

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРОФИЛИ КОМПОНЕНТОВ В ЗОНЕ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АНИОНОВ В ТВЕРДОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Ga}_2\text{Se}_3^{\text{VI}} - \text{GaAs}$

А. В. Буданов, Н. Н. Безрядин, В. Д. Стрыгин, Б. Л. Агапов,
Е. В. Руднев¹, А. А. Янин¹

Воронежская государственная технологическая академия

¹*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 13.04.2012 г.

Аннотация: Методом рентгеноспектрального микроанализа исследованы концентрационные профили основных компонентов реакции в области гетероперехода системы $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GaAs}$, полученной в процессе термостимулированного гетеровалентного замещения анионов. Показано, что режимы квазиравновесной и диффузионной квазистационарной доставки халькогена в зону реакции различны по кинетике роста слоёв $\text{A}_2\text{C}_3^{\text{VI}}$. Независимо от этого концентрационные профили элементов реакции самоорганизуются с течением времени отжига, что позволяет воспроизводимо реализовывать гетероструктуры с резкой границей раздела.

Ключевые слова: рентгеноспектральный микроанализ, гетероструктура, гетеропереход, гетеровалентное замещение

Annotation: The concentration profiles of the main components in the $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GaAs}$ heterojunction in the thermostimulated heterovalent substitution anions reaction has been studied by X-ray electron probe microanalysis. It was demonstrated that the modes of quasi-equilibrium and diffusion quasistationary chalcogene delivery to the reaction site are essentially different according to the kinetics of $\text{A}_2\text{C}_3^{\text{VI}}$ layers. In spite of this fact the concentration profiles of reaction elements are self-organized during some period of annealing time that allows to realize heterostructures with abrupt heterojunction.

Key word: X-ray electron microanalysis, heterostructure, heterojunction, heterovalent substitution

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1,2] методами сканирующей электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии исследована начальная стадия формирования гетеросистем типа $\text{A}_2\text{C}_3^{\text{VI}} - \text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на примере $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GaAs}$. Установлено, что эта стадия проходит через зародышеобразование с последующей коалесценцией зародышей фазы Ga_2Se_3 . Практическая значимость халькогенидной пассивации поверхности $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ с помощью слоёв $\text{A}_2\text{C}_3^{\text{VI}}$ и использование планарных гетеросистем $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}} - \text{A}_2\text{C}_3^{\text{VI}}$ обоснованы в работах [3–9]. Авторы [1, 5–8] установили, что в гетеросистемах $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{InAs}$, $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{InAs}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GaAs}$, $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GaAs}$ при их формировании методом гетеровалентного замещения в области гетероперехода образуется переходной слой переменного состава. При растворении Ga_2Se_3 в GaAs сохраняется кри-

сталлическая решётка сфалерита, изотипная с решёткой $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [4–10]. Настоящая работа посвящена исследованию эволюции концентрационных профилей элементов этой реакции в переходных областях, образующихся при формировании гетеросистем типа $\text{A}_2\text{C}_3^{\text{VI}} - \text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, в частности, $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GaAs}$, в рамках различных временных интервалов термической обработки поверхностей $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались подложки из арсенида галлия толщиной $(400 \pm 50) \cdot 10^{-6}$ м кристаллографических ориентаций (100) и (111). Предварительную подготовку подложек осуществляли в следующей последовательности: обезжиривание кипячением в смеси 80 об.% изопропилового спирта и 20 об.% ацетона; химико-динамическое полирование и удаление остаточных окислов проводилось в травителе $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4:1:1$, затем в растворе $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1:10$; промывка подложек

© Буданов А. В., Безрядин Н. Н., Стрыгин В. Д., Агапов Б. Л., Руднев Е. В., Янин А. А., 2012

в деионизованной воде и сушка в центрифуге. Гетеросистемы Ga_2Se_3 — GaAs формировались методом термостимулированного гетероэпитаксиального замещения в квазизамкнутом реакционном объёме с механическим сдвиговым устройством, аналогично тому, как это описано в работах [1, 2, 4—9]. Время процесса контролировалось с точностью не хуже 20 секунд, что определялось временем остывания держателя подложки [6—10]. Давление паров селена в камере поддерживалось постоянным и составляло 1.3 Па. Эволюция концентрационных профилей в области гетероперехода в системах изучалась для процессов, проходящих при фиксированной (с точностью ± 1 К) температуре подложки. Она выбиралась из интервала (623—673) К. Морфология поверхности подложки GaAs до и после халькогенидной обработки контролировалась методами атомной силовой микроскопии на микроскопах FEMTOSCAN-001 или Solver P47-Pro и в сканирующем электронном микроскопе JSM-840.

