan, X. M. Ding, B. Lai, and X. Y. Hou, E. D. Lu, P. S. Xu, and X. Y. Zhang // Appl. Phys. Lett. -1998. –V.73. –P.2977-2979.

169. Lu Z.H. Structure of S on a passivated GaP(100) surface / Z.H. Lu, M.J. Graham //J. Appl. Phys., -1994. –V.75. –P.7567-7569.

170. Fukuda Y. H₂S treated GaP(001) surface studied by low-energy electron diffraction, Auger electron spectroscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy / Y. Fukuda, N. Sanada, M. Kuroda, Y. Suzuki // Appl. Phys. Lett. -1992. –V.61. –P.955-957.

171. Fukuda Y. Spectroscopic evidence for reduction of unoccupied states in the band gap of GaP(001) by H₂S passivation / Fukuda Y., M. Shimomura, N. Sanada, and M. Nagoshi // J. Appl. Phys. -1994. -V.76. -P.3632-3634.

172. Dudzik E. The adsorption of H_2S on InP(110) and GaP(110) / E. Dudzik, R. Whittle, C. Muller, I.T. McGovern, C. Nowak, A. Markl, A. Hempelmann, D.R.T. Zahn, A. Cafolla, W. Braun // Surf. Sci., -1994. -V.307-309. -P. 223-227.

173. Sanada N. Clean GaP(001)-(4×2) and H₂S-treated (1×2)S surface structures studied by scanning tunneling microscopy / N. Sanada, M. Shimomura, Y. Fukuda, and T. Sato // Appl. Phys. Lett. -1995. -V.67. -P.1432-1434.

174. Otaki Y. X-ray study of the modulated structure in as-grown Ga₂Te₃ crystals with the defect zinc-blende lattice / Y.Otaki, Y.Yanadori, Y.Seki, M.Tadano, S.Kashida // J. Solid State Chem. -2009. –V.182. -P.1556–1562.

175. Ohtake A. Structure of Se-adsorbed GaAs(111)A- $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ -R30⁰ surface / A. Ohtake, T. Komura, T. Hanada, S. Miwa, T. Yasuda, K. Arai, T. Yao // Phys. Rev. B.-1999. -V.59, -No.12. -P.8032 - 8036.

176. Chuasiripattana K. Atomic geometry and electronic states on GaAs(111)A-Se($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) / K. Chuasiripattana, R. H. Miwa, G.P. Srivastava // Surface Science. – 2004. –V.566-568. - P.909-915.

177. Лебедев М.В. Реконструкция поверхности InSb(111)А при адсорбции серы/ М.В. Лебедев, М. Shimomura, Y. Fukuda. // ФТП. -2007. –Т. 41. -вып.5.- С.539-543.

178. Ichikawa S. Surface structures and electronic states of clean and $(NH_4)_2S_x$ -treated InAs(111)A and (111)B / S. Ichikawa, N. Sanada, N. Utsumi, and Y. Fukuda // J. of Appl. Phys. -1998. -V.84. -No.7. -P.3658-3663.

179. Ichikawa S. Structure of an InAs(111)A-(2×2)S surface studied by scanning tunneling microscopy, photoelectron spectroscopy, and x-ray photoelectron diffraction / S. Ichikawa, N Sanada, S. Mochizuki, Y. Esaki, and Y. Fukuda // Phys. Rev. B.-2000. – V.61. -No.19. –P.12982 – 12987.

180. Tsai J.S. Observation of vacancy ordering structure in GaP nanobelts / J.S. Tsai,
F.R. Chen, J.-J. Kai, C.C. Chen, R.-T. Huang, M.-S. Wang, G.-C. Huang, G.-G. Guo,
M.-U. Yu //J. of appl. Phys. -2004. -V.95. -N.4. –P. 2015-2019.

181. Itagaki S. Surface Structures of Clean and Sulfur-Treated GaP(111)A Studied Using AES, LEED, and STM / S. Itagaki, M. Shimomura, N. Sanada, and Y. Fukuda // e-J. Surf. Sci. Nanotech. -2009.-V.7 –P.213-216.

