На правах рукописи

Ship

## Котов Геннадий Иванович

# ЭЛЕКТРОННЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ТИПА $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^V$ С БАРЬЕРОМ ШОТТКИ

Специальность 01.04.10 - «физика полупроводников»

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Воронеж - 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Научный	доктор физико-математических наук, профессор
консультант:	Безрядин Николай Николаевич
Официальные	Шашкин Владимир Иванович доктор физико-
оппоненты:	математических наук, профессор, ФГБУН «Институт физики микроструктур РАН», заведующий отделом технологии наноструктур и приборов
	<b>Тимошенко Виктор Юрьевич</b> доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», профессор кафедры общей физики и молекулярной электроники:
	Калинин Юрий Егорович доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», заведующий кафедрой физики твёрдого тела.
Ведущая организация:	ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской Академии Наук», г. СПетербург.

Защита состоится « 25 » июня 2015 г. в 15<sup>20</sup> на заседании диссертационного ΦΓБΟΥ ΒΠΟ «Воронежский государственный Л.212.038.10 при совета университет» по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ВГУ, физический факультет, ауд. 428.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет» по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1 и на сайте ВУЗа http://www.vsu.ru., с авторефератом также на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки РФ http://vak.ed.gov.ru.

Автореферат разослан « » мая 2015 г.

Mapurallith

Ученый секретарь

Маршаков Владимир Кириллович

диссертационного совета

Д.212.038.10

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Электронные Актуальность темы. И оптические свойства полупроводников А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> 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 А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> является то обстоятельство, что эти полупроводники являются двухкомпонентными соединениями. Поэтому поверхность материалов А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> 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 A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> 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 A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> 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

объясняющих закономерности и тенденции сегодняшний день моделей, закрепления уровня Ферми, отражает всю сложность и многогранность данной проблемы. Однако, современная технология во многом эмпирически продолжает преодолевать трудности и развиваться, накапливая богатый экспериментальный материал. К сожалению, поверхность и границы раздела существенным образом отличаются от объёма полупроводника, и поэтому их свойства во многом определяются историей финишной химической и термической подготовки. Многочисленные исследования показывают, что существуют различные источники И пути возникновения поверхностных электронных состояний (ПЭС) в полупроводниках А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> в зависимости от типа границы раздела и способа её формирования. Кроме того, ситуация осложняется тем, что в зависимости от химического состава полупроводников А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> 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 А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> может быть решена при условии комплексного подхода к анализу взаимосвязей физико-химических, структурных и электронных аспектов, отражающих свойства различных материалов  $A^{III}B^{V}$  или твёрдых растворов на их основе.

<u>Целью 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 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  $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$ ;

4

 исследование зависимости энергетического спектра локализованных состояний в запрещённой зоне GaAs от методики формирования и хранения гетероструктур Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs;

- исследование зависимости электрических и фотоэлектрических свойств гетероструктур Me/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs с барьером Шоттки от толщины слоя Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>;

- 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  $A_{2}^{II}B_{3}^{VI}$  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  $A_{2}^{III}B_{3}^{VI}$  путём совместного использования методов эллипсометрии, РСМА и АСМ;

 исследование возможностей применения полученных результатов для создания эффективных многопереходных солнечных элементов на основе гетероструктуры GaAs/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Si(111).

Научная новизна работы обусловлена тем, что впервые:

 установлена закономерность уменьшения плотности ПЭС в гетероструктурах A<sup>III</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub>/GaAs в зависимости от степени рассогласования параметров кристаллических решёток халькогенида галлия и арсенида галлия;

- установлены закономерности управления плотностью ПЭС в гетероструктурах типа A<sup>III</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub>/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, связанные с термостабильностью полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и технологическими условиями формирования;  обнаружено значительное увеличение фототока и фото-ЭДС в гетероструктурах с барьером Шоттки Au/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/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  $A^{III}_{3}B^{VI}_{4}$  и тонких слоях  $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$ ;

- 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<sup>III</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub> - GaAs и Ме/А<sup>III</sup><sub>2</sub>В<sup>VI</sup><sub>3</sub> – 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<sup>III</sup>B<sup>V</sup> в фазу А<sup>III</sup><sub>2</sub>В<sup>VI</sup><sub>3</sub> 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 А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>- А<sup>III</sup>2В<sup>VI</sup>3-Si(111).

