

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО И ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЕВ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ ТИПА А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>

Г.М. Мокроусов, О.Н. Зарубина

Томский государственный университет  
E-mail: mgm@xf.tsu.ru

*На примере арсенида галлия рассмотрен возможный механизм формирования, состав и строение поверхностного фазового и приповерхностного нарушенного кристаллического слоев полупроводниковых соединений в зависимости от величины электродного потенциала и pH водной системы. На основе учета степени отклонения от стехиометрического состава (области гомогенности) соединения и диффузионных представлений впервые проведена оценка толщины приповерхностного слоя в связи с условиями химической обработки материала.*

### Ключевые слова:

Арсенид галлия, поверхностный и приповерхностный слой, область гомогенности.

Одно из основных требований технологии опто- и микроэлектроники – миниатюризация геометрических размеров. Следовательно, все больший вклад в свойства полупроводниковых структур вносит поверхность. В последние годы появилось новое направление: создание наноразмерных поверхностных структур и формирование поверхности заданного состава и многослойных структур путем управляемого роста [1] или селективного удаления одного из компонентов соединения или твердого раствора. Последний процесс часто осуществляют методом химического [2] или электрохимического [3] травления в жидкой среде. Решение проблемы создания межфазных границ (поверхности, структур) с управляемыми свойствами и составом сдерживается трудностями исследования этих параметров в слоях атомной толщины. В связи с этим особенно важны теоретические представления, позволяющие прогнозировать состав и строение межфазных границ в зависимости от внешних условий обработки и хранения материалов. Прежде всего, это касается поверхностного фазового слоя и переходного (приповерхностного) кристаллического слоя, находящегося между поверхностным слоем и объемом полупроводника.

Наиболее часто для описания процесса растворения твердых тел в жидкой среде используются электрохимические представления. Предполагается, что на поверхности возможно протекание противоположно направленных сопряженных электрохимических процессов: анодного – перехода компонентов, составляющих твердое тело, в раствор (или образование нерастворимых форм веществ) и катодного, как правило, реакции восстановления окислителей. В совокупности эти процессы влияют на возникновение скачка электродного потенциала на границе раздела фаз. Для определения состава поверхности твердого тела необходимо выявить возможные потенциалопределяющие реакции, протекающие на границе раздела фаз, и рассчитать соответствующие им значения равновесного электродного потенциала  $E_p$ , при котором реакция перехода по данным внешнего баланса полностью прекращается.

Целью настоящей работы является рассмотрение возможного механизма формирования и состава поверхностного, а также приповерхностного слоев полупроводниковых материалов типа А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> на примере арсенида галлия.

### Межфазная граница твердое тело – водный раствор. Образование и состав поверхностного фазового слоя

Возможные виды равновесных состояний и форм нахождения веществ в системах элементарное твердое тело – вода (рН) подробно рассмотрены В.М. Латимером [4]. Наиболее интересный подход к описанию такого равновесия предложен М. Пурбэ [5] с помощью диаграмм в координатах  $E_p$  – рН водного раствора, впоследствии названных диаграммами Пурбэ. Для их построения необходимо выявить весь возможный набор окислительно-восстановительных состояний вещества и растворимость его окисленных форм в зависимости от рН, рассчитать величины энергии Гиббса  $\Delta G$  и стандартного равновесного потенциала  $E_p^0$  соответствующих потенциалопределяющих реакций ( $E_p^0 = -\Delta G/zF$ , где  $z$  – число электронов, участвующих в реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96491,2 Кл или 96,55 кДж/В·моль). Связь величины  $E_p$  с активностью (концентрацией) окисленных и восстановленных форм веществ, участвующих в реакции, находится по уравнению Нернста ( $E_p = E_p^0 + (0,059/z) \lg[\text{окислен.}]/[\text{восстановлен.}]$ ) [4–6].

При построении диаграмм предполагается, что в растворе отсутствуют вещества, с которыми элементы могут образовывать растворимые комплексы или нерастворимые соединения, кроме оксидов и гидроксидов, а также отсутствуют окислительно-восстановительные системы, в том числе растворенный молекулярный кислород. Такой подход позволяет достаточно просто выявить возможные формы (фазы) вещества, которые могут находиться на поверхности и в растворе. Для этого необходимо измерить величину электродного потенциала вещества в травителе и подобрать потенциалопределяющую реакцию с соответствующим расчетным значением  $E_p$ .

