ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЛЕБЕДЕНКО СЕРГЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСЛОЕВЫХ СТРУКТУР ВЫПРЯМЛЯЮЩИХ КОНТАКТОВ Ga(As/P)–Ga(S/Se)–Ni

Специальность 02 00 04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д ф -м н , профессор Безносюк С А

003071307

Барнаул - 2007

На правах рукописи

Лебеденко Сергей Евгеньевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСЛОЕВЫХ СТРУКТУР ВЫПРЯМЛЯЮЩИХ КОНТАКТОВ Ga(As/P)–Ga(S/Se)–Ni

Специальность 02 00 04 физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Барнаул – 2007

Работа выполнена в Алтайском государственном университете, г Барнаул

Научный руководитель — доктор физико – математических наук, профессор Безносюк Сергей Александрович

Официальные оппоненты — доктор физико-математических наук, профессор Поляков Виктор Владимирович

доктор химических наук, профессор Верещагин Александр Леонидович

Ведущая организация Томский государственный университет

Защита диссертации состоится «29» мая 2007 г в 16 00 час, на заседании диссертационного совета К 212 005 05 в Алтайском государственном университете по адресу 656049, г Барнаул, пр Ленина, 61

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного университета

Автореферат разослан «24» апреля 2007 г

Ученый секретарь диссертационного совета, доцент, к х н — Е Г Ильина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее десятилетие в России и за рубежом проводятся исследования, которые показали важную роль в создании барьерных гетероструктур металл – полупроводник атомного строения и свойств интерфейса контактирующих материалов Интерфейс задается упорядоченной последовательностью различных технологических стадий, формирующих приграничную область Обычно изготовление барьерных структур проводится в несколько стадий Как было показано Батенковым В А и другими исследователями, одной из важнейших является заключительная стадия обработки поверхности полупроводника, которая играет определяющую роль в формировании слоя поверхностных соединений

В последние годы широко и успешно разрабатывается халькогенидная предварительная подготовка поверхности полупроводников Она применяется при создании гетероструктур на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$ и простых металлов Выпрямляющие контакты, сформированные по такой технологии, обладают повышенными электрофизическими характеристиками Количество методик применения халькогенидной пассивации постоянно растет, однако дается чрезвычайно мало объяснений положительного влияния пассивации на характеристики выпрямляющих контактов, формируемых с ее применением Так как эффекты влияния халькогенидной пассивации проявляются в области квантово–размерного интерфейса металл – полупроводник, то особый интерес представляет изучение их методами компьютерного моделирования, которые позволяют исследовать объекты, по тем или иным причинам недоступные для исследования инструментальными методами

В связи с бурным развитием микроэлектроники и повышением требований к свойствам электронных устройств, все больше внимания уделяется фосфиду галлия, т к последний имеет уникальные характеристики в ряду полупроводников $A^{III}B^{V}$ – прозрачность в оптическом диапазоне, высокую устойчивость к температурным и химическим воздействиям, большую ширину запрещенной зоны, что позволяет использовать его для изготовления приборов, функционирующих в жестких условиях Задача разработки методов формирования выпрямляющих контактов на основе фосфида галлия является весьма актуальной

Целью работы является выявление физико-химических механизмов и закономерностей формирования выпрямляющих контактов $A^{III}B^{V}$-Me с близкими к идеальным электрофизическими параметрами на основе жидкофазных процессов образования нанопленки слоевых соединений $A^{III}B^{VI}$ на поверхности полупроводника в мягких условиях

Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие задачи

- систематизировать результаты экспериментальных работ в области физической химии полупроводников $A^{III}B^{V}$, их поверхностей и границ раздела фаз металла и полупроводников $A^{III}B^{V}$, пассивирования поверхности фосфида галлия и электрохимического осаждения никеля на подложку,

- экспериментально и теоретически исследовать особенности физико-химических процессов создания халькогенидных нанослоевых контактов Ni-GaP *n*-типа при химической пассивации поверхности полупроводника в результате жидкофазной селенитной и комбинированной сульфидно-селенитной подготовки поверхности фосфида галлия перед электрохимическим нанесением никеля
- построить компьютерные модели и провести компьютерную имитацию физико-химических механизмов формирования квантово-размерных слоевых интерфейсов выпрямляющих контактов фосфид галлия – никель на основе халькогенидных нанопленочных соединений состава Ga_2S_2, Ga_2Se_2,
- теоретически обосновать механизмы формирования диодных контактов Ni-GaP *n*-типа с близкими к идеальным электрофизическими параметрами на основе анализа результатов выполненных компьютерных экспериментов по имитации самоорганизации нанослоевого гетероперехода GaP-Ga(S/Se)-Ni

