УДК 541.124.012.4

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР СЕЛЕНИДОВ А^ШВ^{VI} НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ GaAs И InAs

© 2010 Н. Н. Безрядин, Г. И. Котов, С. В. Кузубов, Б. Л. Агапов, Т. А. Кузьменко

Воронежская государственная технологическая академия, пр-т Революции 19, 394036 Воронеж, Россия Поступила в редакцию: 04.09.2009 г.

Аннотация. Методом рентгеноспектрального микроанализа исследован элементный состав и кинетика формирования тонких (менее 15 нм) слоев селенида галлия на GaAs(100) и селенида индия на InAs(100) и (111), полученных термической обработкой в парах селена. Методом атомносиловой микроскопии исследована топология поверхности InAs(100) до и после таких обработок. Предложен механизм образования наноструктур селенидов $A_2^{III}B_3^{V}$ на поверхности полупроводников GaAs и InAs.

Ключевые слова: кинетика, механизм формирования, гетероструктуры, наноструктуры, арсенид галлия, арсенид индия, гетеровалентное замещение, селенид галлия, селенид индия.

введение

Развитие микро- и наноэлектроники предъявляют все новые требования к совершенству поверхности полупроводников с точки зрения химического состава, кристаллической структуры и микрорельефа (атомной гладкости) [1-3]. Реальная поверхность полупроводников А^{ШВV}, в частности GaAs, InAs, имеет высокую плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС), связанную с образованием собственных оксидов или иных адсорбатов [4]. Поскольку электронные состояния обусловлены наличием в полупроводниках точечных дефектов, которые в свою очередь имеют химическую природу, применение химических методов модифицирования электронной, кристаллической структуры и атомной гладкости поверхности полупроводников А^ШВ^V оказалось достаточно эффективным, в частности обработка в газообразных и жидких халькогенсодержащих (сера, селен и теллур) средах [5]. Установлено, что сульфидная пассивация поверхности GaAs в растворах сульфида натрия (Na₂S) или сульфида аммония ((NH₄)₂S) приводит к формированию хемосорбированного слоя атомов серы вместо собственных оксидов As_2O_2 и Ga_2O_2 [6, 7]. В работе [8] предложен способ пассивации поверхности GaAs методом гетеровалентного замещения (ГВЗ) в процессе термической обработки подложки в парах селена в квазизамкнутом реакторе в условиях высокого вакуума. Кроме того, в работах [9—13] показано, что такая термическая обработка подложек GaAs, InAs и InP в парах халькогенов приводит к снижению плотности ПЭС и откреплению уровня Ферми [8—10], к изменению кристаллографической структуры поверхности [11], к изменению микрорельефа поверхности (в зависимости от условий обработки, к образованию островковых наноструктур или атомногладкой поверхности) [12, 13], к усилению ориентирующего действия подложки на последующий эпитаксиальный рост тонких пленок полупроводников [14]. Все эти эффекты обусловлены тем, что в процессе ГВЗ в парах халькогенов на поверхности подложек А^ШВ^V в зависимости от технологических режимов вместо аморфного слоя собственных оксидов образуется тонкий (3-10 нм) монокристаллический псевдоаморфный слой халькогенида А^{III}В^{VI}. Технологический режим формирования слоя халькогенида оказывает существенное влияние на химический состав, кристаллическую структуру и, следовательно, на электронные свойства границы раздела слой-подложка. Поэтому необходимо исследование кинетики и механизма химических реакций на поверхности GaAs и InAs, протекающих в халькогенсодержащей среде.

В данной работе представлены результаты исследований химического состава, рельефа поверхности и кинетических закономерностей формирования тонких туннельно-прозрачных для электронов слоев селенидов галлия или индия на подложках арсенидов GaAs(100), InAs(100), InAs(111) методом гетеровалентного замещения в процессе термического отжига в парах селена.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Подложки InAs(100) и InAs(111) подготавливались методом химико-динамического полирования (ХДП) в смеси азотной, плавиковой и серной кислот 2,5HNO₃ : 20HF : $10H_2SO_4$. Подложки GaAs(100) подготавливались методом ХДП в смеси серной кислоты, перекиси водорода и воды $5 H_2SO_4$: $1 H_2O_2$: $1 H_2O$. Непосредственно перед помещением в квазизамкнутый реактор вакуумной установки образцы промывались в растворе соляной кислоты 1HCl: $10H_2O$ для удаления собственных оксидов, которые могли образоваться в процессе ХДП.