182. Безрядин Н.Н. Наноразмерный слой фазы А^Ш₂В^{VI}₃(111) с упорядоченными вакансиями катиона на GaAs(111) и InAs(111) / Безрядин Н.Н., Г.И. Котов, С.В. Кузубов, Б.Л. Агапов // Кристаллография, -2010, -т.55. №5. -С.896-899.

183. Bezryadin N.N. Stabilization of $A^{III}B^V$ surface reconstruction by pseudomorphous layer $A_2^{III}B_3^{VI}$ on GaAs and InAs / N.N. Bezryadin, G.I. Kotov, S.V. Kuzubov [et. al.] // International Conference «Crystal Materials'2010» (ICCM'2010)-Kharkov, Ukraine, May 31 – June 03, -2010. – P.148.

184. Jacobi K. Angular resolved UPS of surface states on GaAs(111) prepared by molecular beam epitaxy/ K. Jacobi, C.V. Muschwitz, W. Ranke // Surf. Sci. -1979. - V.82. -№1. -P.270-282.

185. Безрядин Н.Н. Поверхностная фаза Ga₂Se₃ на GaP(111) / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Кузубов С.В., Власов Ю.Н., Панин Г.А., Кортунов А.В., Рязанов А.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы – 2013. -№4. –С.375-379.

186. Котов Г.И. Реконструкция поверхности А^ШВ^V(111) в наногетероструктурах сформированных обработкой в парах селена / Г.И. Котов, С.В. Кузубов, Ю.Н. Власов, Б.Л. Агапов, Н.Н. Безрядин // V всероссийская конференция «ФАГРАН-2010», г. Воронеж, 4-8 октября, 2010 г., материалы конференции, -Т.1, -С.378-379.

187. Котов Г.И. Влияние обработки в парах селена на структуру поверхности GaP и электрические характеристики диодов Шоттки с контактами из Al и Au / Г.И. Котов, С.В. Кузубов, Б.Л. Агапов, Ю.Н. Власов, А.В. Кортунов // Твердотельная электроника и микроэлектроника (межвузовский сборник научных трудов) ВГТУ, Воронеж, -2010, -C.119–123.

188. Moriarty P. Photoelectron core-level spectroscopy and scanning-tunnelingmicroscopy study of sulfur-treated GaAs(100) surface / P. Moriarty, B. Murphy, L. Roberts, A.A. Cafolla,G. Hughes, L. Koenders, P. Bailey // Phys. Rev. B. -1994.-V.50. –No.19. –P.14237-14244.

189. Wu Y. Growth and characterization of ZnSe on $(NH_4)_2$ S-treated GaAs substrates: effect of GaAs surface microstructure on the growth rate of ZnSe / Y. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita // J. Crystal Growth. -1991. –V.111. –P.757-761.

190. Kim J.-W. A study on the structural distribution of Se-passivated GaAs surface / J.-W. Kim, S.-H. Sa, M.-G. Kang, H.-H. Park // Thin Solid Films. -1998. -V.332. - P.305-311.

191. Ипатова И.П. Изменение симметрии при фазовых переходах второго рода на поверхности / И.П. Ипатова, Ю.Э. Китаев, А.В. Субашиев // Письма в ЖЭТФ. - 1980. –Т.32. –вып.10. –С.587-590.

192. Безрядин Н.Н. Получение плёнок полупроводниковых соединений в квазизамкнутом объёме / Безрядин Н.Н., Сыноров Ю.В., Самойлов А.М., Прокопова Т.В., Сизов С.В. // Вестник ВГТУ. -2002. –вып.1.11. –С.47-51.

193. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов: Пер. с англ. М.: Мир. -1968. -574 с.

194. Миленин В.В. Переходный слой поверхностно – барьерных структур на Si и GaAs / В.В. Миленин, Р.В. Конакова // Петербургский журнал электроники. - 2003.-№2. -С. 13-26.

195. Van Laar J. Influence of Volume dope on Fermi level position at gallium arsenide surface/ J. Van Laar, I.I. Scheer // Surf. Sci. -1967. -V.8. N3. -P.342-356.

196. Duke C.B. Summary Abstract: Atomic geometries of the (110) surfaces of III-V compound semiconductors: Determination by the total-energy minimization and elastic low-energy electron diffraction/ C.B. Duke, C. Mailhiot, A. Paton et al. // J. Vac. Sci.Technol. B. -1985. -V.3, № 4. -P.1087-1088.