Пример таких диаграмм для галлия и мышьяка приведен на рис. 1, 2; они построены на основе данных [4, 5]. Внутри участка, ограниченного пунктирными линиями *a* и *b*, находится область устойчивого состояния воды. При значениях *E*, выше  $E_p = 1,23 - 0,059\text{pH}$  (линия *b*) идет разложение воды с образованием кислорода, а при *E* ниже  $E_p = 0,00 - 0,059\text{pH}$  (линия *a*) идет разложение  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием водорода. Если величины электродных потенциалов веществ лежат в области устойчивого состояния воды, то эти вещества устойчивы в водных средах при отсутствии окислителей, в том числе кислорода; их называют электроположительными (на рис. 1 это мышьяк). У электроотрицательных элементов потенциал лежит ниже (отрицательнее) линии *a*, поэтому в водных растворах они неустойчивы (на рис. 2 это галлий).

Характерные для мышьяка значения электродных потенциалов лежат выше линии *a* (рис. 1), следовательно, мышьяк стабилен в воде и в водных растворах при любом pH (без окислителей, в том числе растворенного в воде кислорода). Растворимой формой мышьяка является  $\text{AsO}^+$  ( $\text{pH} \leq 0,34$ ),  $\text{HAsO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3$  ( $\text{pH} 0,34 \dots 9,2$ ) и  $\text{AsO}_2^-$  при pH больше 9,2. При более положительных значениях  $E = (0,248 - 0,059\text{pH}) \text{ В}$  в области pH примерно от 0...1 до 9...10, где растворимость  $\text{As}_2\text{O}_3$  равна 21 г/л (или по мышьяку – 0,21 моль/л), на поверхности мышьяксодержащих веществ может наблюдаться  $\text{As}(0)$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ , причем с увеличением значения *E* будет преобладать окисленная форма мышьяка.

При значениях  $E_p = (0,721 - 0,059\text{pH}) \text{ В}$   $\text{As}_2\text{O}_3$  может окисляться до  $\text{As}_2\text{O}_5$ ; эта форма оксида гигроскопична и хорошо растворяется в воде с образованием  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и ее диссоциированных форм (зависит от pH). Растворимость оксида мышьяка гораздо больше растворимости оксидов индия и галлия, но, тем не менее, при травлении арсенидов следует учитывать возможность пересыщения растворов [7], и, как следствие этого, выпадение осадка  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Следует обратить внимание на то, что мышьяк способен образовывать летучие гидриды при потенциале отрицательнее  $(-0,608 - 0,059\text{pH}) \text{ В}$  во всей области pH диаграммы на рис. 1, поэтому, в процессе электролиза или травления арсенидов возможно образование арсина.

Поверхность галлия пассивируется преимущественно пленкой  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , которая устойчива в области pH примерно от 3 до 11 (рис. 2, линия 2); в более кислой и щелочной среде галлий не окисляется. В кислой среде при  $\text{pH} < 2 \dots 3$  и *E* больше  $(-0,5 \dots -0,7) \text{ В}$  галлий растворяется с образованием  $\text{Ga}^{3+}$  (рис. 2, линия 1), а в щелочной среде при  $\text{pH} > 12$  – с образованием  $\text{GaO}_3^{3-}$  (линия 3). Растворимость оксидов и гидроксидов галлия зависит от pH; она минимальна при pH 3...11, что позволяет получить на поверхности галлия и галлий содержащих соединений фазовый слой окисленного галлия.

В [5] при построении диаграмм Пурбэ учитывается не весь возможный набор соединений, а только наиболее стабильные их формы, поэтому данный

подход не всегда адекватно отражает состав поверхности. С другой стороны в подобном подходе привлекает простота расчетов и измерения величины электродного потенциала, а также наглядность изображения многообразия межфазных превращений.

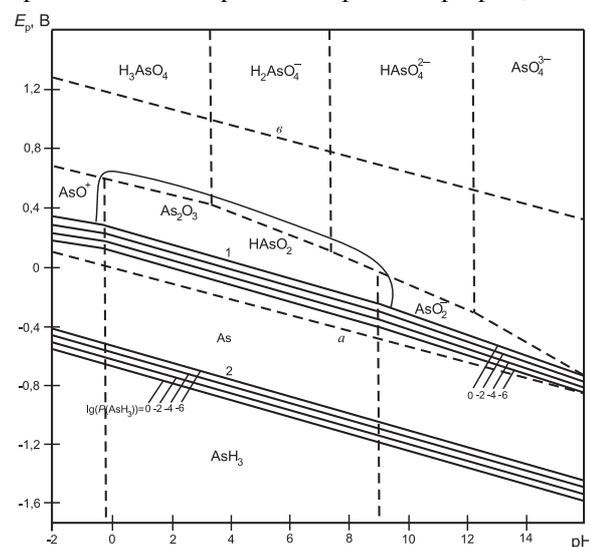


Рис. 1. Диаграмма равновесия расчетный электродный потенциал  $E_p - \text{pH}$  при 25 °С для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{мышьяк}$ , 0...-6 – значения  $\lg(C)$  растворимой формы мышьяка

