

## Кинетика начальной стадии халькогенидной пассивации полупроводников $A^{III}B^V$

© В.Ф. Антюшин, А.В. Буданов, Д.С. Кухаренко, Д.А. Палишкин

Воронежская государственная технологическая академия,  
394017 Воронеж, Россия

(Получена 3 марта 2003 г. Принята к печати 31 марта 2003 г.)

Обоснована и сформулирована математическая модель термостимулированного гетеровалентного замещения анионов в поверхностном слое  $A^{III}B^V$  при халькогенидной пассивации из газовой фазы. Модель представлена в виде нелинейной системы дифференциальных уравнений. Показано, что существенное влияние на кинетику оказывает исходное состояние поверхности (начальная поверхностная концентрация анионных вакансий).

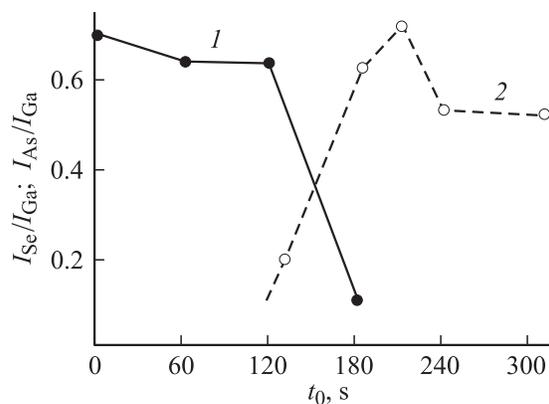
Халькогенсодержащие слои на кристаллах  $A^{III}B^V$  применяются для пассивации поверхности и снижения плотности поверхностных состояний [1], для улучшения морфологии поверхности, и, в конечном счете, для создания качественных приборов на подложках  $A^{III}B^V$ . При получении тонких слоев сульфидов или селенидов индия и галлия используют как обработки в растворах, содержащих серу, селен, их соли и другие соединения, так и пассивацию из газовой халькогенсодержащей фазы [1]. Термостимулированное взаимодействие поверхности с парами серы или селена по технологии [2–6], очевидно, исключает воздействие побочных веществ и сохраняет целенаправленное контролируемое пассивирующее воздействие элементов шестой группы на поверхность  $A^{III}B^V$ .

В процессе формирования пассивирующего покрытия происходит удаление с поверхности окисного слоя толщиной несколько десятков ангстрем, представляющего собой смесь различных фаз окислов компонентов полупроводника. Освободившаяся поверхность взаимодействует с адсорбированным слоем, обогащенным серой. Сульфидирование поверхности GaAs при температурах, близких к комнатной, как из различных растворов, так и из газовой фазы приводит к преимущественному образованию связей As–S. Однако при высокой температуре, 280–450°C, поверхностные атомы мышьяка удаляются, связи As–S полностью разрушаются, и общее количество серы на поверхности практически не изменяется вплоть до температур  $T > 580^\circ\text{C}$ . На поверхности остаются только связи Ga–S, причем удается выделить две сульфидные компоненты: одну — связанную с серой, встроенной в приповерхностный объем GaAs на место атомов мышьяка, а другую — связанную с серой, адсорбированной на поверхности. Связи Ga–Se — более прочные, чем Ga–S, но переход селена от мышьяка к галлию происходит при более высоких температурах пассивации в селенсодержащих средах ( $T > 550^\circ\text{C}$ ) [1].

В работе [7] представлены результаты экспериментальных исследований зародышеобразования на начальных стадиях формирования гетеросистем  $A_2^{III}C_3^{VI}-A^{III}B^V$  при термообработке поверхности  $A^{III}B^V$  в атмосфере паров селена, но, кроме полуэмпирического феномено-

логического уравнения, математического описания процесса нет. Поэтому в настоящей работе дано обоснование детализированной модели начальной стадии термостимулированной реакции гетеровалентного замещения анионов в кристаллической решетке  $A^{III}B^V$  халькогенами  $C^{VI}$  и проведен ее анализ.

