

## СТАДИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ФАЗЫ $A_2^{III}C_3^{VI}$ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $A^{III}B^V$

© 2012 Н. Н. Безрядин<sup>1</sup>, А. В. Буданов<sup>1</sup>, В. Д. Стрыгин<sup>1</sup>, Е. В. Руднев<sup>2</sup>, Б. Л. Агапов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
пр. Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 26.04.2012 г.

**Аннотация:** В работе исследуется кинетика роста и коалесценция зародышей соединения  $A_2^{III}C_3^{VI}$  на кристаллах  $A^{III}B^V$ . Методом экстраполяции из гистограмм распределения зародышей по радиусам определено критическое значение радиуса зародыша  $\approx 17$  нм, которое хорошо согласуется с радиусом когерентности кристаллических решеток GaAs — Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>  $\approx 14$  нм. Оценки размеров неоднородностей поверхности и их концентраций, полученные по микрофотографиям, согласуются с результатами измерений релеевского рассеяния от поверхностей Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и данными туннельной микроскопии. Темп генерации вакансий элемента  $B^V$  и механические напряжения, вызванные рассогласованием периодов идентичности кристаллических решеток, максимальны в ближайшем окружении зародыша фазы  $A_2^{III}C_3^{VI}$ . Микроскопический механизм замещения анионов кристаллической решетки  $A^{III}B^V$  на элемент  $C^{VI}$  определяется термостимулированным образованием вакансий в анионных узлах и их последующим заполнением атомами  $C^{VI}$  из адсорбированного слоя халькогена.

**Ключевые слова:** коалесценция зародышей, кинетика роста, генерации вакансий.

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1—7] показано, что твердофазное термостимулированное гетеровалентное замещение анионов в кристаллах  $A^{III}B^V$  элементами VI группы таблицы Менделеева ведет к образованию сплошных кристаллических слоев  $A_2^{III}C_3^{VI}$ . Таким образом, получены гетероструктуры GaAs — Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [1], GaAs — Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [2], InAs — In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [3,4], InAs — In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [5] и другие. Актуальность и практическая значимость исследований халькогенидной пассивации поверхности полупроводников класса  $A^{III}B^V$  обоснована в работах [1—4] и обзоре [8]. Образование сплошных слоев  $A_2^{III}C_3^{VI}$  протекает через стадию зародышеобразования с последующей их коалесценцией [6]. Понятно, что пространственный масштаб топографической неоднородности поверхности гетероструктур определяется количеством зародышей и кинетикой их роста до коалесценции. Поэтому в настоящей работе анализируется кинетика роста уединенных зародышей, приведены некоторые экспериментальные данные о коалесценции и топографии поверхности гетероструктур.

### ФИЗИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ

Микроскопический механизм твердофазной реакции замещения анионов кристаллической решетки  $A_2^{III}C_3^{VI}$  на элемент  $C^{VI}$  сводится к термостимулированному образованию вакансий в анионных узлах с сохранением их координационного окружения катионами и их последующему заполнению атомами  $C^{VI}$  из адсорбированного слоя. Состав адсорбированного слоя халькогена сложен. На поверхности  $A^{III}B^V$  могут находиться как различные молекулы, так и атомы халькогена. Встреча молекулы  $C_2^{VI}$  с вакансией аниона  $B^V$  в подложке, по-видимому, стимулирует диссоциацию  $C_2^{VI} \rightarrow C^{VI} + C^{VI}$  или  $C_3^{VI} \rightarrow C_2^{VI} + C^{VI}$  с образованием атомов  $C^{VI}$  и последующее образование элемента структуры  $A_2^{III}C_3^{VI}$ . Если концентрация атомизированного халькогена достаточно велика, процесс заполнения сгенерированных вакансий можно считать мгновенным. Тогда кинетика роста концентрации элементов структуры  $A_2^{III}C_3^{VI}$  определяется только темпом генерации вакансий элемента  $B^V$  подложки. Несмотря на то, что периоды идентичности и кристаллические структуры