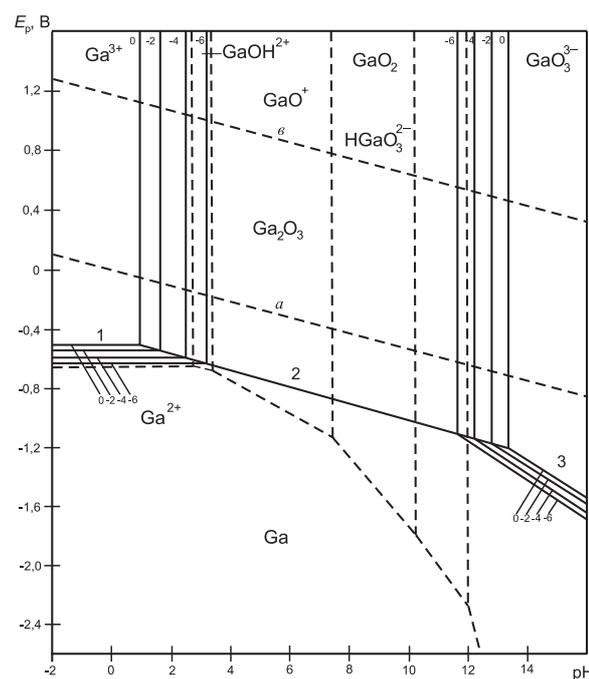


Рис. 2. Диаграмма равновесия расчетный электродный потенциал  $E_p - \text{pH}$  при 25 °С для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{галлий}$ , 0...-6 – значения  $\lg(C)$  растворимой формы галлия

Поскольку расчеты в [4, 5] сделаны для элементной формы веществ, то возникает вопрос о правомерности перенесения выводов с индивидуального состояния твердого тела на их многокомпонентные растворы и соединения.

Равновесие в многокомпонентных системах с применением указанного подхода рассматривалось

В.А. Батенковым и др. [8], М.Е. Барбером, С.М. Парком [9], Б. Шварццем [10] и др. Правомерность его применения и перенесения получаемых выводов относительно индивидуального состояния твердого тела на их многокомпонентные соединения авторами не обосновывается. В работе [8] проведено сопоставление расчетных и экспериментальных результатов измерения величины  $E$ ; в целом делается вывод о необратимости протекающих процессов, тем не менее, в качестве потенциалопределяющей для арсенида галлия предлагается равновесная реакция:  $2\text{GaAs} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O} + 2\text{As} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ . Расчетное значение  $E_p$  этой реакции соответствует экспериментально замеряемой величине электродного потенциала арсенида галлия в области рН от 1 до 8:  $E = (0,34 - 0,057\text{pH}) \text{ В} \pm 0,02 \text{ В}$ . Поскольку многочисленные физические исследования не подтверждают наличия на поверхности арсенида галлия  $\text{Ga}_2\text{O}$ , то вряд ли можно согласиться с адекватностью отображения реальной ситуации при применении только термодинамического подхода, основанного на равновесности процесса.

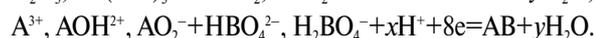
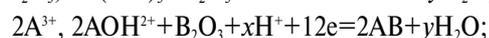
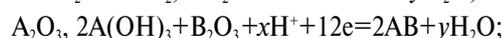
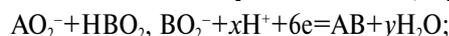
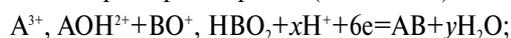
Согласно воззрениям Г. Таммана и И.К. Маршкова [11, 12] механизм растворения интерметаллических соединений и твердых растворов определяется электрохимическими свойствами их отдельных компонентов и потенциалом системы в целом. Г.М. Мокроусовым [6] для сохранения возможности применения подхода М. Пурбэ и соответствующего представления результата в простой наглядной форме диаграмм была принята гипотеза о существовании кажущегося равновесия на межфазных границах и его адекватности устанавливаемому стационарному состоянию. Это позволило рассмотреть протекающие процессы с позиций термодинамических представлений – потенциалопределяющих реакций в рамках зависимостей кажущийся равновесный электродный потенциал ( $E_p^k$ )–рН. Использовались общие принципы описания растворения интерметаллических соединений и твердых растворов, разработанные Г. Тамманом, И.К. Маршаковым и др. с учетом кинетических характеристик компонентов системы, вводимых через параметры растворимости оксида мышьяка ( $y$ ) и доли обратимости равновесия в системе по окислению-восстановлению мышьяка ( $x$ ).