197. Spicer W.E. Fundamental studies of III-V surfaces and III-V oxide interface/W.E. Spicer, I. Lindau, P. Pianetta et al. // Thin Solid Pilms. -1979. -V.56, N 1/2. -P.1-19.

198. Spicer W.E. Unified mechanism for Shottky – barrier formation and III-V oxide interface states// W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C.Y. Su, P. Chye// Phys. Rew. Lett. -1980. -V.44, №6. -P.420-423.

Brundle C.R. Oxygen interaction with GaAs surfaces: an XPS/UPS study/ C.R.
Brundle, D. Seybold// J. Vac. Technol. -1979. -V.16, №5. -P.1186-1190.

200. Childs K.D. Species-specific densities of states of Ga and As in the chemisorption of oxygen on GaAs (110) / K.D. Childs, M.G. Lagally // Phys. Rev. B. - 1984. -V.30, №10. -P.5742-5752.

201. Spicer W.E. The surface electron structure of III-V compounds and the mechanism of Fermi level pinning by oxigen (passivation) and metal (Schottky barrier)/

W.E. Spicer, P.W. Ghye, C.M. Garner, I. Lindau, P. Pianetta. // Surface Sci. -1979. -V.86. -P.763-768.

202. Kirchner P.D. Oxide layers on GaAs prepared by thermal, anodic and plasma oxidation in-depth profiles and annealing effects// P.D. Kirchner, A.C. Warren// Thin Solid Films. -1979. -V.56. -P.63-73.

203. P.D. Kirchner P.D. Oxide passivation of photochemically unpinned GaAs/ P.D.
Kirchner, A.C. Warren, J.M. Woodall, etc // J. Electrochem. Soc. 1988. -V. 135, № 7. P.1822-1824.

204. Chang C.C. Chemical preparation of GaAs surfaces and their characterization by Auger-electron and X-ray photo-emission spectroscopies/ C.C. Chang, P.H. Citrin, B. Schwartz.// J. Vac. Sci. Technol. -1977. -V.14. №4. -P. 943-952.

205. Citrin P.H.. Atomic geometry of cleavage surfaces of tetrahedrally cootdinated compound semiconductors// J. Vac. Sci. Technol.// P.H. Citrin, B. Schwartz/- 1976. - V.13, №4. -P. 761-768.

206. Э.Х. Родерик. Контакты металл-полупроводник: Пер. с англ. М.: Радио и связь, 1982.-208 с.

207. Heine V. Theory of surface states /V. Heine // Phys. Rev.A. -1965. -V.138, N 6.-P. 1689-1696.

208. Mead C.A. Surface scales on semiconductor crystals/ C.A. Mead// Appl. Phys. Lett. -1965. -V. 6. -P. 103-104.

209. Louie S.G. Iconicity and the theory of Shottky barriers/ S.G. Louie, J.R. Chelikowsky, Cohen M.L// Phys. Rev. B.-1977. -V. 15. -P. 2154-2462.

210. Tersoff J. Schottky barrier heights and the continuum of gap states/ J. Tersoff// Phys. Rev. Lett. -1984. -V. 52, №6. -P. 465-468.

211. Tersoff J. Calculation of Schottky barriers heights from semiconductor band structures/ J. Tersoff// Surf. Sci. 1986. -V.168, № 1-3. P. 275-284.

212. Tersoff J. Theory of semiconductors heterojunctions: The role of quantum dipoles/ J. Tersoff// Phys. Rev. B. -1984. -V. 30,№8. -P. 4874-4877.

213. Spicer W.E. Unified defect model and beyond/ W.E. Spicer, I. Lindau, P.P. Skeath, O.Y. Su // J. Vac. Sci. Technol. B. -1980. -V. 17, № 5. -P. 1019-1027.

214. Weber E.R. AsGa antisite defects in GaAs/ E.R. Weber, J. Schneider // Physika. -1983. -V. 116. -P. 333-340.

215. Spicer W.E. The advanced unified defect model for Schottky barrier formation/
W.E. Spicer, Z. Liliental-Weber, E. Weber, etc // J. Vac. Sci. Technol. B. -1988. -V.6,
№ 4. -P.1245-1251.