Подготовленные образцы GaAs(100) подвергались термообработке в парах селена в следующих технологических режимах: температура подложки 600 К, длительность процесса от 1 до 15 мин., парциальное давление паров селена в реакторе 1,5 Па; для образцов InAs(100) и InAs(111) : температура подложки выбиралась из диапазона 500—570 К, длительность процесса от 1 до 15 мин., парциальное давление паров селена в реакторе от 0,15 до 1,5 Па. Более низкая по сравнению с GaAs температура подложки для InAs выбиралась по причине более высокой склонности последнего соединения к термической диссоциации (инконгруэнтной сублимации мышьяка).

Химический состав поверхности подложек GaAs(100), InAs(100), InAs(111) после ХДП и обработки в парах селена исследовался методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Рельеф поверхности подложек контролировался с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver-Pro (НТ-МДТ) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6380LV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что на поверхности металлов и полупроводников в результате реакции кислород твердое тело возможно образование двух типов слоев, отличающихся по структуре — пористые и плотные [15]. Это различие является определяющим дальнейшее проникновение атомов кислорода в твердое тело, а от этого зависит и кинетика роста слоя оксида. Образование пористого или плотного слоя определяется соотношением объемов образовавшегося слоя и вступившего в реакцию твердого тела $V_{\rm O}/V_{\rm T}$. Если это отношение > 1, то слой будет плотным, если < 1, слой будет пористым. Количественно это отношение равно:

$$V_{\rm O}/V_{\rm T} = M_{\rm O} \cdot \rho_{\rm O}/M_{\rm T} \cdot \rho_{\rm T} \cdot n_{\rm T}$$

где M_0 и M_T — молекулярная масса слоя оксида и твердого тела, соответственно, ρ_0 и ρ_T — плотность слоя оксида и твердого 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:

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

Тогда численные значения отношений объемов $V_{Ga2Se3} / V_{GaAs} = 1,23$ и $V_{In2Se3} / V_{InAs} = 1,19$, хотя не на много, но превышают единицу. Незначительное превышение единицы можно объяснить тем, что селениды галлия и индия имеют кристаллическую решетку сфалерита (также как и GaAs и InAs), но 1/3 узлов катионной подрешетки вакантна в соответствии со стехиометрией. Образующийся достаточно плотный слой селенида галлия (или индия) в дальнейшем и играет роль барьера между газовой средой и полупроводником. Тогда механизм роста будет определяться двумя стадиями: 1) реакциями на поверхностях газ-селенид и селенидполупроводник; 2) диффузией атомов сквозь селенид; а скорость всего процесса будет контролироваться наиболее медленной из них.

В работе [12] на основе совокупного анализа результатов исследования кинетики начальных стадий ГВЗ мышьяка селеном в GaAs(100) методами эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии была предложена общая схема химической реакции образования селенида галлия двумя последовательными реакциями:

$$12\text{GaAs} + 6\text{Se}_{2} \rightarrow 4\text{Ga}_{2}[V_{\text{Ga}}]\text{Se}_{3} + 4\text{Ga} + 3\text{As}_{4}(\text{ras})$$
(1)

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

В процессе протекания реакции (1) происходит образование селенида галлия с освобождением 1/3 узлов катионной подрешетки и выделение сверхстехиометричного галлия на поверхность подложки, где он и взаимодействует с селеном по реакции (2). Факт образования слоя халькогенида галлия на подложках GaAs подтверждается анализом результатов исследования в просвечивающем электронном микроскопе (в режиме микродифракции) [11]. Несмотря на то, что на электронограммах наблюдаются экстра-рефлексы, обусловленные реконструкцией и релаксацией границы раздела, процесс образования халькогенида галлия можно считать эпитаксиальным. Вследствие того, что между GaAs и Ga₂Se₃ существует непрерывный ряд твердых растворов, данные результаты не исключают возможности образования таковых на начальных стадиях реакции ГВЗ. Кроме того, в предложенной схеме процесса ГВЗ предварительно следует учитывать реакцию диссоциации арсенида галлия:

$$4GaAs \rightarrow 4Ga + As_4(ras).$$
 (3)

Тогда образование селенида галлия на поверхности GaAs можно свести к четырем последовательным процессам и соответствующим простым квазихимическим реакциям:

1) образование вакансий мышьяка по реакции:

$$Ga_{Ga}As_{As} \rightarrow As + Ga_{Ga}V_{As},$$
 (4)

2) взаимодействие вакансий мышьяка с атомами селена с образованием селенида галлия и выделением сверхстехиометричного галлия по реакции:

 $Ga_{Ga}V_{As} + Se_i \rightarrow Ga_{0,667}[V_{Ga}]_{0,333}Se + 0,333Ga, (5)$

 диффузия атомов галлия, мышьяка и селена через слой селенида;

4) взаимодействие атомов галлия с селеном на поверхности GaAs по реакции:

$$0,333\text{Ga} + 1/2\text{Se} \rightarrow 1/2\text{Ga}_{0.667}[V_{\text{Ga}}]_{0.333}\text{Se}.$$
 (6)

Образованием нейтральных комплексов $(Se_{As}^{*}V_{Ga}^{*})^{x}$, которые являются, очевидно, структурными элементами халькогенида галлия $Ga_{0,667}[V_{Ga}]_{0.333}$ Se, при достижении пороговой концентрации донорной примеси около 0,1 ат. % в работе [16] объясняют систематическое расхождение между химической концентрацией легирующей примеси (S, Se, Te) и концентрацией электро-

нов. 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 [17]. Предложенные для GaAs возможные процессы и соответствующие квазихимические реакции могут быть справедливы и для InAs. Исследование в сканирующем электронном микроскопе поверхности и поперечного скола гетероструктуры In₂Se₂/ InAs(100), полученной при температуре подложки 570 К и продолжительности процесса ГВЗ 15 минут, свидетельствует об этом (рис. 1). С учетом разрешения электронного микроскопа толщина образовавшегося слоя селенида индия менее 15 нм. Образование тонкого слоя селенида индия на InAs(100) происходит, как и на поверхности GaAs(100), по реакции (1), а наноостровков — по реакции (2).

Линейно-параболический вид кинетических зависимостей концентрации селена на поверхности подложки GaAs(100) (рис. 2), InAs(100) (рис. 3*a*), InAs(111) (рис. 3*б*) свидетельствует о существовании нескольких механизмов, ограничивающих скорость образования слоя селенида галлия или индия, соответственно. При продолжительности процесса до 5 минут скорость образования селенида может ограничивать квазихимическая реакция (4) или (5), а при продолжительности процесса более 5 минут — диффузия селена, мышьяка или галлия (индия) через слой. Скорость роста наноостровков по квазихимической реакции (6) протекает уже на поверхности растущего по реакции (5) слоя и ограничена диффузией галлия на поверх-



Рис. 1. СЭМ изображение гетероструктуры $In_2Se_3/InAs(100)$, полученной методом ГВЗ: $a - c \kappa o \pi$, b - n o Bep x h o c t h o Separate with the separa



Рис. 2. Зависимость концентрации селена (ат. %) от продолжительности обработки (мин.) GaAs(100) при температуре подложки 600 К



Рис. 3. Зависимость концентрации селена (ат. %) от продолжительности обработки (мин.) a — InAs(100) и δ — InAs(111) при различных температурах подложки: l — 530 K, 2 — 550 K, 3 — 570 K



Рис. 4. Зависимость концентрации мышьяка (ат. %) от продолжительности обработки (мин.) GaAs(100) при температуре подложки 600 К

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

Образование халькогенидов галлия (или индия) можно считать сложным многостадийным процессом, протекающим в квазистационарном режиме. Это следует, в частности, из экспериментально установленного соответствия скорости изменения концентрации на поверхности GaAs исходных веществ (As_{As}) (рис. 4) и продуктов реакции (Se_{As}) (рис. 2). Тогда, изучаемую сложную реакцию ГВЗ в квазистационарном режиме можно рассматривать в рамках формальной кинетики простых реакций (в данном случае простых квазихимических реакций). Поэтому для решения обратной кинетической задачи и аппроксимации экспериментальных данных были использованы общеизвестные [18] уравнения, как результаты решения кинетического уравнения для двухстадийной последовательной реакции вида:

$$C_{\rm As} = C_{0,\rm As} [\exp(-k_1 t)]$$
 (7)

$$C_{V} = C_{0,As}(k_{1}/(k_{2} - k_{1})) [\exp(-k_{1}t) - \exp(-k_{2}t)]$$
(8)

×
$$[\exp(-k_1 t)] + (k_1/(k_2 - k_1)[\exp(-k_2 t)])$$
 (9)