В экспериментальных работах [2–6] гетероструктуры  $A_2^{III}C_3^{VI}-A^{III}B^V$  формировались путем изотермического отжига кристаллических подложек  $A^{III}B^V$  в парах халькогенов в квазизамкнутом графитовом объеме при температурах подложки GaAs в диапазоне 550–620°C и давлении пара 0.133–1.33 Па, для InAs — при температурах 150–350°C и давлении  $10^{-2}-10^2$  Па. Таким образом получены, например, структуры Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–GaAs [2], In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–InAs [3,4], In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–InAs [5,6] и др. Электронографическими исследованиями в работах [2–6] доказана изотипность кристаллических решеток подложек  $A^{III}B^V$  и монокристаллических слоев халькогенидов с возможным псевдоморфизмом поверхностного слоя. В зависимости от конкретного технологического режима за время в интервале  $t_0 = 3-30$  мин на поверхности кристалла  $A^{III}B^V$  образуется сплошной слой халькогенидов со структурно-стехиометрической формулой  $A_2^{III}[ ]C_3^{VI}$ . Это подтверждено оже-спектральными (рис. 1) и рент-



**Рис. 1.** Профили распределения во времени  $t_0$  относительной интенсивности основных линий оже-спектра галлия, мышьяка и селена в гетероструктуре Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–GaAs: 1 —  $I_{\text{Se}}/I_{\text{Ga}}$ , 2 —  $I_{\text{As}}/I_{\text{Ga}}$ .

геноспектральными исследованиями [3–7]. После образования валентных связей и релаксации координационного окружения стехиометрически избыточный катион оказывается в стехиометрической вакансии катионной подрешетки халькогенида. Из-за насыщенности связей в его координационном окружении он слабо связан с кристаллической решеткой. Освобождение катиона при образовании структурно-химической единицы халькогенида ( $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и др.) порождает второй механизм синтеза конечного продукта в результате взаимодействия с адсорбированным халькогеном.

Можно считать, что микроскопический механизм замещения сводится к адсорбции халькогена на поверхности подложки, диссоциации халькогена, термостимулированному разрушению низкоэнергетических связей в материале подложки с образованием вакансий аниона после его испарения в реакционный объем и образованию энергетически более прочных связей элемента  $\text{A}^{\text{III}}$  с халькогеном (S, Se) при заполнении вакансий атомарным халькогеном.

Из сказанного ясно, что физико-химическая (и соответственно математическая) модель процесса термостимулированного гетеровалентного замещения должна содержать описание кинетики генерации вакансий анионов на поверхности кристалла, кинетики доставки халькогена на поверхность и кинетики самой реакции гетеровалентного замещения.

Пренебрегая временами образования валентных связей и релаксации координационного окружения после заполнения анионной вакансии атомарным халькогеном, кинетику синтеза поверхностного слоя халькогенида можно описать уравнением

$$\frac{dU_s}{dt} = \frac{3}{2} V_s S_s, \quad (1)$$

где  $U_s$ ,  $V_s$ ,  $S_s$  — поверхностные концентрации структурно-химических единиц халькогенида, анионных вакансий в кристаллической решетке  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , атомарного халькогена в адсорбированном слое соответственно, отнесенные к  $U_{s0}$  — поверхностной концентрации структурно-химических единиц халькогенида при сплошном покрытии поверхности;  $t$  — время в единицах  $1/U_{s0}\alpha$  ( $\alpha$  — константа реакции, имеющая размерность  $[\text{м}^2/\text{с}]$ ).

Кинетику генерации анионных вакансий можно представить уравнением вида

$$\frac{dV_s}{dt} = \delta(1 - U_s - V_s) - \frac{dU_s}{dt}, \quad (2)$$

где  $\delta$  — безразмерная константа испарения анионов с поверхности  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  в реакционный объем. Величина  $(1 - U_s - V_s)$  представляет собой безразмерную поверхностную концентрацию стехиометрических структурно-химических элементов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  на поверхности кристалла. Второе слагаемое в правой части уравнения (2) учитывает рекомбинацию анионных вакансий с халькогеном.