216. Monch W. Role of virtual gap states and defects in metal-semiconductor contacts/ W. Monch// Phys. Rev. Lett. -1987. -V. 58, № 12. -P. 1260-1263.

217. W. Monch. Chemical trends in Schottky barriers: Charge transfer into adsorbate-induced gap states and defects/ W. Monch// Phys. Rev. B. -1988. -V. 37, № 12. -P. 7129-7131.

218. Monch W. Mechanisms of Schottky barrier formation in metal-semiconductor contacts/ W. Monch// J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. -V. 6, №4. -P. 1270-1276.

219. Hasegawa H. On the electrical properties of compound semiconductor interfaces in metal/insulator/semiconductors structures and the possible origin of interface states/ .H. Hasegawa, T. Sawada// Thin Solid Films. 1983. V. 103, $N_{\rm P}$ 1. P. 119-140.

220. Hasegawa H. Hybrid orbital energy for heterojunction band lineup/ H. Hasegawa, H. Ohno, T. Sawada// Japan J. Appl. Phys. 1986. V. 25. P. L265-L268.

221. Hasegawa H. Unified disorder induced gap state model for insulatorsemiconductor and metal-semiconductor interfaces/ H. Hasegawa, H. Ohno// J. Vac. Sci. Technol. B. -1986. -V. 4, № 4. -P. 1130-1136.

222. Walukiewicz W. Fermi level dependent native defects formation: Consequences for metal - semiconductor and semiconductor – semiconductor interfaces/ W. Walukiewicz // J. Vac. Sci. Technol. B. -1988. -V. 6, № 4. -P. 1257-1262.

223. Walukiewicz W. Amphoteric native defects in semiconductors/ W. Walukiewicz// Appl. Phys. Lett. -1989. -V. 54, № 21. -P. 2094-2096.

224. Sandroff C.J. Pramatic enhancement in the gain of a GaAs/GaAlAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation/ C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.C. Bischoff, etc // Appl. Phys. Lett. -1987. -V.51, N1. -P.33-35.

225. Yablonovich E. Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surfaces/ E. Yablonovich, C.J Sandroff., R. Bhat, etc// Appl.Phys.Lett. -1987.-V. 51, N6. -P.439-441.

226. Sandroff C.J. Electronic passivation of GaAs surfaces through the formation of arsenic-sulfur bands/ C.J Sandroff., M.S. Heyde, L.A. Farrow, etc// Appl. Phys. Lett. - 1989. -V.54, N4. -P.362-364.

227. Carpenter M.S. Effect of Na_2S and $(NH_4)_2S$ edge passivation treatments on the dock current – voltage characteristics of GaAs p-n diodes/ M.S. Carpenter, M.R. Melloch, etc// Appl. Phys. Lett. -1988–V. 52.-P. 2157-2159.

228. Carpenter M.S. Schottky barrier formation on (NH₄)₂S-treated n- and p-type (100) GaAs/ M.S.Carpenter, M.R. Melloch, T.E. Dungan // Appl. Phys. Lett. -1988. - V. 53, N 1. -P.66-68.

229. Min-Gu Kang. Surface preparation and effective contact formation for GaAs surface/ Min-Gu Kang, Hyung-Ho Park// Vacuum. -2002. -V.67, I.1. -P.91-100.

230. Ji-Wan Kim. A study on the structural distribution of Se-passivated GaAs surface/ Ji-Wan Kim, Seung-Hoon Sa, Min-Gu Kang, Hyung-Ho Park// Thin Solid Films. -1998. -V.332, I.1-2. -P. 305-311.

231. Seung-Hoon Sa. The comparative analysis of S and Se in an (NH₄)₂(S,Se)_{1,08}treated GaAs(100) surface/ Seung-Hoon Sa, Min-Gu Kang, Hyung-Ho Park, Kuing-Hui Oh// Surface and Coating Technology. -1998. -V. 100-101. -P. 222-228.

232. Belkovich S. GaAs surface chemical passivation by (NH₄)₂S+Se and effect of annealing treatment/ S. Belkovich, C. Aktik, H. Xu, E.L. Ameziane// Solid-State Electronics. -1996. -V. 39, I.4. -P.507-510.