Научная новизна. Впервые проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование физико-химических закономерностей и механизмов создания выпрямляющих контактов Ni–GaP *n*-типа с близкими к идеальным электрофизическими свойствами в результате жидкофазного селенитного и комбинированного сульфидно-селенитного пассивирования поверхности фосфида галлия перед электрохимическим нанесением никеля

В работе методами химической термодинамики и квантовой химии впервые дано обоснование физико-химических механизмов халькогенидного пассивирования поверхности фосфида галлия за счет формирования в мягких условиях жидкофазных реакции нанопленочных соединений состава Ga_2S_2 Ga_2Se_2

В работе впервые были разработаны общий подход и математическая модель проведения компьютерных экспериментов по имитации физико-химических процессов самоорганизации квантово-размерных гетероструктур слоевых интерфейсов выпрямляющих контактов фосфид галлия – никель на основе халькогенидных нанопленочных соединений состава Ga_2S_2, Ga_2Se_2

Впервые результаты компьютерного эксперимента использованы для физико-химической интерпретации релаксационных механизмов получения нанослоевых выпрямляющих контактов GaP-Ga(S/Se)-Ni, с параметрами, близкими к идеальным, а также результатов экспериментов по изучению их устойчивости к воздействию окислительной атмосферы и повышенных температур

Практическая значимость работы заключается в разработке способа химической предварительной подготовки поверхности фосфида галлия для создания выпрямляющих контактов Ni – GaP *n*-типа с электрофизическими параметрами, близкими к идеальным Предложен метод комбинированной сульфидно-селенитной обработки поверхности, позволяющий получать контакты Ni – GaP *n*-типа с коэффициентом идеальности, близким к 1

Разработанный общий подход, математическая модель и программный пакет «Molecule Editor» может быть использован для изучения процессов

физико-химической релаксации, протекающих в аналогичных квантово-размерных гетероструктурах интерфейсов выпрямляющих контактов $A^{III}B^{V}$–Me на основе нанопленочных соединений состава $(A^{III})_2$ $(B^{VI})_2$

Положения, выносимые на защиту.

1 Физико-химические аспекты селенитной и комбинированной сульфидно-селенитной подготовки поверхности фосфида галлия перед электрохимическим нанесением никеля.

2 Физико-химическая интерпретация механизмов достижения близких к идеальным электрофизических характеристик выпрямляющих контактов $A^{III}B^{V}$-Me на основе образования нанопленки слоевых соединений $A^{III}B^{VI}$ на поверхности полупроводника

3. Механизмы и закономерности физико-химических процессов перестройки нанослоевых гетероструктур выпрямляющего контакта GaP-Ga(S/Se)-Ni

Апробация работы. Основные результаты диссертации были доложены на Международной конференции «Современные проблемы физики и высокие технологии», Томск, 2003 г , Международной конференции «E-MRS Spring Meeting, 2005 Symp A: Current trends in nanoscience from materials to application», Страсбург, Франция, 2005 г , Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», Томск, 2005 г , Международной конференции «E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting, Symposium A Current Trends in Nanoscience – from Materials to Applications», Ницца, Франция, 2006 г , 4 Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях. исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», Большая Ялта, Крым, Украина, 2006 г , 4 Международной научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы Получение, свойства, применение», Красноярск, 2006 г , Девятой международной конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» «GaAs–2006», Томск, 2006 г ; Второй Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО–2007, Новосибирск, 2007 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 работ из них 12 статей, 4 тезисов докладов

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы, приложения Работа изложена на 137 страницах, включая 24 таблицы, 45 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Аппаратура и методика эксперимента

В работе использовали монокристаллические пластины фосфида галлия *n*-типа с концентрацией основных носителей $(2–9)*10^{17}$ $см^{-3}$ и кристаллографической ориентацией поверхности (100), (111) Подготовка поверхности полупроводника перед электроосаждением никеля заключалась в

выдержке рабочей поверхности фосфида галлия в растворах халькогенсодержащих соединечий и промывке в двух порциях бидистиллированной воды

Формирование выпрямляющих контактов проводили электроосаждением металлов на арсенид галлия *n*-типа из водных растворов электролитов

Вольтамперные характеристики (ВАХ) выпрямляющих контактов никель – фосфид галлия *n*-типа регистрировали в полулогарифмических координатах в интервале тока 10^{-8}-10^{-3} А Расчет высот барьеров и коэффициентов идеальности контактов металл–полупроводник выполняли из ВАХ контактов в рамках теории термоэлектронной эмиссии

Влияние способа подготовки поверхности полупроводника на электрофизические параметры выпрямляющих контактов