<u>Методология и методы исследования</u>: основным объектом исследования являлись полупроводниковые гетероструктуры Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs, обладающие незначительным (~ 4 %) рассогласованием параметров кристаллических решёток. Для расширения поиска закономерностей на границах раздела были получены и исследованы гетероструктуры на основе GaAs с различными халькогенидами: Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/GaAs, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/GaAs и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3x</sub>Te<sub>3(1-x)</sub>/GaAs. Кроме того, с целью установления более общих закономерностей были получены и исследованы гетероструктуры In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/InAs и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaP. Для формирования всех типов гетероструктур использовались подложки  $A^{III}B^{V}$  двух видов ориентации [100] и [111].

В работе для исследования поверхности полупроводниковых гетероструктур и границ раздела применяли комплекс современных методов: Оже-электронная спектроскопия (ОЭС), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), атомносиловая микроскопия (АСМ), растровая и просвечивающая электронная микроскопия (РЭМ и ПЭМ), эллипсометрия. Для исследования электрофизических, фотоэлектрических и оптических свойств поверхности полупроводниковых гетероструктур и границ раздела применяли методы вольт-амперных и вольтфарадных характеристик (ВАХ и ВФХ), нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ), фото-ВАХ и фотолюминесценции.

#### Основные положения, выносимые на защиту:

**Положение 1.** Превышение стехиометрической концентрации мышьяка в GaAs на реальной поверхности и вблизи границы раздела в процессе формирования гетероструктур Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs обуславливает наличие в запрещённой зоне локализованных состояний, в основном ответственных за плотность ПЭС и закрепление уровня Ферми.

**Положение 2.** 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/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/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  $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30<sup>0</sup>  $\rightarrow A_3^{III}B_4^{VI}(111)(2\times 2)$  на подложках  $A^{III}B^{V}(111)$ .

Положение 5. Методом гетеровалентного замещения на поверхности InAs(100) получен тонкий слой новой псевломорфной кубической фазы co  $In_2Se_3(1 \times 1)$ стехиометрическими вакансиями катионов с параметром кристаллической решётки 0,564 нм.

**Положение 6.** Максимальную плотность ~ $(10^8-10^9)$  см<sup>-2</sup> наноостровков фазы  $A^{III}_2 B^{VI}_3$  или  $A^{III}_3 B^{VI}_4$ , образовавшихся в процессе гетеровалентного замещения, обусловлена микродефектами на реальной поверхности подложек  $A^{III} B^V$  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>Публикации.</u> Основные результаты диссертации опубликованы в 27 работах, в изданиях, соответствующих перечню ВАК, получены 2 патента РФ. Библиографический список публикаций приведен в конце диссертации.

Научные гранты, 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 Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-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<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> на основе монокристаллического кремния и полупроводников типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> для создания источников энергии с повышенной энергоэффективностью» 2013 г.

<u>Структура и объем диссертации.</u> Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, содержащего основные результаты и выводы, списка основных работ

9

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.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

<u>В первой главе</u> были рассмотрены общие физико-химические свойства полупроводников типа  $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$  со стехиометрическими вакансиями. Рассмотрены возможности образования непрерывных рядов твёрдых растворов в некоторых системах  $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$ , обусловленные близостью параметров кристаллических решёток, что является предпосылкой для возможного формирования бездефектной границы раздела в гетероструктурах на основе этих систем. Сделаны выводы, что наиболее благоприятные условия для образования протяжённых областей твёрдых растворов реализуются при гетеровалентном замещении атомов мышьяка на атомы селена или теллура.

Представлены результаты анализа электрофизических характеристик И химического состава поверхности И границ раздела методом OBC в гетероструктурах Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs с туннельно-прозрачными и протяжёнными (~ 50 нм) слоями Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Полученные данные позволили сделать вывод, что изменения высоты барьера Шоттки, связанные с плотностью ПЭС, определяются отклонением состава GaAs от стехиометрического на границе раздела. В случае с туннельнопрозрачными слоями Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> плотность ПЭС снижается, а в случае с протяжёнными слоями Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> нестехиометрический слой арсенида галлия, появляющийся на Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs, обуславливает появление границе раздела плотности ПЭС акцепторного типа.