Концентрационные профили были получены на основе подробного изучения послойного распределения химических элементов планарных гетеросистем по разработанной нами методике, основанной на использовании количественного рентгеноспектрального микроанализа в сочетании с методом распыления поверхности ионным аргонным пучком [11]. Анализ проводился на рентгеновском сканирующем микроанализаторе JXA-840 с дисперсией по длинам волн, имеющим на два порядка большую чувствительность и примерно в 30 раз более высокое разрешение по энергии по сравнению с рентгеновскими спектрометрами с энергодисперсионными приставками. Пучок ионов Ar^+ (ускоряющее напряжение 1.2 кВ) формировался посредством коллимирующего экрана с отверстием, находящимся вместе с анодом под потенциалом земли. Так как плотность ионного тока снижается от центра пучка к периферии, то на образце происходит образование кратера. На краях кратера наблюдается клиновидное снижение толщины слоя Ga_2Se_3 от её исходного значения до нуля. Клинь имеет продолжение в подложку на глубину более $1 \cdot 10^{-7}$ м. Контроль геометрических параметров клина травления осуществлялся на растровом электронном микроскопе по поперечному сколу и профилометре ALPHA-STER 200. Образец перемещался с заданным

шагом 10 мкм, и непрерывно измерялась координата по линии поверхности плёнки. Одновременно с этим контролировалась координата вдоль оси планарного роста плёнки, то есть в направлении, перпендикулярном перемещению образца. Результаты измерений описывают форму линии поверхности образца — профилограмму. Анализ профилограмм для систем Ga_2Se_3 — GaAs показал, что поверхность клина травления плоская, а углы клина травления в плёнке и подложке равны между собой. Это свидетельствует о равенстве коэффициентов распыления Ga_2Se_3 и GaAs при использованных режимах травления. Аналогичные результаты были получены при анализе профилограмм в системах Ga_2S_3 — GaAs , In_2S_3 — InAs и In_2Se_3 — InAs при толщине слоёв до $(1.2—1.5) \cdot 10^{-6}$ мкм. Угол клина составляет 10^{-3} радиан. По профилограмме проводилось измерение полной толщины плёнки и длины клина, а также вычислялось расстояние по глубине от поверхности плёнки в заданной точке. Анализ по клину контролируемой геометрии с очень малым углом, таким образом, будет представлять разновидность метода послойного травления и давать оценку распределения компонентов гетеросистемы по глубине.

Элементный количественный анализ гетеросистем проводился с помощью эмпирических выражений для функции генерации рентгеновского излучения по глубине аналогично методу трёх поправок, описанному в работе [11]. Исходной информацией для расчётов служила зависимость отношения числа эмиттированных из плёнки рентгеновских квантов к числу квантов, эмиттированных из массивных эталонов, от координаты z , нормальной к поверхности плёнки. Зависимость строилась по специально разработанной программе с учётом поглощения рентгеновского излучения в образце. Абсолютное стандартное отклонение при определении селена составляло (0.07—0.08) вес.% для концентраций до 2 вес.% и (0.10—0.13) вес.% для селена с концентрацией свыше 2 вес.%, а также для галлия и мышьяка и во всём интервале концентраций. Глубина, на которой концентрация селена достигала в подложке при разных температурах предела обнаружения, составляла не более $2 \cdot 10^{-8}$ м. Результаты рентгеноспектрального анализа переходных областей гетеросистем Ga_2Se_3 — GaAs представлены в виде концентрационных профилей распределе-

ния Se, As и Ga по глубине (z) на рис. 1. Видно, что концентрационные профили для гетеросистем $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GaAs}$, полученных в одних и тех же технологических режимах, с увеличением времени процесса становятся более крутыми. В зависимости от технологического режима за время $1 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^3$ с в области гетероперехода образуется сплошной поверхностный слой с пространственным масштабом микро неоднородности порядка $(40 - 60) \cdot 10^{-9}$ м, когда толщина слоя Ga_2Se_3 составляет $1 \cdot 10^{-6}$ м (рис. 1а). Переходные области переменного состава в процессе эволюции уменьшаются по протяжённости и достигают размеров порядка $(20 - 30) \cdot 10^{-9}$ м при толщине слоя Ga_2Se_3 $1.5 \cdot 10^{-6}$ м (рис. 1б). Концентрация селена в этих областях меняется по линейному закону. Обнаружено, что концентрационный профиль селена изменяет свой наклон при увеличении времени процесса в одних и тех же технологических режимах. При температурах подложки 673 К наклон всегда был больше, чем при температурах 623 К. Для всех технологических режимов имеется обеднение мышьяком области соответствующей подложке по геометрическим измерениям.

ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

Особенностью соединений $\text{A}_2\text{III}\text{C}_3\text{VI}$ является наличие стехиометрических пустот (вакансий) в катионной подрешётке (треть узлов подрешётки не занята катионами). При растворении $\text{A}_2\text{III}\text{C}_3\text{VI}$ в AIIIBV , например, Ga_2Se_3 в GaAs , сохраняется кристаллическая решётка сфалерита, изотипная с решёткой AIIIBV [12]. Количество стохастически распределённых вакансий в катионной подрешётке постепенно растёт с ростом концентрации $\text{A}_2\text{III}\text{C}_3\text{VI}$ в твёрдом растворе. Твёрдые растворы $\text{A}_2\text{III}\text{C}_3\text{VI} - \text{AIII}\text{BV}$ обладают широкими областями гомогенности. Так, для системы $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GaAs}$ область гомогенности простирается практически от 0 до 100% [12]. Таким образом, твёрдый раствор $\text{A}_2\text{III}\text{C}_3\text{VI} - \text{AIII}\text{BV}$ можно представить себе как встроенные друг в друга подрешетки соединений структурных элементов $\text{A}_2\text{III}\text{C}_3\text{VI}$ и AIIIBV . Катионная подрешётка соединений $\text{A}_2\text{III}\text{C}_3\text{VI}$ обеспечивает высокую растворимость примесей в них, а насыщенность валентных связей ближайшего координационного окружения вакансий позволяет примесям оставаться электрически нейтраль-

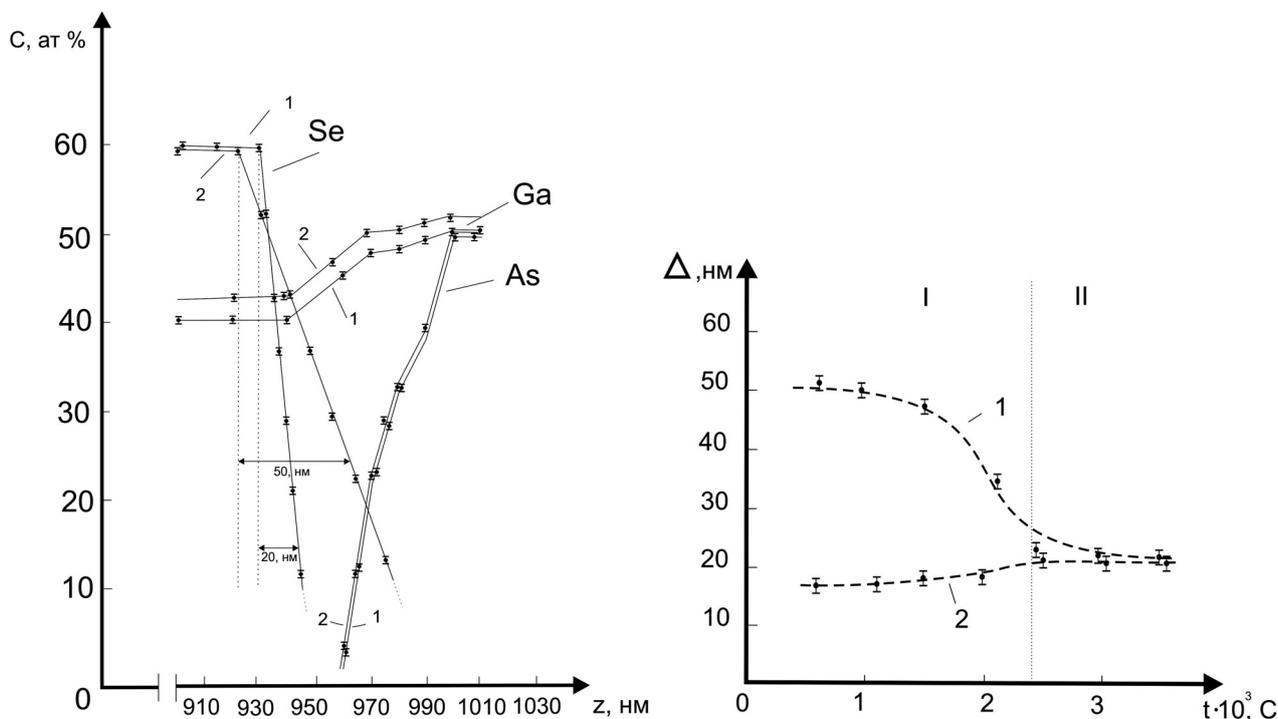


Рис. 1. Концентрационные профили (рис. 1а) основных компонентов в переходных областях гетеросистемы $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GaAs}$ и эволюция ширины Δ фронта реакции (рис. 1б) при температурах подложки 673 К (кривые 1) и 623 К (кривые 2)

ными [13]. Эта совокупность физико-химических особенностей соединений $A_2^{III}C_3^{VI}$ наряду с диффузионной прозрачностью по катионным вакансиям и позволяет реализовать твердофазную термостимулированную технологию гетеровалентного замещения при получении гетероструктур $A_2^{III}C_3^{VI}-A^{III}B^V$ без существенных изменений периода и типа кристаллической решётки.