233. Meskinis S. Effect of selenious acid treatment on GaAs Schottky contacts/ S. Meskinis, S. Smetona, G. Balcaitis, J. Makutas// Sem. Sci. Technol. 1999. -V. 14. -P. 168-172.

234. Lai P.H. Improved Temperature-Dependent Characteristics of a Sulfur-Passivated AlGaAs/InGaAs/GaAs Pseudomorphic High-Electron-Mobility Transistor/ P.H. Lai, S.I. Fu, Y.Y. Tsai, C.W. Hung, C.H. Yen, H.M. Chuang, and W.C. Liuz //Journal of The Electrochemical Society. -2006. –V.153. No7. –P.G632-G635. 235. Islam A. B. M. O. Passivation of GaAs surface by GaS/ A. B. M. O. Islam, T. Tambo, C. Tatsuyama// Vacuum. -2000. -V. 59, I.4.-P.894-899.

236. Scimeca T. Surface chemical bonding of selenium-treated GaAs(111)A, (100) and (111)B/ T. Scimeca, Y. Watanabe, R. Berrigan, etc.// Phys. Rev. B.-1992. –V. 46, 10201-10206.

237. Chambers S.A. Structure, chemistry and band bending at Se-passivated GaAs(001) surface/ S.A. Chambers, V.S. Sundaram// Appl. Phys. Lett. -1990. -V. 57, I.22. -P.2342-2344.

238. Fukuda Y. Spectroscopic evidence for reduction of unoccupied states in the band gap of GaP(001) by H_2S passivation / Y. Fukuda, M. Shimomura, N. Sanada, and M. Nagoshi // J. Appl. Phys. -1994. -V.76, -P.3632-3634.

239. Yuan Z. L. Neutralized (NH₄)₂S solution passivation of III–V phosphide surfaces / Z.L. Yuan, X.M. Ding, B.Lai, X.Y. Hou, E.D. Lu, P.S. Xu, X.Y. Zhang // Appl. Phys. Lett. -1998. –V.73, N.20. –P.2977-2979.

240. Banerjee K. Study of Short- and Long-Term Effectiveness of Ammonium Sulfide as Surface Passivation for InAs/GaSb Superlattices Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy / K. Banerjee, S. Ghosh, E. Plis and S. Krishna // J. of Electronic Materials, -2010. -V.39. -No.10. –P.2210-2214.

241. Львова Т.В. Сульфидная пассивация подложек InAs(100) в растворах Na₂S
/ Т.В. Львова, И.В. Седова, М.С. Дунаевский, А.Н. Карпенко, В.П. Улин, С.В.
Иванов, В.Л. Берковиц // ФТТ. -2009. –Т.51. -Вып.6 –С.1055-1061.

242. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов: в 2-х книгах. Кн.1. Пер. с англ.- М.: Мир, -1984.-456 с.

243. Cowley A.M. Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems / A.M. Cowley, S.M. Sze //J. of Appl. Phys. -1965. -V.36. -N.10.-P.3212-3220.

244. Безрядин Н.Н. Пассивация поверхности GaP(111) обработкой в парах селена / Безрядин Н.Н., Котов Г. И., Арсентев И.Н., Кузубов С.В., Власов Ю.Н., Панин Г.А., Кортунов А.В. //. Письма в ЖТФ –2014. -Т.40. –Вып.3. –С.20-26.

245. Mead C.A. Fermi Level Position at Metal-Semiconductor Interfaces / C.A. Mead, W.G. Spitzer //Phys. Rev. -1964. -V.134. -N.3A. –P.A713-A716.

246. Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник: Пер. с англ./ Э.Х. Родерик.
- М.:: Радио и связь, 1982.-208 с.

247. Безрядин Н.Н. Влияние обработки в парах селена на дефекты приповерхностной области арсенида галлия. / Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, Ю.Н. Власов, А.А. Стародубцев, Р.К. Bhatnagar, Р.С. Mathur // Известия высших учебных заведений. - Сер. Физика.-2009. -№4. -С.72-76.

248. Markov A.V. Comparison of deep levels spectra and electrical properties of GaAs crystals grown by vertical Bridgeman and by liquid encapsulated Czochralski methods / A.V. Markov, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, Y.N. Bolsheva, A.V. Govorkov, B.N. Sharonov // Solid-State Electronics. -2002. -V.46, -P.269.