Для решения вопроса об окислительно-восстановительных состояниях компонентов, составляющих многокомпонентные соединения, в частности, арсенида галлия, как и в случае элементарных форм веществ, рассматриваются все возможные реакции, протекающие с учетом возможных механизмов на границе раздела фаз, в зависимости от рН раствора. После этого рассчитываются величины  $\Delta G$  реакций и соответствующие им значения кажущихся равновесных электродных потенциалов. Затем строятся диаграммы  $E_p^k$ –рН для систем соединения –  $\text{H}_2\text{O}$  (рН).

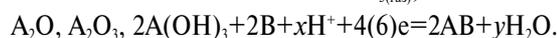
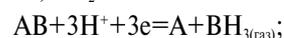
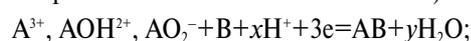
Запишем в общей форме возможный набор реакций для арсенидов и антимонидов  $\text{A}^{\text{III}}\text{V}^{\text{V}}$ , исходя из механизма их разрушения (растворения, окис-

ления) с учетом того, что основной набор окислительно-восстановительных состояний компонентов при разных рН нам известен (рис. 1, 2).

Равномерное растворение (окисление):



Селективное (избирательное) и псевдоселективное разрушение (равномерное растворение/окисление с последующим высаживанием из раствора более электроположительного компонента В):



Если рассчитать [6] соответствующие этим уравнениям для каждого конкретного соединения из группы  $\text{A}^{\text{III}}\text{V}^{\text{V}}$  значения кажущихся равновесных электродных потенциалов  $E_p^k$ , то нетрудно убедиться, что величины  $E_p^k$  лежат между  $E_p$  компонентов III и V группы:  $E_p^{\text{A}} < E_p^{\text{V}} < E_p^{\text{B}}$ . В связи с этим, на поверхности соединений равновесие по компоненту А должно быть смещено в анодную, а по компоненту В – в катодную область, т. е., первый должен необратимо окисляться (растворяться), а второй либо вообще не участвовать в реакции, либо после окисления (растворения) высаживаться на поверхность материала в элементной форме В(0). Из этого следует, что стационарное равновесие на границе раздела является необратимым, поэтому подбирать потенциалопределяющую (термодинамическую) равновесную реакцию для его описания нецелесообразно. В то же время, если учесть основной набор возможных реакций с поправкой на их обратимость или скорость и записать полученное в виде компромиссной суммарной реакции, то с помощью расчетов и кажущихся равновесных диаграмм типа Пурбэ для многокомпонентных соединений (рис. 3), исходя из экспериментально измеряемых величин стационарных электродных потенциалов  $E_{\text{ст}}$  и рН, можно предсказать состав поверхностного слоя и продуктов травления.

На рис. 3 приведена в упрощенном виде диаграмма  $E_p^k$ –рН для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{GaAs}$  с описанием только типичных реакций и возможных форм веществ (значение  $\lg(C)$  растворимых форм веществ равно 0). Для каждого диапазона рН можно найти общее компромиссное уравнение для  $E_p^k \sim E_{\text{ст}}$ , описывающее кажущееся равновесие в стационарном состоянии на границе раздела фаз. Доля обратимости реакции по компоненту В принимается за  $x$ , а доля растворимости  $\text{V}_2\text{O}_3$  – за  $y$ ,  $0 \leq x, y \leq 1$ . Растворимостью оксидов (гидроксидов) компонента А в нейтральных, слабкокислых и щелочных средах без комплексообразователей пренебрегаем.