Микроскопический механизм реакции замещения сводится к термостимулированному образованию вакансии мышьяка в анионной подрешётке кластера GaAs с последующим заполнением этой вакансии атомарным селеном. Освобождающийся мышьяк транспортируется на внешнюю поверхность и испаряется. Структурно-химическая единица соединения Ga_2Se_3 содержит лишь два атома галлия. Поэтому избыточный галлий в структуре $Ga_2[Ga]Se_3$ (после образования валентных связей и релаксации координационного окружения атомов селена) оказывается в вакансии катионной подрешётки и является продуктом реакции замещения. Обладая высокой диффузионной подвижностью в кластере Ga_2Se_3 , он выводится из зоны реакции на внешнюю поверхность растущей плёнки и взаимодействует с селеном. Избыточных элементов галлия и мышьяка на внешней поверхности методом рентгеноспектрального анализа в настоящей работе не обнаружено. Практический интерес представляют гетероструктуры с низкой концентрацией мышьяка на поверхности GaAs [3]. Рост плёнки происходит в двух направлениях: $2/3$ толщины плёнки наращивается внутрь кристалла, что смещает границу раздела и зону реакции от исходной поверхности, $1/3$ толщины плёнки нарастает на внешней поверхности [4].

Стадия планарного роста отличается тем, что доставка селена в зону реакции, отвод галлия и мышьяка на внешнюю поверхность в той или иной мере ограничены диффузионной проницаемостью растущей плёнки селенида галлия.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

Математическая модель исследуемого процесса, учитывающая наиболее существенные детали, может быть сформулирована в виде системы уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial t} &= \beta(1-U-V) \times \\ &\times \left(\frac{1}{2\lambda} \int_{z-\lambda}^{z+\lambda} (U-S) dz' \right) - \frac{\partial U}{\partial t} \approx \\ &\approx \beta(1-U-V) \times \\ &\times \left((U-S) + \frac{\lambda^2}{6} \frac{\partial^2(U-S)}{\partial t^2} + \dots \right) - \frac{\partial U}{\partial t}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = V \left(\frac{1}{2\lambda} \int_{z-\lambda}^{z+\lambda} S dz' \right) \approx V \left(S + \frac{\lambda^2}{6} \frac{\partial^2 S}{\partial t^2} + \dots \right), \quad (2)$$

$$j^+ = \left(\int_{z-\lambda}^z S dz' \right) \left(\frac{1}{\lambda} \int_z^{z+\lambda} (U-S) dz' \right), \quad (3)$$

$$j^- = \left(\int_z^{z+\lambda} S dz' \right) \left(\frac{1}{\lambda} \int_{z-\lambda}^z (U-S) dz' \right), \quad (4)$$

$$j = j^+ - j^- \approx S \frac{\partial(U-S)}{\partial z} - \frac{\partial S}{\partial z} (U-S), \quad (5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial z} - \frac{\partial U}{\partial t}, \quad (6)$$

$$\xi(t) = \frac{1}{2} \int_0^\infty U(z') dz'. \quad (7)$$

Здесь U, V, S — объёмные концентрации структурно-химических единиц Ga_2Se_3 в твёрдом растворе, анионных вакансий в кластере GaAs, атомарного селена, растворённого в катионных вакансиях кластера Ga_2Se_3 , соответственно. За единицу измерения концентрации принята объёмная концентрация катионных вакансий в кристаллическом слое Ga_2Se_3 . Время t измеряется в единицах $1/\alpha$, где α — частота скачков селена из катионных вакансий, β — частота скачков мышьяка из анионных узлов кластера GaAs в катионные вакансии кластера Ga_2Se_3 в единицах α, λ — средняя длина диффузионного скачка в направлении, нормальном к поверхности раздела, z — координата на оси планарного роста плёнки. Единицей масштаба является величина, которая определяется выражением $L = \lambda(\Gamma_0/(6\alpha))^{1/2}$, где Γ_0 — частота диффузионных скачков атомов селена из равновесного положения в кластере Ga_2Se_3 . j^+, j^- — это плотности потоков селена (в единицах $L \cdot U_0 \cdot \alpha$), в положительном и отрицательном направлениях; j — результирующая плотность потока атомов. При написании кинетических уравнений предполагалось, что преобладающий механизм генерации анионных вакансий в клас-

тере GaAs заключается в перескоках мышьяка в катионные вакансии кластера Ga_2Se_3 . Происходит изменением пространственной координаты в пределах радиуса одного скачка длиной λ . Последнее слагаемое правой части уравнения (1) учитывает трансформацию анионной вакансии кластера GaAs в анионный узел кластера Ga_2Se_3 при её заполнении атомарным селеном с образованием кристаллохимических связей.