Проанализированы значения ширины запрещённой зоны и параметров кристаллической решётки для полупроводников типа GaB<sup>V</sup> (GaP, GaAs, GaSb) и Ga<sub>2</sub>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>), имеющих структуру сфалерита. Аналогичное сопоставление значений для соединений типа  $InB^V$  и  $In_2B_3^{VI}$  невозможно, так как известно только одно соединение, кристаллизующееся в решётке сфалерита -  $In_2Te_3$ . Однако, воспользовавшись табличными значениями ковалентных радиусов и известной формулой Шомакера – Стивенсона, можно рассчитать длину связи и параметр кристаллической решётки типа сфалерита:

$$d_{12} = r_1 + r_2 - 0.09 (\chi_1 - \chi_2), a = 4d_{12} / \sqrt{3}$$

где  $d_{12}$  – длина связи между атомами,  $r_1$  и  $r_2$  – тетраэдрические ковалентные радиусы,  $\chi_1$  и  $\chi_2$  – электроотрицательности атомов, а - параметр кристаллической решётки. На основе полученных расчетов можно проследить зависимость параметра кристаллической решётки от электроотрицательности (ЭО) анионов в пниктидах и халькогенидах разных металлов (галлий и индий) (рисунок 1).



Из полученной зависимости, представленной на рис. 1, оценили значения параметров решёток гипотетических кубических фаз: сульфида индия  $In_2S_3$  (~ 5,44 Å) и селенида индия  $In_2Se_3$  (~ 5,68 Å).

Далее рассмотрены вопросы формирования квантовых точек на основе различных гетеросистем и кратко проанализированы факторы, влияющие на такие параметры, как поверхностная концентрация, однородность массива, размер и форма островка. Отмечается, что как преднамеренное, так и непреднамеренное изовалентное или гетеровалентное замещение атомов в процессе формирования гетероструктур с неизбежностью будет оказывать влияние на свойства и характеристики поверхности и границы раздела. Рассмотрены физико-химические основы и кинетика формирования протяжённых слоёв Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и установлено, что зависимость скорости роста плёнки от парциального давления паров селена при фиксированной температуре подложки GaAs позволяет сделать вывод о том, что именно диффузия селена через плёнку ограничивает скорость реакции.

На основе исследования методом электронной микроскопии на сколе гетероструктур Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs с протяжёнными (до 2000 нм) слоями показано, что нижняя часть слоя составляет 2/3 общей толщины, а верхняя - 1/3. С учётом стехиометрии химических реакций был предположен механизм образования слоя Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, который обусловлен протеканием двух последовательных реакций: 1 - реакция ГВЗ на границе раздела с выделением сверхстехиометричных атомов галлия и 2 - реакция взаимодействия сверхстехиометричных атомов галлия с селеном на поверхности плёнки. Из предложенной схемы следует, что с течением времени в процессе отжига фронт реакции 1 смещается вниз в объём подложки (2/3 общей толщины слоя), а фронт реакции 2 – вверх (1/3 общей толщины слоя). С учётом изоморфизма фаз GaAs и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, можно утверждать, что рост слоя вниз имеет топотаксический характер, а вверх – эпитаксиальный.

Используемый метод ГВЗ для формирования слоёв А<sup>III</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub> реализован как процесс термического отжига полупроводниковых подложек в парах халькогенов в

12

реакторе типа «квазизамкнутый объём» (КЗО) с горячими стенками, размещённом в вакуумной камере установки.

Во второй главе рассмотрены методы подготовки поверхности полупроводниковых подложек и образование собственных оксидов на поверхности полупроводников А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup>. В качестве основного метода подготовки поверхности подложек GaAs применялся метод химико-динамического полирования (ХДП) в растворе  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 5:1:1$  с последующим удалением образовавшихся оксидов в 10 % водном растворе HCl. Методом АСМ установлено, что при прочих равных условиях подготовки подложек относительная неоднородность поверхности GaAs(100) имеет в 4-5 раз большие значения, чем GaAs(111). Подложки InAs подготавливались методом ХДП в смеси HNO<sub>3</sub>:HF:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:8:4 с последующим удалением образовавшихся оксидов в 10 % водном растворе НСІ. Для ХДП поверхности подложек GaP применялся водный раствор, содержащий 1,0 моль/л К<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и 1,3 моль/л КОН при температуре Т = 65 °С. Несмотря на различающиеся финишные процедуры, которым подвергались подложки GaAs, InAs и GaP, плотность обнаруженных микродефектов («ямок травления») имеет приблизительно один и тот же порядок  $\sim 10^9$  см<sup>-2</sup>.