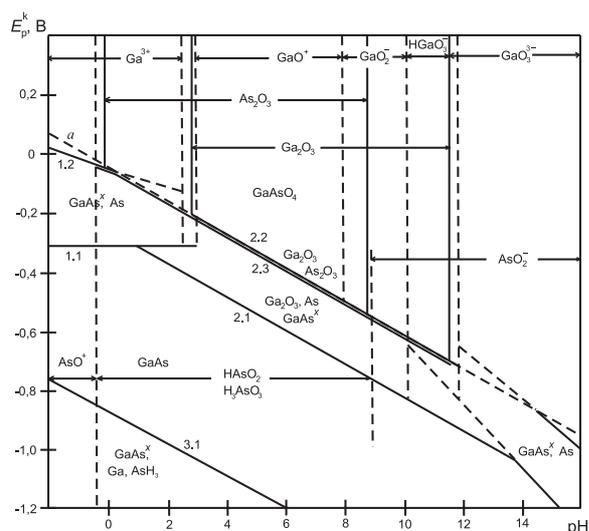
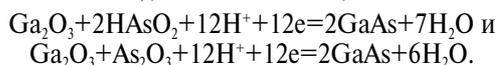
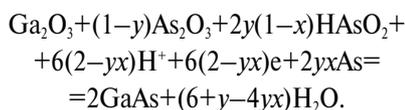


Рис. 3. Диаграмма кажущегося равновесия расчетный электродный потенциал  $E_p^k - pH$  при 25°C для системы  $H_2O - GaAs$

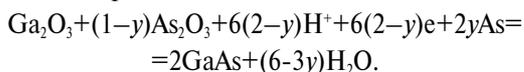
Рассмотрим состав поверхности GaAs при pH от -2 до 16 (рис. 3). Прямые 1.1 и 2.1 отвечают потенциалопределяющим реакциям селективного разрушения GaAs; соответственно,  $Ga^{3+} + As + 3e = GaAs$  и  $Ga_2O_3 + 2As + 6H^+ + 6e = 2GaAs + 3H_2O$ . Равномерное растворение/окисление арсенида галлия идет по следующим потенциалопределяющим реакциям (линии 2.2 и 2.3); соответственно,



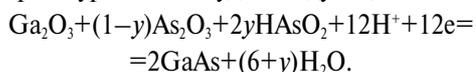
Суммарный процесс, протекающий на межфазной границе, будет описываться следующим уравнением.



При  $x=1$  (селективное разрушение) суммарное уравнение примет вид:



При  $x=0$  (равномерное растворение/окисление) суммарное уравнение будет следующим:



Если вместо  $x$  подставить конкретное значение скорости, то от термодинамического равновесия можно перейти к кинетическому уравнению. Область устойчивого состояния арсенида галлия в указанном диапазоне pH лежит между линиями 1.1, 2.1 и 3.1.

Таким образом, по указанным уравнениям может быть легко оценен состав фазового поверхностного слоя. Для указанного диапазона pH это фазы  $Ga_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $As$ . На межфазной границе термодинамически возможно взаимодействие арсенида галлия с оксидом мышьяка с образованием оксида галлия и элементной формы мышьяка по реакции:

$2AB + B_2O_3 = A_2O_3 + 4B$ . Согласно литературным данным [6, 7] эта реакция действительно протекает при повышении температуры. Исходя из этого, термодинамически устойчивыми формами в поверхностном слое являются  $Ga_2O_3$  и  $As(0)$ . В слабокислых и щелочных средах при условии принудительного смещения электродного потенциала в положительную сторону возможно окисление  $As_2O_3$  до  $As_2O_5$ ; последний способен взаимодействовать с оксидом галлия с образованием  $GaAsO_4$ . В сильноокислой среде (pH отрицательнее нуля) в стационарных условиях на поверхности может существовать только фаза  $As(0)$ . При принудительном задании каким-либо способом величины электродного потенциала положительнее линии 1.2 (реакция  $Ga^{3+} + AsO^+ + 2H^+ + 6e = GaAs + H_2O$ ) может иметь место «голая поверхность», т. е. лишенная фазового поверхностного слоя. Наличие на поверхности физически адсорбированного слоя здесь мы не рассматриваем.

Известные литературные сведения [6, 7] о составе поверхности, полученные с помощью физических методов исследования, в основном соответствуют приведенным здесь расчетным данным. В работе [13] рассмотрен процесс образования поверхности арсенида галлия в зависимости от вида химического травителя, его состава, pH и т. д. Качественные определения фазового состава поверхности осуществляли методом контактной вольтамперометрии, достоверность результатов проверялась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показана возможность пассивации элементом мышьяком в сильноокислых ( $pH < -0,3$ ) и щелочных ( $pH > 11$ ) средах с низкой концентрацией окислителя путем селективного разрушения полупроводника.