На поверхностях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}_2^{\text{III}}[\text{C}_3^{\text{VI}}]$  коэффициенты адсорбции могут быть различны (равно как и константы диссоциации до атомарного халькогена). Поэтому в линейном приближении по  $U_s$  и приближении квазиравновесия поверхностную концентрацию атомарного халькогена (в тех же единицах, что и остальные поверхностные концентрации) можно считать равной

$$S_s = S_{s0} \left( 1 + \frac{S_s^0 - S_{s0}}{S_{s0}} U_s \right), \quad (3)$$

где  $S_{s0}$  и  $S_s^0$  — равновесные с атмосферой в квазизамкнутом объеме концентрации атомарного халькогена на поверхностях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}_2^{\text{III}}[\text{C}_3^{\text{VI}}]$  соответственно.

Уравнения (1)–(3) образуют систему уравнений, описывающую кинетику синтеза халькогенида  $\text{A}_2^{\text{III}}[\text{C}_3^{\text{VI}}]$  на поверхности кристалла  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

Технологически зависимыми являются величины  $\delta$ ,  $S_s^0$ ,  $S_{s0}$  и масштаб времени. Начальные условия процесса

$$U_s|_{t=0} = 0, \quad V_s|_{t=0} = V_s^0 \quad (4)$$

и асимптотика поведения

$$U_s|_{t \rightarrow \infty} = 1, \quad V_s|_{t \rightarrow \infty} = 0 \quad (5)$$

единственным образом определяют кинетику роста поверхностной концентрации структурно-химических единиц соединения  $\text{A}_2^{\text{III}}[\text{C}_3^{\text{VI}}]$  на поверхности кристалла.

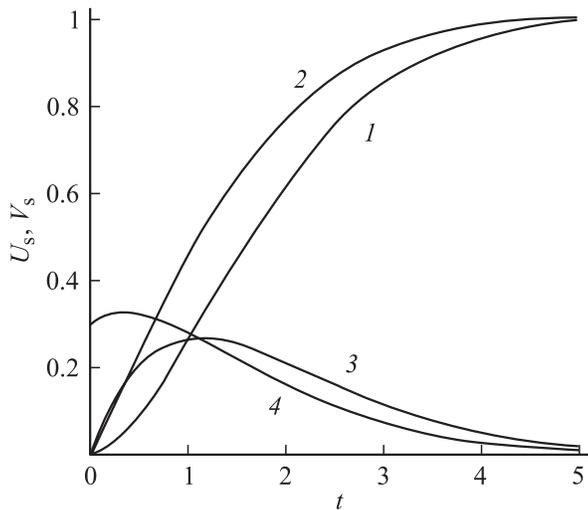
Вариации  $V_s^0$  могут описывать изменение начального состояния поверхности кристалла  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  перед включением источника паров халькогена.

Нелинейность представленной системы уравнений связана с уравнениями (1), (3) и несущественна на начальных стадиях процесса, когда  $U_s \rightarrow 0$ , а также при  $(S_s^0 - S_{s0})/S_{s0} \rightarrow 0$ . Решения линейной системы в этом случае имеют вид

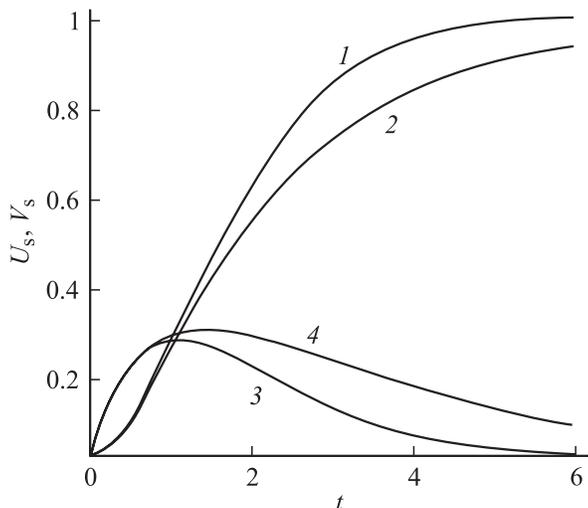
$$U_s = 1 - \frac{2\delta - 2V_s^0 S_{s0}}{2\delta - 3S_{s0}} \exp\left(-\frac{3}{2} S_{s0} t\right) - \frac{3S_{s0} - 2V_s^0 S_{s0}}{2\delta - 3S_{s0}} \exp(-\delta t) \quad (6)$$

и представлены на рис. 2. Видно характерное время задержки начала процесса и существенное влияние исходной поверхностной концентрации вакансий анионов. Рис. 3 иллюстрирует проявление нелинейности системы уравнений на конечных стадиях процесса.