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 (4), k_{2} — константа скорости реакции (5), причем $k_{1} \neq k_{2}$. Особый интерес представляют случаи, когда эти константы различаются значительно — на несколько поряд-

ков. Если $k_1 >> k_2$, то уравнения (7)—(9) вырождаются с систему для одностадийной реакции вида:

$$C_{As} = 0,$$

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

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

Физически это означает, что при данных температурных режимах GaAs (InAs) достаточно быстро диссоциирует, а образовавшиеся вакансии мышьяка, реагируя с селеном, образуют селенид галлия (или индия). Если $k_2 >> k_1$, то приближенное решение принимает вид:

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

$$C_V = 0,$$

$$C_{ss} = C_{0,As} (1 - [\exp(-k_1 t)]).$$
 (10)

Данное решение соответствует тому, что образовавшиеся вакансии мышьяка практически мгновенно взаимодействуют с селеном, образуя селенид галлия (или индия) и могут присутствовать в очень малой концентрации, то есть наблюдается прямое одностадийное замещение мышьяка селеном. Для изучаемых температурных режимов наиболее вероятным представляется именно это условие ($k_2 >>$ k_1), поскольку заметная по данным работ [19, 20] диссоциация GaAs и InAs происходит при более высоких температурах. Кроме этого присутствие вакансий мышьяка в значительной концентрации обязательно повлияло бы на увеличение плотности ПЭС в GaAs (InAs), которая, напротив, после обработки в парах селена уменьшается [17]. Учитывая дополнительное увеличение концентрации селена за счет реакции (6) и возникающие диффузионные ограничения через образующийся слой селенида, уравнение (10) можно представить в виде:

$$C_{\text{Se}} = C_{0,\text{As}}(1 - [\exp(-k_1 t)]) + + 0,333C_{0,\text{As}}(k_3(t - \tau))^{1/2},$$
(11)

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

При проведении количественных расчетов предполагалось, что на поверхности полупроводников ${\rm A}^{\rm III}{\rm B}^{\rm v}$ в тонком (менее 15 нм) слое все атомы мышьяка ${\rm As}_{\rm As}$ полностью замещаются атомами селена ${\rm Se}_{\rm As}$, тогда в уравнении (11) исходная концентрация прореагировавшего мышьяка $C_{\rm 0,As}$ принимается равной максимальной концентрации селена $C_{\rm Se,max}$ для данного эксперимента. Тогда эксперименталь-

ные данные для GaAs(100) зависимости относительной концентрации селена $C_{\rm Se}/C_{0,\rm As}$ от времени обработки, аппроксимированные уравнением (11), представлены на рис. 5. Достаточно хорошее совпадение расчета по уравнению (11) и экспериментальных точек (рис. 5) 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 $C_{\rm Se}/C_{0,\rm As}$ от времени обработки, аппроксимированные уравнением (11), представлены на рис. 6 и рис. 7, соответственно. Хорошее совпадение расчетов по уравнению (11) и экспериментальных значений для InAs(100) (рис. 6) и InAs(111) (рис. 7),



Рис. 5. Зависимость относительной концентрации $C_{se'}$ $C_{0,As}$ от продолжительности обработки (*c*) GaAs (100) при температуре подложки 600 K, аппроксимированная уравнением (11), где $k_1 = 0,0082 \text{ c}^{-1}, k_3 = 10^{-7} \text{ c}^{-1}, \tau = 100 \text{ c};$ точки — экспериментальные данные



Рис. 6. Зависимость относительной концентрации $C_{sc}/C_{0,As}$ от продолжительности обработки (c) InAs (100) при различной температуре подложки, аппроксимированная уравнением (11): $I - 500 \text{ K} (k_1 = 0,0045 \text{ c}^{-1}, k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}), 2 - 530 \text{ K} (k_1 = 0,011 \text{ c}^{-1}, k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}), 3 - 550 \text{ K} (k_1 = 0,017 \text{ c}^{-1}, k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}), 4 - 570 \text{ K} (k_1^{-1} = 0,023 \text{ c}^{-1}, k_3 = 10^{-6} \text{ c}^{-1}); для всех температур <math>\tau = 100 \text{ c}$, точками отмечены экспериментальные данные