В связи с тем, что на межфазной границе арсенид галлия – вода (pH) равновесие ( $E_p^A < E_p^k \sim E_{ct} < E_p^B$ ) по компоненту А смещено в анодную, а по компоненту В – в катодную область, их растворение/окисление протекает с разной скоростью (галлий активнее мышьяка). Как следствие этого, должно происходить неравномерное перемещение атомов (перенос массы) на межфазной границе объем кристалла – поверхностный фазовый слой (или раствор) в части объема кристалла, прилегающего к поверхностному слою, с образованием вакансий по галлию. Таким образом, здесь возможна перестройка кристаллической структуры полупроводника, которая неизбежно должна приводить к образованию приповерхностного слоя.

#### Межфазная граница объем твердого тела – поверхностный фазовый слой.

#### Образование приповерхностного слоя

Результатом процессов, происходящих на поверхности многокомпонентных соединений или твердых растворов, является изменение стехиометрического состава в приповерхностной области соединения и образование переходного (приповерхностного) слоя между объемом кристаллического твердого тела и поверхностным фазовым слоем или

раствором при отсутствии последнего. Селективное (или протекающее с большей скоростью при равномерном разрушении соединения) удаление электроотрицательных атомов (галлия) в процессе растворения/окисления соединения должно приводить к обогащению его приповерхностного слоя вакансиями по галлию. Соотношение атомов А/В постоянно уменьшается, поскольку на межфазной границе с раствором обеспечивается сток вакансий; при достижении границ области гомогенности соединения может произойти распад пересыщенной вакансиями приповерхностной области с образованием фазы электроположительного компонента В(0).

Результаты исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности арсенида галлия после взаимодействия последнего с растворами кислот и щелочей подтверждают, что практически полное обеднение поверхности галлием происходит за единицы секунд [7, 14]. Эти результаты не только соответствуют полученному выводу об обеднении поверхности в условиях стационарного равновесия более электроотрицательным компонентом, но и подтверждают заключение о том, что растворение (окисление) соединений  $A^{III}B^V$  сопровождается селективным выходом (в данном случае галлия) из объема полупроводника. В связи с этим, в сильноокислых (рН меньше  $-1...0$ ) и щелочных (рН больше  $11...13$ ) средах (рис. 4), когда в поверхностном слое отсутствуют окисленные формы компонентов А и В, а растворение арсенида галлия определяется активностью мышьяка, который более замедленно, нежели галлий, выводится с поверхности в виде  $AsO^+$  или  $AsO_2^-$ , в кристаллической решетке полупроводника за счет обеднения галлием можно ожидать образования вакансий по галлию  $V_{Ga}$ . Поскольку соотношение А и В изменяется в сторону уменьшения первого компонента, то в переходном ( $GaAs^x$  – приповерхностном) слое можно также ожидать образования междоузельных атомов мышьяка, а за счет замещения  $V_{Ga}$  мышьяком – антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  (мышьяк на месте галлия).

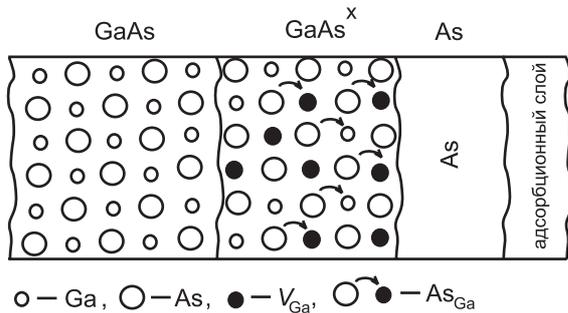


Рис. 4. Структура поверхностного и приповерхностного слоев на GaAs после обработки при  $pH < -1...0$  и  $> 11...13$

В областях  $3...4 < pH < 9...10$  на поверхности GaAs в стационарных условиях возможно образование толстых оксидных слоев  $Ga_2O_3$  и  $As_2O_3$ , а также элементного мышьяка. В приповерхностном слое на границе раздела GaAs – поверхностный оксидный слой по междоузлиям и местам, ранее занимаемым атомами Ga, возможно внедрение кислорода (рис. 5).