Уравнение (2) описывает изменение концентрации селенида галлия в результате перескоков атомарного селена из катионных вакансий кластера Ga_2Se_3 с возможным изменением координаты в пределах радиуса одного скачка. Для простоты считается, что длины скачков селена и мышьяка одинаковы.

Уравнения (3—5) описывают кинетику доставки атомарного селена в зону реакции и подробно обоснованы в работе [13]. Уравнение (6) — баланс диффузионной доставки и расхода селена на образование селенида галлия (слагаемое — $\partial U/\partial t$ в правой части уравнения). Приближённые правые части системы уравнений (1—6) получаются путём разложения подынтегральных функций в ряды Тейлора с сохранением главных членов.

Система дополнена уравнением (7) движения внешней границы растущего слоя Ga_2Se_3 ($(-\xi)$ — координата внешней поверхности).

Начальные и граничные условия задачи выглядят следующим образом:

$$S(-\xi) = S_0, \quad (8)$$

$$U(z, t) = 1, \quad z < 0, \quad (9)$$

$$U(z, t) \rightarrow 0, \quad z \rightarrow \infty, \quad (10)$$

$$U(z, t)|_{t=0} = U^0(z), \quad (11)$$

$$V(z, t)|_{t=0} = V^0(z). \quad (12)$$

Первое из условий соответствует поддержанию постоянной концентрации селена, растворённого на внешней поверхности плёнки. Два последних задают начальные распределения концентраций селенида галлия и анионных вакансий в кластере GaAs.

Транспортные уравнения доставки мышьяка и галлия на внешнюю границу плёнки не включены в описание процесса на том основании, что она ускорена движущей силой, обусловленной градиентом концентрации катионных стехиометрических вакансий [13]. Кроме того, процесс гетеровалентного замещения

предполагается медленным настолько, что диффузия галлия и мышьяка его не лимитирует. Это подтверждено экспериментально (рис. 1). Не учитывалось и взаимное влияние встречных диффузионных потоков. Это привело бы к неоправданному усложнению модели процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Численные расчёты выполнялись стандартным сеточным методом с тем лишь отличием, что использовалась интегральная форма правых частей уравнений (1—5), что существенно уменьшает погрешности, связанные с численным дифференцированием. На рис. 2 приведены пространственные распределения концентраций селенида галлия $U(z, t)$ (кривые 1, 2, 3), растворённого в нём селена $S(z, t)$ (кривые 4, 5, 6) и вакансий мышьяка $V(z, t)$ в кластере GaAs (кривые 7, 8, 9).

Кривые 1, 4, 7 соответствуют начальным распределениям в момент времени $t = 0$, кривые 2, 5, 8 соответствуют времени $t = T/2$ (T — конечный момент времени процесса, кривые 3, 6, 9). Видно, что при небольших временах процесса концентрации распределения растворённого селена $S(z, t)$ приближённо пропорциональны концентрациям распределения селенида галлия (рис. 2, а, б): $S(z, t) \approx S_0 U(z, t)$, что подсказывает возможное приближение квазиравновесного распределения $S(z, t)$. На рис. 2, д, для больших времён процесса, видны близкие к линейному характеру распределения $S(z, t)$ в области, где $U(z, t) \approx 1$, что указывает на квазистационарный режим доставки селена в зону реакции. Такой режим обнаружен методом рентгеноспектрального микроанализа переходных областей (рис.1). На рис. 2, с, хорошо видны область квазистационарной диффузии селена (где $U(z, t) \approx 1$) и область квазиравновесного распределения в зоне реакции (промежуточные ситуации).

На рис. 3 представлены зависимости $\xi(t)$, иллюстрирующие кинетику формирования слоёв Ga_2Se_3 в зависимости от параметров процесса. Кривые 1, 2, 3 соответствуют квазиравновесной доставке селена в зону реакции. Кривые 4, 5, 6 соответствуют квазистационарному режиму диффузионной доставки селена в зону реакции. Начальное распределение селенида галлия задавалось в виде $U^0(z) = \exp(-pz^2)$,