249. Drummond T.J. Schottky barriers on GaAs: Screened pinning at defect levels /
T.J. Drummond // Phys. Rev. B. -1999. -V.59, N.12. –P.8182.

250. Bourgoin J.C. Native defects in gallium arsenide / J.C. Bourgoin, H.J. von Bardeleben, D. Stievenard // J. Appl. Phys. -1988. -V.64. -N.9. -P.R65-R91.

251. Агаев Я.А. Влияние примеси Ga на спектр фотопроводимости монокристаллов GaAs / Я.А. Агаев, Г. Гарягдыев, В.В. Гордиенко и др. // Изв. АН ТССР. Сер."Ф". –1986. –№5. –С.96-97.

252. Lang D.V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors / D.V. Lang // J. of Appl. Phys. -1974. -V.45. -No.7. -P.3023-3032.

253. Берман Л.С., Лебедев А.А. Ёмкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука. -1981. 176 с.

254. Капустин Ю.А., Колокольников Б.М. / В сб. науч. трудов «Электрическая релаксация и кинетические явления в твёрдых телах» // РГПУ. С.- Петербург. - 1992. –С.74-78.

255. Hughes G.J. An investigation of the passivating effects of hydrogen sulphide on GaAs(100) surface / Hughes G.J., Roberts L., Henry M.O., McGuigan K., O'Connor G.M. and et. al. // Mater. Sci. and Engin. B. -1991. -V.9, -N.1. -P.37-41.

256. Левин М.Н. Автоматизированный DLTS спектрометр / М.Н. Левин, А.В. Каданцев, Г.И. Котов, А.В. Татаринцев, Ю.К. Шлык // Материалы международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры», Москва, 7-10 сентября 2004. -Ч.2. -С.206-209.

257. Каданцев А.В. Автоматизированная установка для ёмкостной спектроскопии полупроводников / Каданцев А.В., Котов Г.И., Левин М.Н., Татаринцев А.В., Шлык Ю.К. // ПТЭ. -2004. -№6. -С.138-139.

258. Безрядин Н.Н. Методика регистрации и анализа изотермической релаксации ёмкости полупроводниковых гетероструктур / Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, А.В. Каданцев, Л.В. Васильева, Ю.Н. Власов // ПТЭ. -2010. -№3. -С.119-122.

259. Котов Г.И. Исследование дефектов в приповерхностной области GaAs методом DLTS / Г.И. Котов, А.В. Каданцев, Л.В. Васильева, Ю.Н. Власов // Твердотельная электроника и микроэлектроника (межвузовский сборник научных трудов) ВГТУ, Воронеж, 2008, -С. 108 – 112.

260. Bourgoin J.C. Native defects in gallium arsenide / J.C. Bourgoin and H.J. Bardeleben, D. Stevenard // J. of Appl. Physics. -1988. -V.64. -N. 9. –P.R65-R91.

261. Reddy C.V. Nature of the bulk defects in GaAs through high-temperature quenching studies / C.V. Reddy, S. Fung, C.D. Beling // Phys. Rev. B. -1996. -V.54. - No.16. –P.11290-11297.

262. Overhof H. Defect identification in the As_{Ga} family in GaAs / H. Overhof and J.-M. Spaeth // Phys Rev B. -2005. -V.72, -P.115205-115214.

263. Drummond T. J. Schottky barriers on GaAs: Screened pinning at defect levels /
T. J. Drummond // Phys. Rev. B. -1999. -V.59, -No.12. –P.8182-8194.

264. Kabiraj D. Observation of Metastable and Stable Energy Levels of EL2 in Semi-insulating GaAs / D. Kabiraj and S. Ghost // Appl. Phys. Lett. -2005. -V.87, - P.252118.

265. Безрядин Н.Н. Влияние финишной подготовки поверхности арсенида галлия на спектр электронных состояний n-GaAs(100)/ Безрядин Н.Н., Котов Г.И.,

Арсентьев И.Н., Власов Ю.Н., Стародубцев А.А. // ФТП –2012. -Т.46. –Вып.6. – С.756-760.

266. Marrakchi G. Electric field depressed emission from a Au/GaAs near-interface state / G. Marrakchi, M. Gavard, G. Guillot, E. Rosencher, A. Nauailhat // Appl.Phys.Lett. -1989, -V.54. -No.6. -P.540.