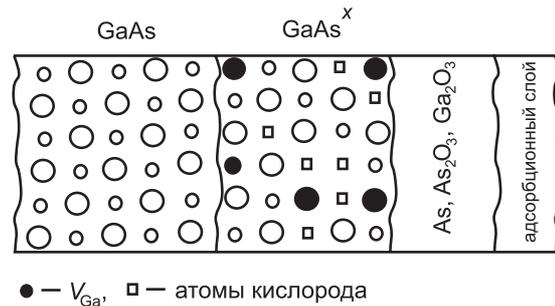


Рис. 5. Структура поверхностного и приповерхностного слоев на GaAs после обработки при  $3...4 < pH < 9...10$

Формирование приповерхностного слоя определяется химической активностью и градиентом концентрации компонентов на границах разделов фаз, а, значит, и диффузией атомов А из объема материала. Таким образом, приповерхностный слой формируется в условиях диффузионного контроля; следовательно, для описания процесса образования приповерхностного слоя необходимо использовать не термодинамический, а кинетический подход. Толщина возникающей обедненной диффузионной зоны тем больше, чем выше коэффициент диффузии электроотрицательной составляющей соединения из объема полупроводника и чем ниже общая скорость его разрушения. Значение концентрации атомов одного из компонентов соединения не может выходить за пределы области гомогенности соединения; для материалов типа  $A^{III}B^V$  эта величина составляет примерно от  $10^{19}$  до  $10^{22} \text{ см}^{-3}$  [15, 16].

Рассчитаем возможную протяженность приповерхностного слоя для GaAs, образующегося при селективном и псевдоселективном разрушении.

В кристалле GaAs средняя равновесная концентрация атомов находится на уровне  $1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . В приповерхностном слое концентрация атомов уменьшается вследствие селективного или неравномерного растворения компонентов. Кристаллическая решетка является устойчивой, пока концентрация атомов остается выше  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [15, 16]; по достижению этого значения происходит разрушение кристалла. Таким образом, градиент концентрации атомов составляет не менее трех порядков. Рассмотрим изменение концентрации атомов по нормали к поверхности (метод полубесконечной диффузии). Задачу можно решить, применяя второй закон Фика для нестационарной диффузии (концентрация зависит от расстояния и от времени):

$$\frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(\lambda, t)}{\partial \lambda^2},$$

где  $C$  – концентрация;  $t$  – время;  $\lambda$  – толщина диффузионного (приповерхностного) слоя;  $D$  – коэффициент диффузии.

После использования преобразования Лапласа уравнение принимает вид:

$$C(\lambda, t) = C_0(1 - \text{erf}(Z)), \quad (1)$$

$$Z = \frac{\lambda}{2\sqrt{D \cdot t}}, \quad (2)$$

где

$C_0$  – концентрация атомов объема кристалла (около  $10^{22}$  см<sup>-3</sup>).

Коэффициент диффузии  $D$  является величиной, зависящей от концентрации вакансий, температуры и других параметров. Его значение в приповерхностном слое неизвестно; можно предположить, что величины  $D$  лежат в пределах от  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с (как в объеме кристалла GaAs) до  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (как в растворе).

Из уравнения (1) найдем значение  $Z_{\max}$ , при котором  $C(\lambda, t) = 1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.  $Z_{\max} = 2,326$ .

Подставляя в (2) значения времени для различных  $D$ , (диапазон от  $1 \cdot 10^{-12}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, с учетом  $Z_{\max}$ ), получим матрицу значений  $\lambda$  (таблица).

**Таблица.** Толщина приповерхностного слоя  $\lambda$  при заданных значениях коэффициента диффузии  $D$  и времени  $t$

Время, с	Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с						
	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^{-7}$	<b><math>4,65 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>1,47 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>4,65 \cdot 10^{-6}</math></b>	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot 10^{-4}$	$8,06 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^{-7}$	<b><math>8,06 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>2,55 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>8,06 \cdot 10^{-6}</math></b>	$2,55 \cdot 10^{-5}$	$8,06 \cdot 10^{-5}$
$7 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$3,89 \cdot 10^{-7}$	<b><math>1,23 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>3,89 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>1,23 \cdot 10^{-5}</math></b>	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-7}$	$4,65 \cdot 10^{-7}$	<b><math>1,47 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>4,65 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>1,47 \cdot 10^{-5}</math></b>	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-3}$	$2,55 \cdot 10^{-7}$	$8,06 \cdot 10^{-7}$	<b><math>2,55 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>8,06 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>2,55 \cdot 10^{-5}</math></b>	$8,06 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$
$7 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	<b><math>3,89 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>1,23 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>3,89 \cdot 10^{-5}</math></b>	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$4,65 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	<b><math>4,65 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>1,47 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>4,65 \cdot 10^{-5}</math></b>	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-2}$	$8,06 \cdot 10^{-7}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	$8,06 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$	$8,06 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$8,06 \cdot 10^{-4}$
$7 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$