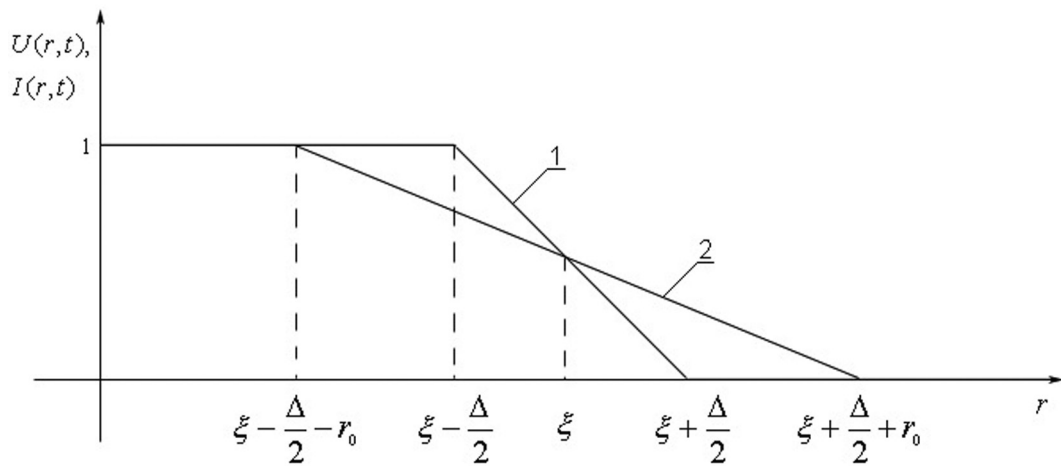


Рис. 1. Кусочно-линейные аппроксимации  $U(r, t)$  (кривая 1) и  $I(r, t) = \iint_{\sigma} U(r, t) dS$  (кривая 2)

$A_2^{III}C_3^{VI}$  и  $A_3^{III}B_3^V$  близки, имеющееся рассогласование периодов идентичности решеток вызывает механические напряжения, стимулирующие процесс генерации вакансий. В мостиках  $C^{VI}-A^{III}-B^V$  связи  $C^{VI}-A^{III}$  более прочные, чем связи  $A^{III}-B^V$ . Поэтому после формирования уединенного элемента структуры  $A_2^{III}C_3^{VI}$  темп генерации вакансий элемента  $B^V$  максимален в его ближайшем окружении с радиусом порядка радиуса релаксации механических напряжений ( $r_0$ ). Тогда кинетику роста концентрации  $A_2^{III}C_3^{VI}$  можно описать уравнением:

$$\frac{\partial U(\vec{r}, t)}{\partial t} = \gamma \left( \frac{1}{\pi r_0^2} \iint_{\sigma} U(\vec{r}, t) ds \right) [1 - U(\vec{r}, t)], \quad (1)$$

где  $U(\vec{r}, t)$  — концентрация  $A_2^{III}C_3^{VI}$  (за единицу принята концентрация при сплошном покрытии поверхности  $A^{III}B^V$ );  $t$  — время,  $\vec{r}$  — двумерный радиус-вектор с началом в точке генерации зародыша;  $\gamma$  — константа, определяющая темп генерации вакансий;  $\sigma$  — круг с радиусом  $r_0$ ;  $dS$  — элемент поверхности. Выражение в круглых скобках — мера механических напряжений, выражение в квадратных скобках — концентрация ненарушенного материала  $A^{III}B^V$ .

Кинетика роста концентрации в центре зародыша описывается дифференциальным уравнением вида:

$$\frac{\partial U_0(t)}{\partial t} = \gamma U_0(t) [1 - U_0(t)], \quad (2)$$

с решением:

$$U_0(t) = (1 + c \exp(-\gamma t))^{-1}, \quad (3)$$

$$U_0(t)|_{t=0} = (1 + c)^{-1} = (\pi r_0^2)^{-1}.$$

После достижения единичной концентрации в центре зародыша ( $\gamma \cdot t \gg 1$ ) для приближенного описания решений уравнения (1) можно использовать кусочно-линейные региональные аппроксимации (см. рис. 1).

В переходной области:

$$U(r, t) \approx U_0(t) \left[ \frac{1}{2} - k(t)(r - \xi(t)) \right], \quad (4)$$

$$k(t) = \frac{1}{\Delta(t)},$$

$$I(r, t) \approx U_0(t) \left[ \frac{1}{2} - k_I(t)(r - \xi(t)) \right], \quad (5)$$

$$k_I(t) = \frac{1}{\Delta(t) + 2r_0},$$

где  $\xi(t)$  — центр зоны реакции,  $\Delta(t)$  — ширина зоны реакции.