Методом АСМ показано, что после кратковременной (~ 1 минуты) обработки подложек GaAs при температуре 603 К в парах селена с парциальным давлением 1,33 Па поверхность становится более гладкой по сравнению с исходной. Но на ней появляются хорошо различимые островки фазы Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> высотой 40–50 нм и латеральными размерами от 200 до 400 нм с плотностью ~ 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>.

Поверхность подложек InAs после обработки в парах селена (парциальное давление 1,33 Па) в течение 15 минут при температуре 533 К также становится более гладкой и на ней заметно начало формирования островков фазы  $In_2Se_3$  плотностью ~10<sup>8</sup> - 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>. Увеличение длительности процесса при постоянной температуре подложки приводит к увеличению размеров островков и уменьшению их поверхностной плотности за счёт коалесценции.

На поверхности подложек GaP после обработки в парах селена (парциальное давление 1,33 Па) в течение 1 минуты при температуре 673 К хорошо видны островки Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> высотой 15–35 нм и латеральными размерами от 30 до 120 нм поверхностной плотностью ~  $10^8$  см<sup>-2</sup> (рисунок 2). Образование островков происходит за счёт взаимодействия выделившегося сверхстехиометричного галлия (или индия) с селеном на поверхности полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> в соответствии предложенным механизмом ГВЗ.



Рисунок 2 – АСМ-изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности GaP(111) (температура подложки 673 К) после обработки в парах селена в течение 1минуты.

Следует отметить общую закономерность: наблюдаемая максимальная плотность островков (~ 10<sup>8</sup>-10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>) не зависит от температуры и типа подложки (InAs, GaAs и GaP). Такие значения поверхностной плотности образовавшихся островков соответствуют аналогичным значениям плотности микродефектов на поверхности после ХДП и являются критерием начальной стадии процесса ГВЗ.

Для исследования кинетики и определения толщины образующихся слоёв халькогенидов A<sup>III</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub> была разработана методика совместного применения методов РСМА и ACM. Общая толщина слоя определялась по зависимости глубины проникновения электронов в полупроводник от энергии в методе РСМА, а толщина верхнего (островкового) слоя определялась общим объёмом образовавшихся островков, измеренных методом АСМ. Для GaAs и GaP установлено, что отношение толщины «островкового» слоя к общей толщине равно ~ 0,33 и соответствует стехиометрии реакции ГВЗ. Сделан вывод о возможности использования метода РСМА в качестве основного при изучении кинетики образования тонких плёнок, включая начальные стадии формирования наногетероструктур. Для этих же целей также совместно использовали метод АСМ и метод эллипсометрии при многоугловых измерениях.

Исследована кинетика образования туннельно-прозрачных слоёв халькогенидов  $A^{III}_2 B^{VI}_3$  и установлено, что начальная стадия ГВЗ протекает в квазистационарном режиме, то есть скорость изменения концентрации на поверхности GaAs исходных атомов (мышьяк на месте мышьяка - As<sub>As</sub>) и продуктов реакции (селен на месте мышьяка - Se<sub>As</sub>) одинакова. Изучаемую реакцию ГВЗ в квазистационарном режиме можно рассматривать в рамках формальной кинетики простых квазихимических реакций для случая двухстадийной последовательной реакции. Учитывая дополнительное увеличение концентрации селена за счёт образования островков и возникающие диффузионные ограничения через образующийся слой селенида, кинетическое уравнение можно представить в виде:

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

где,  $C_{Se}$  – концентрация селена,  $C_{0,As}$  – начальная концентрация мышьяка,  $k_1$  – константа скорости реакции, диффузионная константа  $k_3 = (D_{Ga})/d^2$ ,  $\tau$  – время необходимое для образования слоя селенида, как диффузионного барьера. Экспериментальные данные зависимости относительной концентрации селена  $C_{Se}/C_{0,As}$  от времени обработки для GaAs(100) удовлетворительно аппроксимируются уравнением (1).

На основе установленного механизма начальной стадии процесса ГВЗ был предложен способ получения атомно-гладкой поверхности арсенида галлия с

15

неоднородностью не более 0,3 нм на 1 мкм и получен патент РФ «Способ получения атомно - гладкой поверхности подложки арсенида галлия».