267. Брунков П.Н. Емкостные исследования электронных ловушек в низкотемпературном арсениде галлия / П.Н. Брунков, А.А. Гуткин, А.К. Моисеенко, Ю.Г. Мусихин, В.В. Чалдышев и др. // ФТП. -2004. –Т.38. -Вып.4. – С.401-406.

268. Брудный В.Н. U – пик в спектрах DLTS n- GaAs, облучённого быстрыми нейтронами и протонами (65 МэВ) / В.Н. Брудный, В.В. Пешев // ФТП. -2004. – Т.37. –Вып.2. –С.151-155.

269. Безрядин Н.Н. Пассивация поверхности арсенида галлия халькогенидом галлия / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Кузубов С.В., Арсентьев И.Н., Тарасов И.С. и др. // Письма в ЖТФ. -2008. -Т.34. -№10. -С.47-52.

270. Левин М.Н. Воздействие импульсных магнитных полей на спектр поверхностных электронных состояний монокристаллов арсенида галлия / Левин М.Н., Татаринцев А.В., Дронов А.С., Каданцев А.В., Котов Г.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. -Т.7. -№ 4. –С. 353-357.

271. Белявский В.И. Магнонный механизм реакции дефектов в твёрдых телах /
В.И. Белявский, Ю.В. Иванков, М.Н. Левин // ФТТ. -2006. -Т.48. -Вып.7. -С.12551259.

272. Татаринцев А.В. Радиационная аннигиляция дефектных комплексов в полупроводниках / Татаринцев А.В., Каданцев А.В., Котов Г.И., Гитлин В.Р., Левин М.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. -Т.8. -№ 4. –С. 243-245.

273. Патент № 2494493 «Способ консервации поверхности подложек из арсенида галлия» / Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, И.Н. Арсентьев, С.В. Кузубов, Ю.Н. Власов, А.В. Кортунов // опубл. 27.09.2013.

274. Гуртов В.А. Твёрдотельная электроника: учебное пособие, М.; «Техносфера», 2008 г. – 512 С.

275. Miczek M. Influence of surface and bulk traps on non-equilibrium phenomena at GaAs and GaN surfaces / Miczek M., Adamowicz B., Hashizume T., Hasegawa H. // Optica Applicata. -2005. -V.35. -No.3. -P.355-361.

276. Кузьменко Р.В. Комбинированные фотоотражательные/фотолюминесцентные измерения для исследования электронных свойств поверхностей полупроводников / Р.В. Кузьменко, А.В. Ганжа, Э.П. Домашевская, С. Хильдебрант, Й. Шрайбер // ФТТ.-2000.–Т.42. – вып. 12. – С.2136-2139.

277. Кузьменко Р.В. Комбинированные фотоотражательные/фотолюминесцентные измерения для исследования пассивации поверхности полупроводника / Р.В. Кузьменко, А.В. Ганжа, Э.П. Домашевская, П.В. Рясной // ЖТФ.-2002.–Т.72. – вып.2. – С.84-87.

278. Андреев В.М. Гетероструктурные солнечные элементы / Андреев В.М. // -ФТП. -1999. –Т.33. –вып. 9. –С.1035-1038.

279. Дмитрук Н.Л. Сульфидная пассивация текстурированной границы раздела поверхностно-барьерного фотопреобразователя на основе арсенида галлия / Дмитрук Н.Л., Барковская О.Ю., Мамонтова И.Б. // ЖТФ. -1999. -Т.69, -№ 6. - С.132-134.

280. Tseng Ch.-Y. Progress in photovoltaics: research and applications / Ch.-Y. Tseng, Ch.-K. Lee, Ch.-T. Lee // -2011. -V.19, -№4. -P.436-441.

281. Котов Г.И. Установка для измерения фото-ЭДС и фототока полупроводниковых гетероструктур. / Котов Г.И., Панин Г.А., Титов С.А., Власов Ю.Н. // Вестник ВГТУ. -2012.–Т.8. –№ 8. –С.163-166.