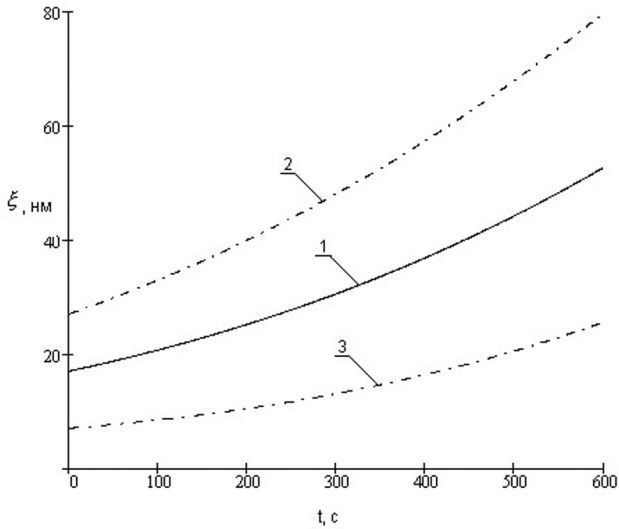
Подставляя аппроксимации (4), (5) в уравнение (1) и уравнивая коэффициенты при одинаковых степенях  $(r - \xi(t))$ , можно получить уравнения:

$$\frac{dk(t)}{dt} = -\frac{\gamma \cdot r_0 \cdot k^2(t)}{1 + 2r_0 k(t)}, \quad k(t) \cdot \frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{\gamma}{4} \quad (6)$$

с начальными условиями  $\xi(t)|_{t=0} = r$ ,  $k(t)|_{t=0} = 1/r_0$ , описывающие кинетику движения фронта зародыша и рост ширины переходной области.

Типичные зависимости  $\xi(t)$  и границ переходного слоя представлены на рис. 2.

Имея кинетику движения фронта уединенного зародыша, можно рассчитать плотность вероятности  $f(\xi)$  и функцию распределения  $F(\xi)$  зародышей по их радиусам к моменту времени  $\tau$ . Положим, что зародыши генерируются с постоянной



**Рис. 2.** Зависимости  $\xi(t)$  (кривая 1) и границ переходного слоя (кривые 2, 3).  $r_0 = 17$  нм,  $\gamma = 0,007$  с $^{-1}$ , начальная ширина переходного слоя  $\Delta = 20$  нм,  $\tau = 5$  мин

скоростью на свободной поверхности подложки, а поверхность, занятая зародышами, на начальной стадии мала и коалесценция отсутствует. Тогда:

$$F(r) = \int_0^r f(\xi) d\xi = \frac{t}{\tau}, \quad f(\xi) = -\frac{\alpha S_0}{N(\tau) \cdot \frac{d\xi}{dt} \Big|_{(\tau-t)}}, \quad (7)$$

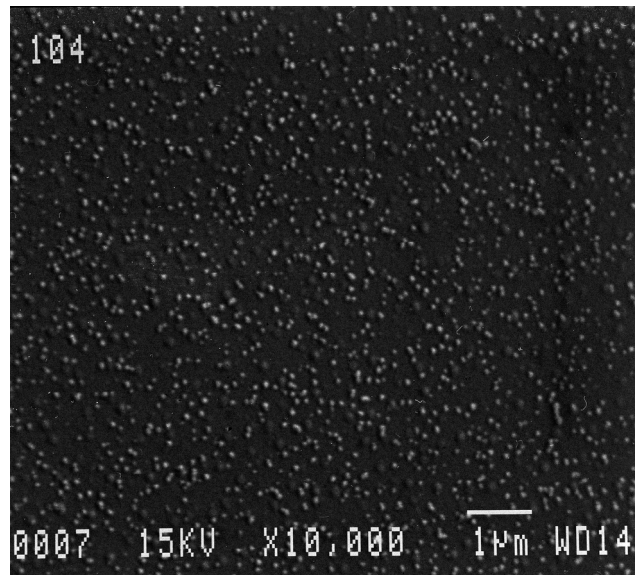
где  $\alpha$  — темп генерации зародышей на единице поверхности,  $S_0$  — площадь,  $N(\tau)$  — число зародышей на единице поверхности,  $\frac{d\xi}{dt} \Big|_{(\tau-t)}$  — скорость движения фронта зародышей, сгенерированных в момент  $t$ , к моменту  $\tau$ ,  $\tau$  — время процесса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

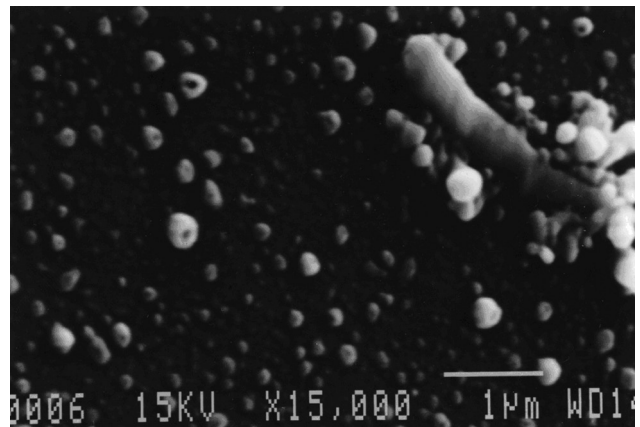
Термостимулированное гетеровалентное замещение анионов в решетке  $A^{III}B^V$  на халькоген проводилось в эвакуированном квазизамкнутом объеме [7] с механическим сдвиговым устройством, позволяющим контролировать время процесса с точностью не хуже 20 секунд (время остывания держателя подложки) и заданным парциальным давлением паров халькогена ( $P \approx 1,3$  Па, температура подложки  $T = 623$  К).