<u>В третьей главе</u> приведены результаты исследования кристаллической структуры поверхности и границ раздела в гетероструктурах  $A_{2}^{III}B_{3}^{VI}/A_{1}^{III}B_{3}^{V}(100)$  и  $A_{2}^{III}B_{3}^{VI}/A_{1}^{III}B_{1}^{V}(111)$  методом ПЭМ.

В разделе 3.2 показано, что после термообработки поверхности GaAs(100) в парах селена в течение 1 минуты при температуре подложки 603 К (начальная стадия ГВЗ) на микродифракционном изображении проявляются сверхструктурные рефлексы hkl =  $\{013\}$ ,  $\{033\}$ . Появление таких рефлексов свидетельствует об удвоении периода идентичности в обоих направлениях <110>, что представляет собой типичную реконструкцию с(2×2) (рисунок 3).



рефлексы.

Поскольку сверхструктурные рефлексы для ГЦК решётки арсенида галлия запрещены и отсутствуют на микродифракционном изображении исходной поверхности GaAs(100), то их появление можно объяснить присутствием новой упорядоченной фазы. Так как селенид галлия α-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -Ga<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(100)с(2×2). Однако экспериментальные значения параметра решетки селенида галлия (от 0,554 до 0,561 нм) ближе к табличным значениям GaAs, чем к соответствующим значениям фазы  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Вероятно, это является следствием псевдоморфного роста тонких слоёв селенида галлия на GaAs ввиду близости форм и параметров кристаллических решёток (GaAs ~ 0,565 нм и  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ~ 0,542 нм).

На основе анализа микродифракционных картин предложена модель атомной структуры поверхности гетероструктур  $\alpha$ -Ga<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(100)c(2×2)/GaAs(100). В рассматриваемой модели основным структурным фактором является упорядочение стехиометрических вакансий галлия в слое фазы  $\alpha$ -Ga<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(100)c(2×2). В таком слое лишь 1/4 (25 %) узлов катионной подрешётки будет вакантна, несмотря на то, что для объёмной фазы  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> концентрация катионных вакансий должна составлять 33 %. При этом параметры кристаллической решётки и элементарной ячейки такой поверхности соответствуют элементарной ячейке реконструированной поверхности GaAs(100) (рисунок 4).



После отжига поверхности GaAs(100) в парах селена (5 минут) при температуре подложки 603 К на микродифракционном изображении сверхструктурные рефлексы в явном виде не образуют сверхструктуру с(2×2), но проявляются новые дополнительные отражения соответствующие «видимым»

кристаллографическим плоскостям (310) и (110). Появление новых дополнительных отражений можно объяснить тем, что с увеличением длительности отжига возрастает концентрация атомов селена в приповерхностном слое и, следовательно, возрастает концентрация вакансий галлия с 25 % до 33 %, соответствующих объёмной фазе  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Тогда атомы селена смещаются (релаксируют) от двух ближайших вакансий галлия вдоль направления [010] на 0,825 Å и тем самым, образуют дополнительные межплоскостные расстояния d<sub>111</sub> и d<sub>220</sub>. Так образуется структура (2×3) без дальнего порядка. После увеличения продолжительности обработки и температуры подложки GaAs(100) на поверхности образуется слой  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(100)(1×1).

После обработки поверхности InAs(100) в парах селена при продолжительности от 5 до 15 минут и температуре подложки от 503 до 553 К реакция ГВЗ приводит к образованию псевдоморфной фазы In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(100) с 33 % неупорядоченных стехиометрических вакансий индия. При кратковременной обработке образование поверхностной фазы  $In_3Se_4(100)c(2\times 2)$  c 25 % упорядоченных вакансий индия наблюдается лишь частично. После увеличения времени обработки до 15 минут и температуры подложки до 573 К на поверхности InAs(100) происходит образование кубической фазы селенила индия  $In_2Se_3(100)(1 \times 1)$ , кристаллизующейся в решётке сфалерита, с параметром решётки 0,564 нм. Это значение удовлетворительно согласуется с предварительными расчётами параметра решётки по зависимости от электроотрицательности аниона (см. рисунок 1).