Поскольку анализируемые уравнения не учитывают пространственного перераспределения реагентов и продуктов реакции вдоль поверхности кристалла, их можно использовать для описания слабо неоднородных вдоль поверхности объектов. Так, если до начала процесса гетеровалентного замещения имеются пространственные крупномасштабные флуктуации поверхностной концентрации вакансий аниона, то кинетика образования халькогенида в центре флуктуации и на ее периферии будет различна (рис. 2). При этом ясно, что в начале



**Рис. 2.** Зависимости  $U_s(t)$  (1, 2) и  $V_s(t)$  (3, 4). (1, 3) —  $V_s^0 = 0$ ; (2, 4) —  $V_s^0 = 0.3$ .  $S_{s0} = S_s^0 = 1$ ,  $\delta = 0.6$ .



**Рис. 3.** Иллюстрация проявления нелинейности системы уравнений на конечной стадии процесса. (1, 2) —  $U_s(t)$ ; (3, 4) —  $V_s(t)$ . (1, 3) —  $S_{s0} = S_s^0 = 1$ ; (2, 4) —  $S_{s0} = 1$ ,  $S_s^0 = 0.25$ .  $V_s^0 = 0$ ,  $\delta = 0.6$ .

процесса поверхность будет декорирована слоем халькогенида, повторяющим рельеф областей с повышенной начальной концентрацией вакансий аниона. По истечении времени запаздывания на периферийной области флуктуаций концентраций вакансий мышьяка концентрация халькогенида становится близкой к единице и поверхность кристалла покрывается сплошным слоем  $A_2^{III}[C_3^{VI}]$ . Это и проявляется в спектрах отражения гетероструктур  $Ga_2Se_3-GaAs$  [7]. На начальной стадии реакции гетеровалентного замещения спектр отражения носит рэлеевский характер (имеет место рассеяние на микронеоднородностях поверхности). С течением времени отражение становится зеркальным.

Данная математическая модель, на наш взгляд, позволяет детализировать кинетику начальной стадии реакции взаимодействия халькогенида с поверхностью  $A^{III}B^V$ , до этапа образования сплошного слоя халькогенида. Обнаружено существенное различие в кинетике гетеровалентного замещения на начальных стадиях от величины поверхностной концентрации вакансий элемента  $B^V$ , что влияет на кристаллическое качество формируемых слоев.

Изложенные в работе идеологические положения в дальнейшем могут быть распространены и расширены вплоть до описания кинетики планарного роста слоев  $A_2^{III}B_3^{VI}$  на  $A^{III}B^V$ .

## Список литературы

- [1] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. ФТП, **32** (11), 1281 (1998).
- [2] Б.И. Сысоев, В.Ф. Антюшин, В.Д. Стрыгин, В.Н. Моргунов. ЖТФ, № 5, 913 (1986).
- [3] Б.И. Сысоев, Б.Л. Агапов, Н.Н. Безрядин, А.В. Буданов, Т.В. Прокопова, С.В. Фетисова. ФТП, **25** (4), 699 (1991).
- [4] Н.Н. Безрядин, Е.А. Татохин, И.Н. Арсентьев, А.В. Буданов, А.В. Линник. ФТП, **33** (12), 1447 (1999).
- [5] Н.Н. Безрядин, А.В. Буданов, Е.А. Татохин, Б.Л. Агапов, А.В. Линник. Неорг. матер., **36** (9), 1037 (2000).
- [6] Н.Н. Безрядин, Я.А. Болдырева, А.В. Буданов, Е.А. Татохин. XII Межд. симп. „Тонкие пленки в электронике“ (Харьков, 2001) с. 169.
- [7] В.Ф. Антюшин, А.В. Буданов, Е.А. Татохин, Я.А. Болдырева. Письма ЖТФ, **28** (7), 68 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

## The kinetics of the initial stage of chalcogenide passivation of $A^{III}B^V$ semiconductors

V.F. Antyushin, A.V. Budanov, D.S. Kuharenko, D.A. Palishkin

Voronezh State Technology Academy,  
394017 Voronezh, Russia