В матрице можно выделить область допустимых значений  $\lambda$ , отбросив крайние значения коэффициентов диффузии, так как из-за большого числа вакансий эта величина может увеличиться на несколько порядков по сравнению с объемной [15], но не может достигнуть значений  $D$ , характерных для раствора. Принимая во внимание, что равновесие

диффузионного процесса достигается за время  $1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-2}$  с [15], выделим область допустимых значений  $\lambda \in [5 \cdot 10^{-7}; 5 \cdot 10^{-5}]$  см.

### Заключение

В рамках гипотезы о существовании кажущегося равновесия на границе многокомпонентное соединение (на примере арсенида галлия) – вода (рН) и его адекватности устанавливаемому стационарному состоянию с позиции термодинамических и кинетических представлений показано, что поверхность соединений представляет собой структуру, состоящую из поверхностного фазового и приповерхностного нарушенного кристаллического слоя. Фазовый состав первого можно предсказать с помощью кажущихся равновесных диаграмм типа Пурбэ, подбирая по ним реакции с величиной расчетного потенциала, близкого к экспериментально измеряемой величине стационарного электродного потенциала при определенных значениях рН раствора. Состав приповерхностного кристаллического слоя, образующегося между объемом полупроводника и поверхностным фазовым слоем (или раствором), обусловлен изменением стехиометрии из-за неравномерного разрушения соединений, протекающего с преимущественным выходом электроотрицательного компонента в раствор или в оксид/гидроксид.

Показано, что при селективном и псевдоселективном разрушении GaAs толщина приповерхностного слоя, обедненного электроотрицательным компонентом (галлием), может находиться в диапазоне от 5 до 500 нм. При равномерном растворении (окислении) GaAs, так как мышьяк уходит с поверхности медленнее, чем галлий, также можно ожидать образования приповерхностного слоя, но с толщиной не превышающей нескольких монослоев.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hermes M., Irmer G., Goerigk G., Bedel E., Clavier A. Precipitation in low temperature grown GaAs // Materials Sci. and Engineering. – 2002. – V. B91–92. – P. 466–469.
- Quagliano L.G. Detection of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arsenic oxide on GaAs surface by Raman scattering // Appl. Surface Sci. – 2000. – V. 153. – P. 240–244.
- Dmitruk N., Kutovyi S., Dmitruk I., Simkiene I., Sabaityte J., Bezowska N. Morphology, Raman scattering and photoluminescence of porous GaAs layers // Sensors and Actuators. – 2007. – V. B126. – P. 294–300.
- Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: Пер. с англ. – М.: Иностран. лит-ра, 1954. – 400 с.
- Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. – N.Y.: Pergamon Press, 1966. – 644 p.
- Мокроусов Г.М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1990. – 230 с.
- Physics and chemistry of III – V compound semiconductor interfaces / Ed.: C.W. Wilmsen. – N.Y.-L.: Plenum Press, 1985. – 465 p.
- Батенков В.А., Катаев Г.А. Диаграмма равновесия электродный потенциал арсенида галлия – рН раствора // Арсенид галлия. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1969. – Т. 2. – С. 220–224.
- Park Su-Moon, Barber M.E. Thermodynamic stabilities of semiconductor electrodes // J. Electroanal. Chem. – 1979. – V. 99. – № 1. – P. 67–76.
- Schwartz B. GaAs surface chemistry – a review // CRC Crit. Revs. Solid State Sci. – 1975. – V. 5. – № 4. – P. 609–624.
- Тамман Г. Металловедение: Химия и физика металлов и сплавов: Пер. с нем. – М.-Л.: ОНТИ, 1935. – 439 с.
- Маршаков И.К. Электрохимическое поведение и характер разрушения твердых растворов и интерметаллических соединений // Коррозия и защита от коррозии: Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1971. – Т. 1. – С. 138–155.
- Бекезина Т.П., Мокроусов Г.М. Формирование поверхности заданного состава у арсенида галлия // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36. – № 9. – С. 1029–1036.
- Немошкленко В.В., Алешин В.Г., Гассанов Л.Г. и др. Влияние физико-химических воздействий на поверхность арсенида галлия // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 2. – С. 88–94.
- Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. – Л.: Наука, 1972. – 384 с.
- Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. – М.: Металлургия, 1984. – 256 с.

Поступила 23.05.2008 г.