После обработки поверхности GaP(100) в парах селена (5 минут), при температуре подложки 753 К и давлении паров селена 13,3 Па наблюдается реконструкция поверхности GaP(100) и образование поверхностной фазы Ga<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(100)c(2×2) с 25 % упорядоченных вакансий галлия. Кроме этого, на электронограммах обнаруживаются последствия структурно-фазовых превращений, являющиеся результатом релаксации анионной подрешётки селенида галлия, что проявляется в виде «видимых» плоскостей (110) и (310).

18

В разделе 3.3 приведены результаты исследования гетероструктур  $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$  -  $A^{III}B^{V}(111)$ . После обработки поверхности GaAs(111) в парах селена в течение 5 минут при температуре подложки 603 К на микродифракционном изображении проявляются сверхструктурные рефлексы (рисунок 5).



рефлексов (б), где 1 - основные рефлексы, 2 - сверхструктурные рефлексы.

Так как сверхструктурные рефлексы не принадлежат обратной решётке GaAs(111), то обусловлены появлением новой поверхностной фазы селенида галлия. Система сверхструктурных рефлексов образует структуру ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30<sup>0</sup> и соответствует поверхностной фазе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30<sup>0</sup> с параметром решётки а = 9,79 Å. Предложена вакансионная модель атомной структуры поверхности Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30<sup>0</sup> с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия (рисунок 6). На микродифракционном изображении поверхности InAs(111) после отжига в парах селена (1 минута) при температуре подложки 553 К также проявляются сверхструктурные рефлексы от новой фазы со структурой ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30<sup>0</sup>. Это обстоятельство, а также подобие реакций ГВЗ мышьяка на селен в GaAs и InAs, позволяют утверждать, что на поверхности InAs(111) впервые наблюдается образование фазы селенида индия In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30<sup>0</sup> с упорядоченными

стехиометрическими вакансиями индия, кристаллизующейся в решётке сфалерита (пространственная группа F $\overline{4}$  3m).



После увеличения длительности процесса обработки InAs(111) до 5 минут и температуры подложки до 573 К на электронограмме наблюдается изменение в системе сверхструктурных рефлексов (рисунок 7).



Наблюдающуюся систему сверхструктурных рефлексов можно идентифицировать, как реконструкцию (2×2), обусловленную упорядочением стехиометрических вакансий в слое In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(111). Подобный фазовый переход  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30<sup>0</sup>  $\rightarrow$  (2×2) при увеличении толщины слоя селенида индия можно объяснить изменением концентрации вакансий индия с 33 % до 25 %, что соответствует поверхностной фазе  $In_3Se_4(111)(2\times 2)$ . Такое изменение состава поверхности может быть связано с особенностями двухстадийного роста слоя и скоростью самодиффузии атомов индия в слое селенида индия из зоны реакции на поверхность при данной температуре. Из комплексного анализа толщины слоя селенида индия методами ACM и PCMA на InAs(111) получено отношение толщин d<sub>0</sub>/d<sub>5</sub>=0,002, где d<sub>0</sub> – толщина «островкового» слоя, d<sub>5</sub> - общая толщина слоя. Это означает, что значительное количество высвободившихся в зоне реакции ГВЗ сверхстехиометричных диффундирующих атомов индия, к поверхности. растворяется в слое селенида индия и не принимает участия в образовании «островкового» слоя. Это приводит к уменьшению концентрации стехиометрических вакансий индия с 33,3 % до 25 % и, следовательно, к структурно-фазовому превращению  $In_2Se_3(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^0 \rightarrow In_3Se_4(111)(2\times2)$ . Вакансионная модель поверхности представлена на рисунке 8.



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, обусловленных образованием новой поверхностной фазы Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30<sup>0</sup> с упорядоченными вакансиями галлия.

В разделе 3.4 обсуждаются общие закономерности структурно-фазовых превращений на подложках  $A^{III}B^{\vee}$  разной ориентации [100] и [111]. По мере увеличения поверхностной концентрации селена, зависящей от температуры подложки и длительности обработки, на подложках  $A^{III}B^{\vee}(100)$  происходит переход от реконструкции с(2×2) с упорядоченными вакансиями к образованию формальной структуры (2×3) без упорядочения вакансий. При дальнейшем увеличении температуры подложки и концентрации селена образуются тонкие плёнки кристаллической фазы  $A_2^{III}B_3^{VI}(100)(1\times1)$ .