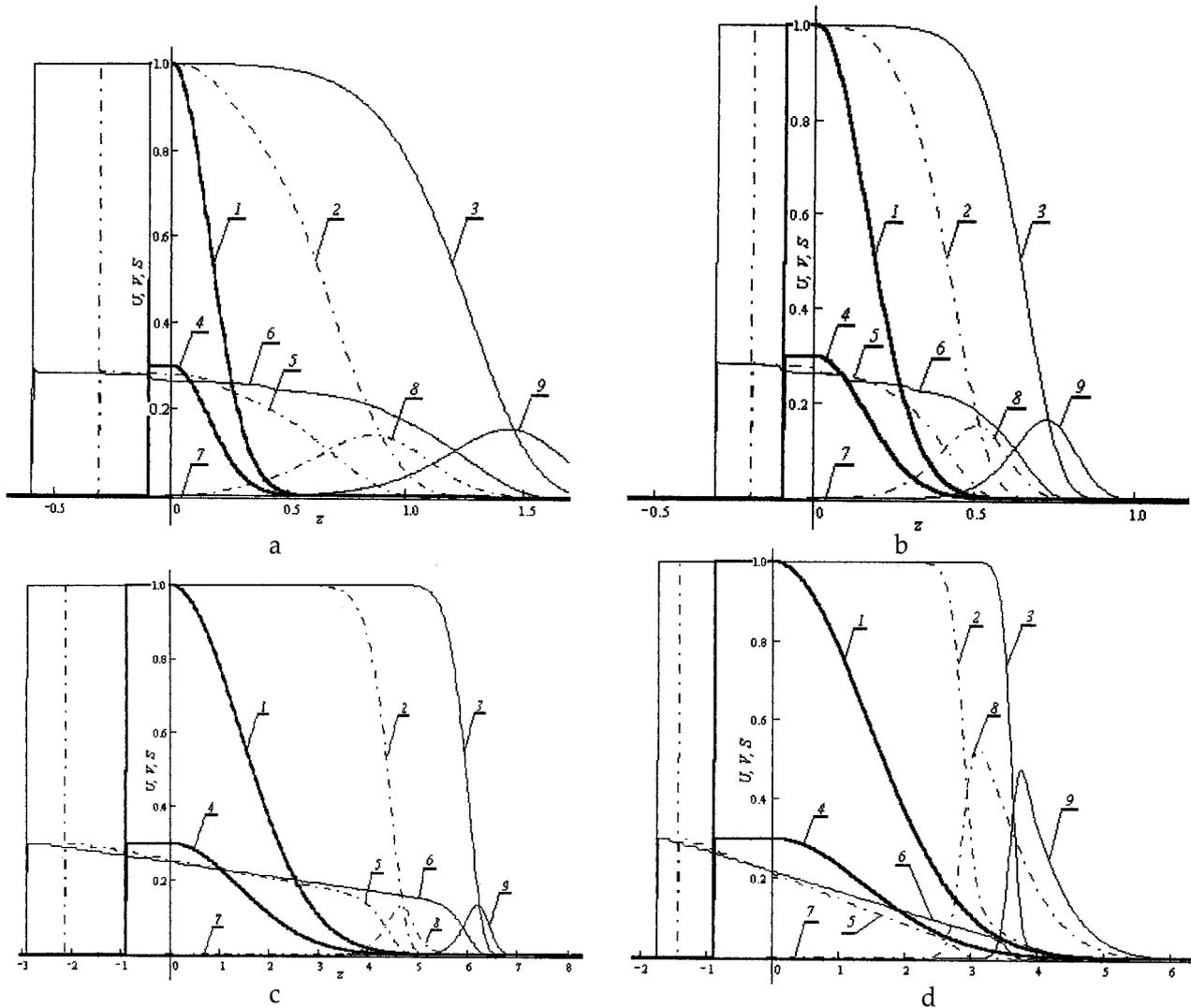


Рис. 2. Пространственные распределения концентраций селенида галлия $U(z,t)$ — кривые 1, 2, 3; растворённого в нём селена $S(z,t)$ — кривые 4, 5, 6; вакансий мышьяка в кластере GaAs $V(z,t)$ — 7, 8, 9. Фрагменты: а — $p = 20$, $\lambda = 0.5$, $\beta = 0.05$, $T = 200$; б — $p = 20$, $\lambda = 0.2$, $\beta = 0.05$, $T = 200$; в — $p = 0.25$, $\lambda = 0.5$, $\beta = 0.025$, $T = 10^3$; д — $p = 0.25$, $\lambda = 0.2$, $\beta = 0.025$, $T = 10^3$; для всех случаев $S_0 = 0.3$

где p — варьируемый параметр локализации начального распределения селенида галлия. Видно (рис. 3), что изменение режима доставки селена в зону реакции с течением времени существенно меняет кинетику роста плёнок.