Микрофотографии (рис. 3, 4) поверхности  $Ga_2Se_3$  получены в растровом электронном микроскопе JSM-840 в режиме вторичной электронной эмиссии по топографическому контрасту от поверхности. На рис. 5 приведена гистограмма, рассчитанная по экспериментальной микрофотографии, и функция распределения зародышей по радиусам. Обратная к последней функция отображает кинетику образования и роста зародышей. Со-

ответствующая кривая нанесена сплошной линией. Экстраполяция экспериментальной функции распределения от точки перегиба к значению  $F = 0$  дает критическое значение радиуса зародыша равное 17 нм, что хорошо согласуется с радиусом когерентности кристаллических решеток GaAs и  $Ga_2Se_3$ , составляющим 14 нм. Дальнейшая экстраполяция той же зависимости к оси  $r = 0$  дает оценку времени образования уединенного зародыша (с единичной концентрацией в круге радиуса  $r_0$ )  $t_0 \approx 1/\gamma \approx 300$  с. Оценки концентрации зародышей по микрофотографиям позволяют указать темп генерации зародышей  $\alpha = (0.3 \div 0.4) \cdot 10^{11}$  м $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ .



**Рис. 3.** Микрофотография поверхности пленки  $Ga_2Se_3$  на поверхности GaAs. Парциальное давление паров халькогена 1,3 Па, температура подложки  $T = 623$  К, время обработки в квазизамкнутом объеме 300 с



**Рис. 4.** Микрофотография поверхности пленки  $Ga_2Se_3$  на поверхности GaAs. Парциальное давление паров халькогена 1,3 Па, температура подложки  $T = 623$  К, время 2400 с

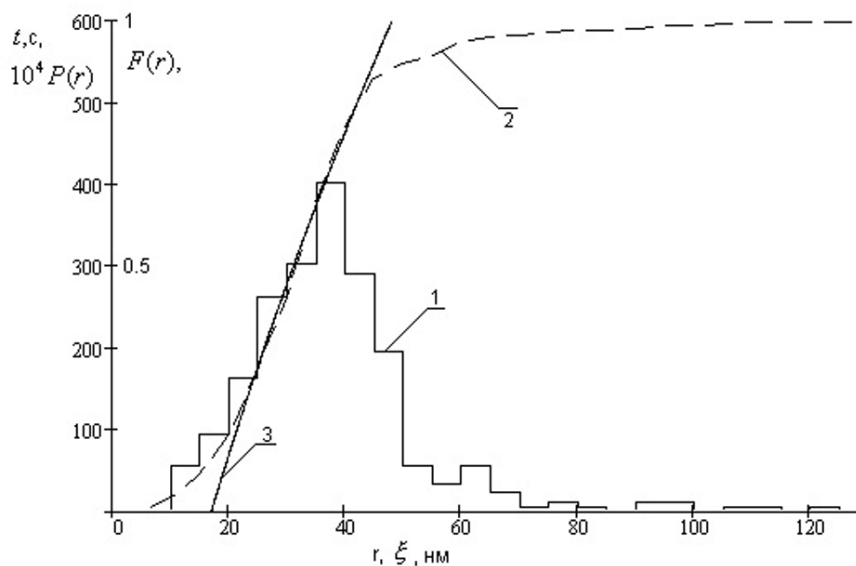
**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

На рис. 6 приведена гистограмма распределения зародышей по радиусам для больших времен процесса (~2400 с). Явно выражен двумодовый характер распределения, что связано с коалесценцией зародышей. Если по концентрации определить средний размер, соответствующий покрытию контактирующими зародышами  $\langle r \rangle = (0.5 \div 0.6) \cdot 10^{-7}$  м, он близок к математическому ожиданию радиуса, рассчитанному по гистограмме  $M(r) = 0.46 \cdot 10^{-7}$  м (рис. 6). Оценка темпа генерации зародышей для указанного технологического режима также хорошо согласуется с приведенным выше значением. Оценки масштабов неоднородностей поверхности и их