Рис. 7. Зависимость относительной концентрации $C_{se}/C_{0,As}$ от продолжительности обработки (c) InAs (111) при различной температуре подложки, аппроксимированная уравнением (11): I - 500 К ($k_1 = 0,005$ c⁻¹, $k_3 = 10^{-6}$ c⁻¹), 2 - 530 К ($k_1 = 0,012$ c⁻¹, $k_3 = 10^{-6}$ c⁻¹), 3 - 550 К ($k_1 = 0,018$ c⁻¹, $k_3 = 10^{-6}$ c⁻¹), 4 - 570 К ($k_1 = 0,019$ c⁻¹, $k_3 = 10^{-6}$ c⁻¹); для всех температур $\tau = 100$ с, точками отмечены экспериментальные данные

наблюдается только при температуре подложки 500 К. Это позволяет сделать вывод о том, что скорость процесса ГВЗ ограничена скоростью реакции диссоциации InAs. А расхождение расчетов и эксперимента при более высоких температурах (530—570 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, температура проведения процесса ГВЗ для GaAs около 600 К и для InAs около 500 К является необходимой и достаточной для соблюдения квазистационарного режима, то есть когда потоки селена в подложку и мышьяка наружу равны, а процесс ограничен только скоростью химической реакции.

О лимитирующей стадии процесса ГВЗ можно судить и по температурной зависимости константы скорости k_1 . Построив график зависимости $\ln k_1$ от 1/T и применяя уравнение Аррениуса: $d(\ln k_1)/dT = E_a/kT^2$ (k_1 — константа скорости реакции, k — константа Больцмана, E_a — энергия активации, T — температура), можно определить энергию активации лимитирующей стадии процесса образования \ln_2 Se₃. На рис. 8*a* 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 рис. 8*b* 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 температурах 500-550 К практически не зависят от кристаллографической ориентации подложки и соответствуют кинетическому ограничению скоростью квазихимической реакции (4) 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 температурах 550—570 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) (рис. 3а и рис. 36, соответственно). При этом скорость роста слоев In₂Se₂ в дальнейшем ограничивается диффу-



Рис. 8. Зависимость логарифма константы скорости k_1 от обратной температуры $(1/T, K^{-1})$: a — InAs(100), значения энергии активации: I — 0,41 эВ, 2 — 0,54 эВ, 3 — 0,68 эВ; δ — InAs(111), значения энергии активации: I — 0,073 эВ, 2 — 0,51 эВ, 3 — 0,67 эВ

зией атомов селена через слой селенида, так как изменение парциального давления паров селена от 0,15 Па до 1,5 Па не изменяет скорости роста слоев селенида индия.

Методом атомно-силовой микроскопии были проведены исследования топологии поверхности InAs(100) до и после обработок в различных технологических режимах. Сканирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производилось в масштабе 10×10 мкм. На поверхности InAs(100) после обработки в парах селена в течение 15 минут при температуре подложки 530 К наблюдается образование наноостровков (средняя плотность 6 · 10⁷ см⁻²) с латеральными размерами (100-200) нм и высотой (10—15) нм (рис. 9а); при температуре подложки 550 К образуются наноостровки (средняя плотность 2·10⁷ см⁻²) с латеральными размерами (200—250) нм и высотой (15-20) нм (рис. 9б); при температуре подложки 570 К наноостровки не наблюдаются (рис. 96), а общий микрорельеф поверхности подложки InAs(100) составляет 2-3 нм, как и на поверхности после ХДП (рис. 10).

Образование островков фазы In_2Se_3 на поверхности InAs (по аналогии с GaAs [12]) можно объяснить, если процесс ГВЗ описывать двумя последовательными взаимосвязанными химическими реакциями:

$$12 \text{InAs} + 6\text{Se}_2 \rightarrow 4 \text{In}_2[V_{\text{In}}]\text{Se}_3 + 4 \text{In} + 3\text{As}_4, (12)$$

$$4\text{In} + 3\text{Se}_2 \rightarrow 2\text{In}_2[V_{\text{In}}]\text{Se}_3. \tag{13}$$

В результате реакции замещения (12), которая, как и в случае GaAs [12], протекает на всей поверхности арсенида индия, выделяется сверхстехиометричный для In₂Se₃ индий и мышьяк. Молекулы мышьяка, очевидно, десорбируются с поверхности арсенида индия при данной температуре, а атомы индия в результате диффузии по поверхности локализуются вблизи скоплений термодефектов, где и реагируют с селеном по реакции (13) с образованием островков. Из анализа рис. 9а и рис. 9б следует, что увеличение латеральных размеров и высоты островков с возрастанием температуры подложки обусловлено возрастанием скорости химических реакций (12) и (13). При дальнейшем увеличении температуры подложки островки успевают коалесцировать (рис. 9в), образуя сплошную пленку с микрорельефом практически соответствующим исходной поверхности (рис. 10).