Видно также, что первоначально пологие распределения $U(z,t)$ в результате эволюции становятся более крутыми (рис. 2, с, д), а первоначально крутые становятся более пологими. Сопоставляя кривые 2, 3 на всех фрагментах рис. 2, можно заметить стабилизацию формы распределения $U(z,t)$ в зоне реакции. Рентгеноспектральный анализ концентрационных профилей селена в процессе их эволюции в гетеросистемах $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{—GaAs}$ доказывает их стабилизацию (рис. 1). Тенденция к стабилизации формы заметна и в распределениях

концентрации вакансий мышьяка $V(z,t)$ (кривые 8, 9 на рис. 2). Ширина зоны реакции после стабилизации во всех случаях близка к длине диффузионного скачка λ , что позволяет формировать гетероструктуры $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{—GaAs}$ с резкой границей раздела. Таким образом, численные расчеты в математической модели хорошо соответствуют результатам экспериментов. Кроме того, предложенная модель не только объясняет данные измерений, но и позволяет предсказывать эволюцию структурных элементов, в том числе не определяемых из экспериментов, например, стехиометрических вакансий. Отмеченные выше квазиравновесное и квазистационарное диффузионное приближения могут быть получены аналитически. В приближении квазиравновесия $j = 0$,

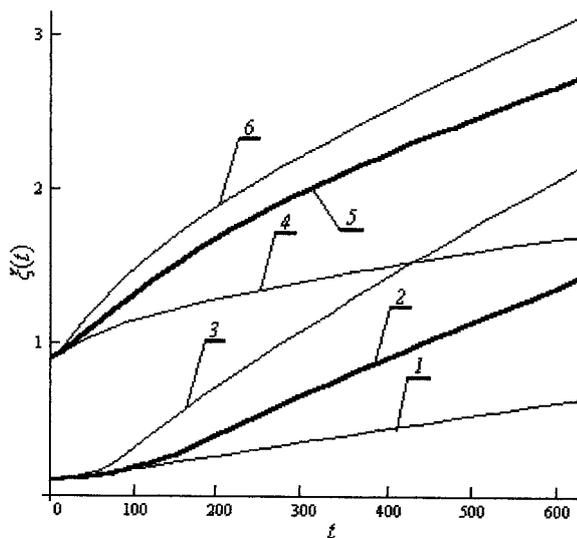


Рис. 3. Кинетика роста плёнок $A_2^{III}C_3^{VI}$ на $A^{III}B^V$. Кривые: 1 — $\beta = 0.025, p = 20, \lambda = 0.2$; 2 — $\beta = 0.025, p = 20, \lambda = 0.5$; 3 — $\beta = 0.05, p = 20, \lambda = 0.5$; 4 — $\beta = 0.025, p = 0.25, \lambda = 0.2$; 5 — $\beta = 0.025, p = 0.25, \lambda = 0.5$; 6 — $\beta = 0.05, p = 0.25, \lambda = 0.5$; для всех случаев $S_0 = 0.3$

$S(z, t) \approx S_0 U(z, t)$, система уравнений (1—6) существенно упрощается и нетрудно показать, что самоорганизация зоны реакции происходит уже на начальном этапе роста слоёв. После стабилизации фронта и формирования достаточно толстого слоя Ga_2Se_3 устанавливается квазилинейное распределение селена, растворенного в стехиометрических пустотах в области стехиометрического селенида галлия (где $U \approx 1$). В квазистационарном режиме доставки селена в зону реакции можно доказать, что

$$\xi \approx \sqrt{\frac{S_0(t - t_0)}{3}}, \quad (13)$$

где t_0 — константа интегрирования. Кинетическое уравнение (13) характерно для физико-химических процессов с диффузионными ограничениями доставки реагента, что согласуется с экспериментальными временными зависимостями толщины плёнок, полученными как в этой работе, так и в работах [5—9].

ВЫВОДЫ

Рентгеноспектральный микроанализ гетеросистем Ga_2Se_3 — $GaAs$ и формулировка математической модели процесса термостимулированного твердофазного гетеровалентного замещения при их получении позволили установить следующие факты и закономерности. Во-пер-