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<sup>0</sup> при протекании реакции ГВЗ в квазистационарных условиях.

Таким образом, на поверхности полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>(100) и A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>(111) симметрия упорядочения стехиометрических вакансий катионов в поверхностных фазах определяется только кристаллографической ориентацией подложки, а в тонких слоях определяется двумя факторами: кристаллографической ориентацией подложки и концентрацией стехиометрических вакансий катионов.

В разделе 3.5 приведены результаты исследования гетероструктур GaAs-(Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)-GaAs(100) и сделаны выводы о пассивирующем и ориентирующем действии слоя Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> на рост плёнки GaAs(100) в процессе напыления.

<u>**В главе 4**</u> представлены результаты исследования электронных состояний в запрещённой зоне на поверхности и в приповерхностной области полупроводников  $A^{III}B^V$  в гетероструктурах  $A_2^{III}B_3^{VI}$ - $A^{III}B^V$ . В разделе 4.1 обсуждаются причины появления высокой плотности ПЭС на поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  и

модели закрепления уровня Ферми. В разделе 4.2 обсуждаются способы пассивации ПЭС и открепления уровня Ферми в гетероструктурах на основе A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>.

В разделе 4.3 исследованиями электрофизических характеристик гетероструктур Me/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/n-GaAs и Me/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/n-GaP с барьером Шоттки показано, что после обработки поверхности GaAs и GaP в парах селена плотность ПЭС уменьшается на порядок, что делает зависимость высоты барьера Шоттки от работы выхода электронов из металла более близкой к идеальной. Условие совпадения значений параметров решёток в гетеропереходе Ga<sub>2</sub>Se<sub>3x</sub>Te<sub>3(1-x)</sub> – GaAs обеспечивает минимальную плотность ПЭС на границе раздела, так как близость значений параметров решёток минимизирует механические напряжения и генерацию макрои микродефектов на границе раздела (рисунок 9).



Установлена корреляция низкой плотности ПЭС с квазистационарными условиями протекания реакции ГВЗ и монокристаллической структурой упорядоченных поверхностных фаз. Однако на поверхности n-InAs(100) после обработки в парах селена на основе исследований методами ВАХ и ВФХ можно говорить лишь о частичном откреплении уровня Ферми

В разделе 4.4 на основе анализа результатов электрофизических исследований методами ВАХ, ВФХ и НСГУ обсуждаются превращения точечных дефектов и соответствующих глубоких уровней в приповерхностной области GaAs в процессе ГВЗ. Постепенное изменение энергии ПЭС от середины запрещённой зоны к зоне проводимости и уменьшение амплитуды максимумов в спектре НСГУ может быть связано с уменьшением общей концентрации микродефектов на границе раздела, которые служат стоками для точечных дефектов из объёма полупроводника.

В разделе 4.5 приведены результаты исследования методом НСГУ гетероструктур Au/n-GaAs и Au/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/n-GaAs и показано, что, высокие значения плотности ПЭС на реальной поверхности GaAs и в гетероструктурах Au/GaAs обусловлены топологической и стехиометрической неоднородностью поверхности GaAs. Обработка в парах селена позволяет снизить плотность всех типов ПЭС, наблюдаемых в наших экспериментах на реальной или специально разупорядоченной поверхности GaAs (рисунок 10).



Рисунок 10 - Спектры НСГУ диодов Шоттки Au/GaAs (кривая 1) и Au/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs (кривая 2). Режимы измерения:  $V_{np} = + 1$  B;  $V_{oбp} = -1$  B;  $t_{np} = 10$  мс. Спектры получены для интервала стробности от  $t_1 = 20$  мс до  $t_2 =$ 1920 мс. Обсуждаются возможности модифицирования спектра ПЭС в приповерхностной области GaAs путём воздействия слабым импульсным магнитным полем или гамма-излучением. В результате проведённых исследований был предложен способ и получен патент РФ «Способ консервации поверхности подложек из арсенида галлия».