Исследования методами ACM и PCMA проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.



Рис. 9. Профиль сечения поверхности InAs(100) после обработки в парах селена в течение 15 минут при различной температуре: a = 530 K, $\delta = 550$ K, $\epsilon = 570$ K

выводы

В исследованном диапазоне температур скорость образования селенидов вначале ограничена диссоциацией полупроводников A^mB^v, а затем диффузией селена через слой селенида и, как следствие этого, наблюдается нарушение режима квазистационарности процесса ГВЗ. Предложен механизм образования тонкого (менее 15 нм) слоя



Рис. 10. Профиль сечения поверхности InAs(100) после ХДП

селенида индия и наноструктур In_2Se_3 , обусловленный двумя последовательными химическими реакциями. С учетом предложенного механизма можно утверждать, что смена лимитирующей стадии реакции гетеровалентного замещения происходит при условии достижения критичной толщины образовавшегося слоя фазы In_2Se_3 на поверхности InAs(100) и InAs(111) при соответствующей температуре подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomkiewicz P., Arabasz S., Adamovicz B. et al.* // Surface Science. 2009. V. 603. № 3. P. 498—502.

2. *Tereshchenko O. E., Paget D., Rowe A. C. H. et al.* // Surface Science. 2009. V. 603. № 3. P. 518—522.

3. Львова Т. В., Седова И. В., Дунаевский М. С. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 6. С. 1055—1061.

4. Брудный В. Н., Гриняев С. Н., Колин Н. Г. // Изв. Выс. Уч. зав. сер. (Физика). 2003. № 6. С. 59—65.

Безрядин Н. Н. — профессор, зав. кафедрой физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Котов Г. И. — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Кузубов С. В. — аспирант, кафедра физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Агапов Б. Л. — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Кузьменко Т. А. — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

5. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281—1299.

6. *Nannichi Y., Fan J., Oigawa H., Koma A.* // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. № 12. P. L2367—L2369.

7. Sandroff C. J., Heyde M. S., Farrow L. A. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. № 4. P. 362—364.

8. *Сысоев Б. И., Стрыгин В. Д., Котов Г. И.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 9. С. 22—26.

9. Сысоев Б. И., Котов Г. И., Титов С. А., Линник В. Д. // Тонкие пленки и нитевидные кристаллы (межвуз. сб. науч. тр.). Воронеж. ВПИ, 1993. С. 59—66.

10. Безрядин Н. Н., Татохин Е. А., Арсентьев И. Н. и др. // ФТП. 1999. Т. 33. № 12. С. 1447—1449.

11. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Котов Г. И. и др. // ФТП. 1995. Т. 29. № 1. С. 24—32.

12. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Арсентьев И. Н., Стародубцев А. А. // ФТП. 2005. Т. 39. № 9. С. 1025— 1028.

13. Пат. 2319798 (2008) // опубл. 20.03.2008. Бюл. № 8.

14. Агапов Б. Л., Безрядин Н. Н., Сыноров Ю. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 12. С. 62—65.

15. *Фистуль В. И.* Физика и химия твердого тела в 2 томах. М.: Металлургия, 1995. Т. 2. С.320.

16. *Фистуль В. И.* Атомы легирующих примесей в полупроводниках. М.: Физматлит, 2004. С.431.

17. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Стрыгин В. Д. // ФТП. 1993. Т. 27. № 1. С. 131—135.

18. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006. С. 415.

19. *Shen J. Y., Chatillon C. //* J. of Crystal Growth. 1990. V. 106. P. 543—552.

20. Штабнова В. Л., Кировская В. А. // Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 2. С.207—211.

Bezryadin N. N. — professor, chief of the Department of physics VSTA; tel.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta. vrn.ru

Kotov G. I. — assistant professor, Department of physics VSTA; tel.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Kuzubov S. V. — PhD student, Department of physics VSTA; tel.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Agapov B. L. — assistant professor, Department of physics VSTA; tel.: (4732) 550-762; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Kuzmenko T. A. — assistant professor, Department of physics VSTA; tel.: (4732) 55-07-62; e-mail: phys@vgta. vrn.ru