вых, получено детальное описание кинетики этого процесса. Во-вторых, исследована эволюция концентрационных профилей компонентов реакции термостимулированного гетеровалентного замещения в рамках различных временных интервалов термической обработки поверхностей $A^{III}B^V$ в парах халькогена. В-третьих, выявлены лимитирующие факторы реакции гетеровалентного замещения в твердофазной системе $Ga_2^{III}Se_3^{VI}$ — $GaAs$. В-четвёртых, установлено наличие квазиравновесного и квазистационарного режимов доставки селена в зону реакции. В-пятых, экспериментально и на основе математического моделирования доказан эффект самоорганизации зоны реакции.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинетика начальной стадии халькогенидной пассивации полупроводников $A^{III}B^V$ / В. Ф. Антюшин [и др.] // ФТП. — 2003. Т. 37, вып.11. — С. 1349—1351.
2. Зародышеобразование $A_2^{III}C_3^{VI}$ на поверхности кристаллов $A^{III}B^V$ / Б. Л. Агапов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2006. — №1. — С. 70—73.
3. Бессолов В. Н. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников / В. Н. Бессолов, М. В. Лебедев // ФТП. — 1998. — Т. 32, № 11. — С. 1281—1299.
4. Изолирующее покрытие для арсенида галлия / Б. И. Сысоев [и др.] // ЖТФ. — 1986. — № 5. — С. 913—915.
5. Сысоев Б. И. Формирование гетероперехода Ga_2S_3 — $GaAs$ методом гетеровалентного замещения мышьяка на серу / Б. И. Сысоев, А. В. Буданов, В. Д. Стрыгин // Полупроводники и гетеропереходы. — Таллин, 1987. — С. 32—34.
6. Heterostructures on the basis of indium arsenide with semi-insulating $A_2^{III}B_3^{VI}$ compound layers / V. S. Postnikov [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). — 1988. — V. 109. — P. 463—467.
7. Получение и электрические характеристики гетероперехода In_2S_3 — $InAs$ / Б. И. Сысоев [и др.] // Микроэлектроника. — 1990. — Т. 19, № 6. — С. 591—594.
8. Electron Processes in Solid State Heterostructures on the Basis of Indium Arsenide / В. И. Sysoev [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). — 1991. — V. 124. — P. 177—181.
9. Синтез плёнок In_2Se_3 на подложках из арсенида галлия методом гетеровалентного замещения /

Н. Н. Безрядин [и др.] // Неорганические материалы. — 2000. — Т. 36, № 9. — С. 1037—1041.

10. Агапов Б. Л. Самоорганизация фронта реакции гетеровалентного замещения в твердотельных системах $A^{III}B^V-A_2^{III}C_3^{VI}$ / Б. Л. Агапов, А. В. Буданов, А. Ю. Семикин // РАН институт кристаллографии, научный совет по электронной микроскопии: тезисы докладов XXI Российской конференции по электронной микроскопии, Черногловка, 5—10 июня 2006 г. — М., 2006. — С. 149.

11. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2 т. /

Буданов А. В., доцент кафедры физики, Воронежская государственная технологическая академия

Тел.: 8 (903) 852-77-19

E-mail: budanova9@gmail.com

Безрядин Н. Н., профессор кафедры физики, Воронежская государственная технологическая академия

Тел.: 8 (960) 124-05-79

E-mail: phys@vgta.vrn.ru

Стрыгин В. Д., профессор кафедры физики, Воронежская государственная технологическая академия

Тел.: 8 (909) 210-69-99

E-mail: phys@vgta.vrn.ru

Агапов Б. Л., доцент, Воронежская государственная технологическая академия

Тел.: 8 (915) 586-64-18

E-mail: b.agapov2010@yandex.ru

Руднев Е. В., доцент кафедры физики твёрдого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Тел.: 8 (951) 876-48-44

E-mail: rudneff@mail.ru

Янин А. А., студент кафедры физики твёрдого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Тел.: 8 (906) 589-83-71

E-mail: yanin.aleks@gmail.com

Дж. Гоулдстейн [и др.] ; перевод с англ. Р. С. Гвоздовер и Л. Ф. Комоловой ; под ред. В. И. Петрова. — М. : Мир, 1984. — Т. 1. — 303 с.

12. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б. Ф. Ормонт. — М.: Высшая школа, 1973. — 656 с.

13. Буданов А. В. Самоорганизация зоны реакции термостимулированного гетеровалентного замещения анионов в твердофазной системе $A_2^{III}C_3^{VI}-A^{III}B^V$ / А. В. Буданов // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2003. — Т. 5, № 4. — С. 376—381.

Budanov A. V., associate professor of department of physics, Voronezh state technology academy

Tel.: 8 (903) 852-77-19

E-mail: budanova9@gmail.com

Bezryadin N. N., professor of, department of physics, Voronezh state technology academy

Tel.: 8 (960) 124-05-79

E-mail: phys@vgta.vrn.ru

Strygin V. D., professor of, department of physics, Voronezh state technology academy.

Tel.: 8 (909) 210-69-99

E-mail: phys@vgta.vrn.ru

Agapov B. L., associate professor of department of physics, Voronezh state technology academy

Tel.: 8 (915) 586-64-18

E-mail: b.agapov2010@yandex.ru

Rudnev E. V., associate professor of department of solid state physics and nanostructures, Voronezh State University

Tel.: 8 (951) 876-48-44

E-mail: rudneff@mail.ru

Yanin A. A., student, department of solid state physics and nanostructures, Voronezh State University

Tel.: 8 (906) 589-83-71

E-mail: yanin.aleks@gmail.com