В главе 5 приведены результаты исследования фотоэлектрических характеристик гетероструктур Au/n-GaAs и Au/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/n-GaAs. В разделе 5.1 из сравнения спектральных зависимостей плотности фототока J<sub>к3</sub> (A/cm<sup>-2</sup>) структур Au/GaAs(100) и Au/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs(100) сделан вывод о том, что обработка в парах селена приводит к увеличению значений плотности фототока во всём спектральном диапазоне и смещению максимума фото-чувствительности в коротковолновую область. Смещение связано с уменьшением плотности ПЭС и скорости поверхностной рекомбинации, так как именно коротковолновая часть спектра поглощается вблизи поверхности GaAs. Исследованиями фотолюминесценции при температуре 77 К гетероструктур Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/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. В гетероструктурах In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-InAs(111), полученных обработкой InAs(111) при температуре 533 К в течение 5 минут, также наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции по сравнению с исходной поверхностью после ХДП. В разделе 5.2 приведены исследования и анализ световых BAX гетероструктур Au/GaAs(100) и Au/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs(100), из которых следует, что обработка поверхности GaAs в парах селена увеличивает плотность тока короткого замыкания и напряжение холостого хода (рисунок 11), что приводит к значительному (практически в два раза) возрастанию максимального значения плотности нагрузочной мощности.

В разделе 5.3 с учётом ранее, полученных результатов исследования кристаллической структуры гетероструктур Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Si, обсуждается возможность создания многопереходного солнечного элемента (МСЭ) на основе кремния: p-n-GaAs–(Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)-p-n-Si.



В качестве буферного (метаморфного) слоя для согласования параметров кристаллических решёток предлагается использовать Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Проведёнными расчётами параметров МСЭ показано, что общую эффективность можно увеличить до 26,6 % (почти в 1,6 раза) по сравнению с однопереходным СЭ на основе p-n-Si (16,9 %) в условиях освещения солнечным светом AM1,5.

#### 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

26

способ консервации подложек из GaAs эпитаксиальным слоем Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 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<sup>III</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub>.

5. Обнаруженная максимальная плотность  $\sim 10^8 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> наноостровков халькогенидов типа  $A^{III}_{2}B^{VI}_{3}$  не зависит от температуры и типа подложки (InAs, 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  $A_3^{III}B_4^{VI}(100)c(2\times2)$  к структуре типа  $A_2^{III}B_3^{VI}(100)(2\times3)$  без упорядочения вакансий, и далее к образованию тонких слоёв монокристаллической фазы типа  $A_2^{III}B_3^{VI}(100)(1\times1)$ .

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.

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  $A_2^{III}B_3^{VI}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30<sup>0</sup>.

9. Увеличение длительности процесса ГВЗ до 5 минут и температуры подложки InAs(111) до 573 К приводит к структурному переходу поверхностной фазы In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30<sup>0</sup> к структуре In<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(111)( $2 \times 2$ ) из-за уменьшения концентрации вакансий индия в слое селенида индия с 33,3 % до 25 %.

# 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

 Сысоев Б.И. Кинетика формирования гетероструктур Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/ 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. -T.27. -№8. -C. 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.

 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 A<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>(110) / Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Агапов Б.Л., Стрыгин В.Д. // ФТП. -1995. -Т.29. -№1. -С.24-32.

 Безрядин Н.Н. Реконструкция поверхности полупроводников А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup>, 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 Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-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.

 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.

 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 Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs / Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Арсентьев И.Н., Стародубцев А.А. // ФТП. -2005. -Т.39. - №9. -С.1025-1028.

13 Левин МН Воздействие импульсных магнитных полей на спектр поверхностных электронных состояний монокристаллов арсенида галлия / Левин M.H., Татаринцев A.B., Дронов А.С., Каданцев A.B., 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)/(Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)/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.

 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, -2009. -№4, -С.72-76.

 Безрядин Н.Н. Наноразмерный слой фазы А<sup>III</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub>(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.

Безрядин Н.Н. Кинетика и механизм образования наноструктур селенидов A<sup>III</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub> 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.

 Безрядин Н.Н. Реконструкция границы раздела в наногетероструктурах Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/GaAs(100) и In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/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 Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – 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<sup>Ш</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub> на подложках А<sup>Ш</sup>B<sup>V</sup> / 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.

Безрядин Н.Н. Поверхностная фаза Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 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.

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.

 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.

Подписано в печать 24.03. 2015. Формат 60 × 84 1/16 Усл. печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ № 26.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВПО «ВГУИТ») Отдел полиграфии ФГБОУ ВПО «ВГУИТ» Адрес университета и отдела полиграфии: 394036, Воронеж, пр. Революции, 19.