

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GaAs

© 2006 М.П. Сумец

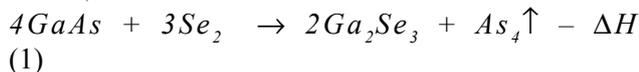
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 11.10.04

Опираясь на экспериментальные данные по обработке арсенида галлия в селене с мышьяком, с целью пассивации поверхности GaAs, сделана попытка анализа термодинамики происходящих при этом процессов. Предложено объяснение замедляющей роли мышьяка в реакции гетеровалентного замещения имеющей место при обработке поверхности GaAs в селене с мышьяком.

В работе [1] установлено, что присутствие мышьяка в паровой фазе при обработке поверхностей GaAs в парах селена, оказывает преобладающее воздействие на концентрацию центров локализации заряда в приповерхностной области GaAs. Однако причина этого, а также уменьшения скорости роста слоя Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> на поверхности GaAs по сравнению с обработками в одном селене, до сих пор не установлена.

Известно [2], что в основе метода гетеровалентного замещения, используемого при получении слоев Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> на поверхности GaAs, лежит реакция замещения:



где  $\Delta H$  – энтальпия реакции. Выделяющийся в процессе реакции мышьяк, по-видимому, диффундирует к поверхности GaAs и десорбируется. Рассмотрим закон сохранения энергии в нашем случае.

$$TdS = dE + pdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (2)$$

Здесь  $dE$  – изменение внутренней энергии системы,  $pdV$  – работа, совершаемая системой, связанная с изменением объема,  $\mu_i$  и  $dN_i$  – химический потенциал и изменение числа молей  $i$ -го вещества вследствие химических реакций. Поскольку по определению энтальпии имеем  $dH = dE + pdV + Vdp$ , то  $dE + pdV = dH - Vdp$ . Тогда уравнение (2) можно записать:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$$

Рассматривая процесс при постоянном давлении, приходим к выражению:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (3)$$

из которого получается следующее уравнение энтропийного баланса:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dH}{dt} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dN_i}{dt} \quad (4)$$

Первое слагаемое в (4) отвечает переносу энтропии через границу системы, а второе – производству энтропии внутри самой системы. Про-

изводство энтропии  $\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dN_i}{dt}$  в системе

характеризует необратимость протекающих в ней процессов. Чем больше интенсивность необратимых процессов, тем больше величина  $\sigma$ . Если химическая реакция сопровождается выделением тепла ( $dH < 0$ ), то для выполнения условия, налагаемого на энтропию в необратимом термодинамическом процессе ( $dS \geq 0$ ) необходимо, чтобы

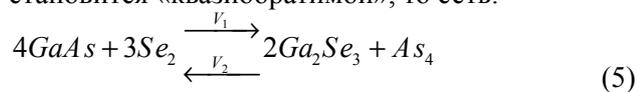
выполнялось условие:  $\left| \frac{1}{T} \frac{dH}{dt} \right| < \sigma$ . Учитывая, что

состояние термодинамического равновесия, в котором находится система, должно быть устойчивым, повышение температуры за счет выделившегося в результате химической реакции тепла должно сопровождаться такими изменениями в системе, которые бы уменьшали управляющий параметр (то есть температуру). Это может быть обеспечено следующим механизмом. Повышение температуры вызывает обращение направления реакции гетеровалентного замещения, что приводит к образованию вновь GaAs с выделением свободного селена. Вследствие этого система начинает поглощать

тепло, что уменьшает первоначальное повышение температуры.

Учитывая, что в нашем случае в результате реакции замещения выделившийся мышьяк десорбируется, можно заключить, что полное обращение реакции не представляется возможным. Это приводит к тому, что прямой ход реакции преобладает над обратным ходом, и выделившийся галлий в результате прямой реакции либо остается в виде примеси внедрения, либо образует дефекты типа «галлий на месте мышьяка» при обратном ходе реакции в условиях недостатка мышьяка.

В случае совместной обработки поверхности GaAs в парах селена с мышьяком, выделяющийся мышьяк у поверхности арсенида галлия не десорбируется, обеспечивая тем самым возможность протекания обратной реакции наряду с прямой. Кроме того, учитывая, что в [1] процесс обработки поверхности GaAs в парах селена с мышьяком проводилась при постоянном давлении вышеуказанных паров, можно предположить, что ход реакции будет полностью определяться только процессами на поверхности арсенида галлия. Учитывая вышесказанное, можно утверждать, что реакция становится «квазиобратимой», то есть:



где  $V_1$  и  $V_2$  – скорости прямой и обратной реакции соответственно (для обратимой реакции  $V_1 \sim V_2$ , а для необратимой  $V_1 \gg V_2$ ). Поскольку скорость образования слоя  $Ga_2Se_3$  на поверхности GaAs равна  $V = V_1 - V_2$ , то в случае «квазиобратимой» реакции  $V$  должно быть мало, что хорошо согласуется с экспериментом [1]. Кроме того, одновременное суще-

ствование двух направлений протекания реакции приводит к тому, что формирование слоя  $Ga_2Se_3$  не сопровождается образованием галлиевых комплексов и дефектов типа «галлий на месте мышьяка» под этим слоем. Действительно, в [1] отмечается исчезновение в энергетическом спектре центра с энергией  $E \sim 0.65$  эВ ниже дна зоны проводимости GaAs. Многие авторы связывают существование этого центра с дефектом типа «галлий на месте мышьяка». На наш взгляд, необходимо провести более детальный расчет производства энтропии с целью оптимизации процесса пассивации поверхности GaAs. Оптимизация должна идти в рамках минимизации производства энтропии, имеющем место при обработке арсенида галлия в селене.

Таким образом, присутствие мышьяка в камере реакционного объема приводит к увеличению скорости обратной реакции, описываемой уравнением (5). Это обеспечивает, во-первых, снижение скорости роста слоя  $Ga_2Se_3$ , а во-вторых, снижение концентрации комплексов галлия и дефектов типа «галлий на месте мышьяка» в приповерхностной области GaAs.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N.N. Bezryadin, A.P. Domashevskaya, G.I. Kotov, R.V. Kuz'menko, M.P. Sumets, I.N. Arsent'ev. Electron states in the surface region of gallium arsenide treated in selenium and arsenic vapor // Semiconductors. 1999. V. 33. P. 665.
2. Б.М. Булах, П.П. Горбик, В.Н. Колющенко, Г.А. Федорус, М.К. Шейнкман Гетероструктуры твердофазного замещения на основе монокристаллов соединений  $A^{II}B^{VI}$  // ФТП. 1981. Т. 15. № 2. С. 357-360.