282. Безрядин Н.Н. Формирование наногетероструктур в системах $A^{III}B^{V}$ - $A_2^{III}B_3^{VI}$, обработкой поверхности $A^{III}B^{V}$ в парах халькогена / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Кузубов С.В., Власов Ю.Н. // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников. -С.-Петербург, 16 – 20 сентября 2013, - С.158.

283. Безрядин Н.Н. Фотоэлектрические преобразователи на основе Si различной ориентации с наноразмерными плёнками Ga₂Se₃ / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Кузубов С.В., Власов Ю.Н., Буданов А.В., Панин Г.А. // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников. -С.-Петербург, 16 – 20 сентября 2013, -С.163.

284. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов: в 2-х книгах. Кн.2. Пер. с англ.- М.: Мир, -1984.-455 с.

285. Shockley W. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells /
W.Shockley and H.J.Queisser // J Appl Phys. -1961. -V.32. -P.510.

286. Алфёров Ж.И. Тенденции и перспективы развития солнечной энергетики / Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев // -ФТП. -2004. -Т.38. -№8. -С.937-948.

287. King R.R. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multi-junction solar cells / R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, and N.H. Karam // Appl.Phys. Let. -2007, -V.90, -P.183516.

288. Залесский В.Б. Безкадмиевые тонкоплёночные гетерофотоэлементы Cu(In, Ga)Se₂/(In₂Se₃): создание и свойства / В.Б. Залесский., В.Ю. Рудь, В.. Гременюк, Ю.В. Рудь, Т.Р. Леонова, А.В. Кравченко, Е.П. Зарецкая, М.С. Тавинов // ФТП. – Т.41. Вып.8. –С.992-997.

289. Боднарь И.В. Электрические свойства монокристаллов In₂Se₃ и фоточувствительность барьеров Шоттки Al/In₂Se₃ / И.В. Боднарь, Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М. Сергинов // ФТП. -2009. –Т.43. -Вып.9. -С.1179-1182.

290. Драпак С.И. Электрические свойства и фото-чувствительность изотипного гетероконтакта n-In₂Se₃ - n-InSe / С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк // Прикладная физика. -2006. -№ 1. -С.76-82.

291. M. Bhatnagar, P.K. Bhatnagar High level illumination effect on MS'S solar cell characteristics with a new material Ga₂Se₃, as an intermediate layer / M. Bhatnagar, P.K. Bhatnagar // J. Of Mater. Science. -1998. -V.33. -P.2179-2180.

292. Сысоев Б.И. Получение и структура пленок селенида галлия на кремнии / Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Сыноров Ю.В., Кузьменко Т.А. // Изв. АН СССР, сер. Неорг. Материалы. -1991. -T.27, -№ 3, -C.470-473.

293. Безрядин Н.Н. Электронные состояния на границе раздела кремнийселенид галлия / Н.Н. Безрядин, А.С. Дронов, Т.А. Кузьменко и др. // Микроэлектроника. -1998. –Т.27, -№5. -С.353-356.

294. Спектр солнечного излучения (электронный ресурс)(www.globalwarmingart.com/wiki/File:Solar_Spectrum_png)

295. Fan J.C.C. Optimal design of high-efficiency tandem cells. / John C. C. Fan, B-Y. Tsaur, and B. J. Palm // 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, CA, -1982. –P.692-701.

296. Безрядин Н.Н. Структура гетерограницы Ga₂Se₃ – Si / H.Н. Безрядин, Ю.В. Сыноров, Г.И. Котов, С.В. Кузубов // Конденсированные среды и межфазные границы. -2011. –Т.13. -№ 4. -С.409—412.

297. Безрядин Н.Н. Получение плёнок полупроводниковых соединений в квазизамкнутом объёме / Безрядин Н.Н, Сыноров Ю.В., Самойлов А.М., Прокопова Т.В., Сизов С.В. // Вестник ВГТУ. -2002. -№ 1.11 -С. 47-51.

298. Сысоев Б.И. Получение слоёв арсенида галлия на кремнии в квазизамкнутом объёме / Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Сыноров Ю.В., Кузьменко Т.А. // Электронная техника. Сер. Материалы. -1991. –вып.3. –С.21-24.

299. Markvart T., Castaner L. Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation (Part 2). Elsevier. -2005. -555 P.

300. Тематические базы данных, Новые полупроводниковые материалы (электронный ресурс) // (www.ioffe.ru.)