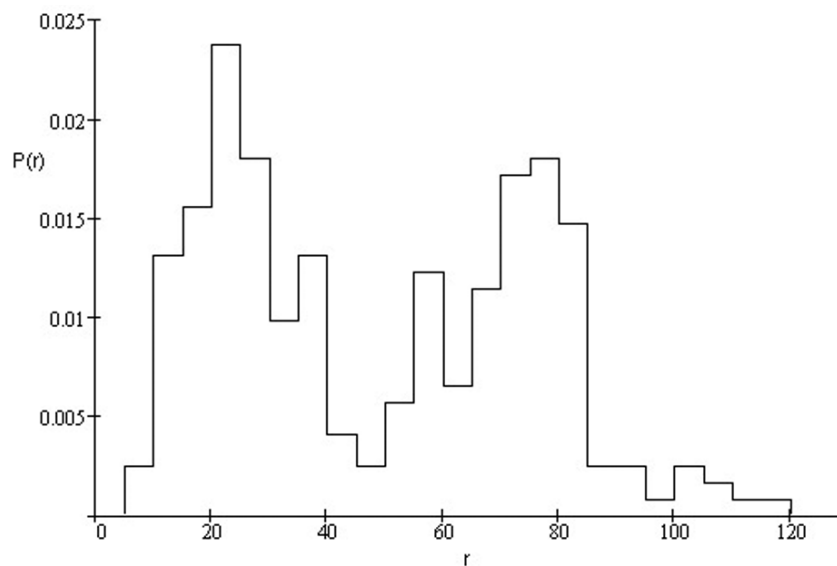
концентраций согласуются также с результатами измерений релеевского рассеяния от поверхностей пленок  $Ga_2Se_3$ , полученных на подложках GaAs, и данными туннельной микроскопии [6]. Аналогичные экспериментальные результаты, не приведенные в работе, получены и для других гетеросистем  $A_2^{III}C_3^{VI} - A^{III}B^V$ .

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, учитывая, что механические напряжения, возникающие в результате незначительного несоответствия параметров кристаллических решеток в гетеросистемах, стимулируют генерацию анионных вакансий на фронте зароды-



**Рис. 5.** Гистограмма  $P(r)$  — 1, Функция распределения по радиусам  $F(r)$  — 2,  $\zeta^{-1}(t)$  — 3.  $r_0 = 17$  нм,  $\gamma = 0,007$  с<sup>-1</sup>,  $\tau = 5$  мин.



**Рис. 6.** Гистограмма распределений зародышей по радиусам для больших времен процесса,  $\tau \approx 40$  мин.

шей, удастся объяснить основные экспериментальные результаты, полученные в работе.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» по гос. контракту № 16.516.11.6084 от 08.07.2011.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысоев Б. И., Антюшин В. Ф., Стрыгин В. Д. и др. // Журнал технической физики. 1986. № 5. С. 913—915.
2. Сысоев Б. И., Буданов А. В., Стрыгин В. Д. Формирование гетероперехода  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  —  $\text{GaAs}$  методом гетеровалентного замещения мышьяка на серу. // В сб.

Полупроводники и гетеропереходы. 1987. Таллин, С. 32—34.

3. Postnikov V. S., Sysoev B. I., Budanov A. V., et al. // Physica Status Solidi (a). 1988. V. 109. P. 463—467.

4. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Буданов А. В. и др. // Микроэлектроника. 1990. Т. 19. Вып. 6. С. 591—594.

5. Безрядин Н. Н., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1037—1041.

6. Антюшин В. Ф., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 7. С. 68—72.

7. Безрядин Н. Н., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1998. № 5. С. 150—152.

8. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. В. 11. С. 1281—1299.

---

*Безрядин Николай Николаевич* — д.ф.-мат.н., профессор, заведующий кафедрой физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (960) 1240579, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Буданов Александр Владимирович* — к.ф.-мат.н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

*Стрыгин Владимир Дмитриевич* — д.ф.мат.н., профессор кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (909) 2106999, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Руднев Евгений Владимирович* — к.ф.-мат.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

*Агапов Борис Львович* — к.ф.-мат.н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (915) 5866418, e-mail: b.agapov2010@yandex.ru

*Bezryadin Nikolay N.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, head of the Physics chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (960) 1240579, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Budanov Aleksandr V.* — PhD (Phys.-Math.), associate professor of the Physics chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

*Strygin Vladimir D.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor of the Physics chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (909) 2106999, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Rudnev Evgeniy V.* — PhD (Phys.-Math.), associate professor, Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

*Agapov Boris L.* — PhD (Phys.-Math.), associate professor of the Physics chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (915) 5866418, e-mail: b.agapov2010@yandex.ru