Было изучено влияние сульфидной, селенитной и комбинированной сульфидно-селенитной обработок поверхности GaP на электофизические параметры контактов GaP-Ni, в качестве которых выступают коэффициент идеальности β и высота барьера $Ф_б$ Металл наносили на поверхность полупроводника электролизом при комнатной температуре из электролита никелирования при плотности тока 2 мА/см^2

В зависимости от времени обработки полупроводника, при электроосаждении никеля образуются контакты разной степени идеальности лучшие результаты как при сульфидной, так и при селенитной обработке достигаются при выдержке полупроводника в халькогенсодержащем растворе в течение 3-х минут При комбинированной обработке оптимальным оказывается сочетание 3-хминутной сульфидной и 1-номинутной селенитной обработок Если провести сравнение лучших результатов всех обработок, то наиболее близкими к идеальным характеристиками обладают контакты, сформированные на поверхностях с комбинированной обработкой (табл 1 и 2)

На ВАХ контактов Ni–GaP *n*-типа, полученных при обработке поверхности фосфида галлия в растворах Na_2S и Na_2SeO_3 в течение 3 мин и при комбинированнои обработке с соотношением времен $t(Na_2S)$ $t(Na_2SeO_3)$=3 1, исследовано длительное воздействие воздушной атмосферы при комнатной температуре Контакты хранили в эксикаторе с хлоридом кальция Их ВАХ регулярно измеряли при комнатной температуре Результаты представлены в табл 3

Таблица 1

Зависимость электрофизических параметров контакта Ni-GaP *n*-типа от времени и типа предварительной обработки поверхности полупроводника

Обработка	t, мин	3	6	10	20
Na_2S, 0 1 М	β	1,34±0,02	1,5±0,1	1,79±0,02	1,98±0,01
	$Ф_б$, эВ	0,90±0,01	0,98±0,02	0,80±0,00	0,78±0,02
Na_2SeO_3, 0 1 М	β	1,44±0,05	1,57±0,03	1,86±0,02	2,16±0,04
	$Ф_б$, эВ	0,93±0,03	0,89±0,01	0,89±0,02	0,82±0,02

Таблица 2

Электрофизические параметры контакта Ni-GaP *n*-типа от соотношения времен сульфидной и селенитной обработок поверхности полупроводника

t(S) t(Se), мин	1 1	3 1	6 1	10 1	1 3	1 6	1 10
β	1,32±0,02	1,22±0,03	1,47±0,03	1,61±0,02	1,37±0,02	1,54±0,02	1,76±0,01
$Ф_б$, эВ	0,95±0,01	0,97±0,01	0,91±0,01	0,93±0,01	0,91±0,01	0,92±0,03	0,90±0,02

Таблица 3

Деградация контакта Ni-GaP *n*-типа в зависимости от предварительной обработки поверхности полупроводника

t, сутки	Обработка					
	Na_2S		Na_2SO_3		Na_2S Na_2SO_3	
	β	$Ф_б$, эВ	β	$Ф_б$, эВ	β	$Ф_б$, эВ
0	1,34±0,02	0,90±0,01	1,44±0,05	0,93±0,03	1,22±0,03	0,97±0,01
1	1,34±0,02	0,90±0,01	1,44±0,05	0,93±0,03	1,22±0,05	0,97±0,02
3	1,34±0,02	0,90±0,01	1,44±0,05	0,93±0,03	1,23±0,04	0,97±0,01
5	1,34±0,02	0,90±0,01	1,48±0,01	0,91±0,02	1,21±0,02	0,98±0,01
7	1,34±0,02	0,90±0,01	1,48±0,01	0,91±0,02	1,23±0,04	0,97±0,01
10	1,34±0,02	0,90±0,01	1,48±0,01	0,91±0,02	1,24±0,04	0,97±0,01

В случае сульфидной обработки изменение β составляет 3%, $Ф_б$ не изменяется В случае селенитной обработки изменение β составляет 4,1%, $Ф_б$– 8,2%, а в случае комбинированной обработки изменение β составило 1,6%, $Ф_б$ не изменилась Это означает, что сформированные контакты обладают высокой устойчивостью к выдержке в атмосфере, причем наибольшая устойчивость контактов достигается при комбинированной сульфидно–селенитной обработке поверхности полупроводника

Исследование устойчивости выпрямляющих контактов Ni-GaP *n*-типа, сформированных с применением комбинированной сульфидно–селенитной обработки, к термическим нагрузкам заключалось в периодической выдержке контактов в течение пяти минут при заданной температуре, с последующим охлаждением в эксикаторе с хлоридом кальция до комнатной температуры и измерением их ВАХ Далее эти же контакты выдерживали при следующей, более высокой температуре, опять охлаждали и снова регистрировали их ВАХ (табл 4)

Таблица 4

Температурная деградация контакта Ni-GaP *n*-типа, сформированного на поверхности полупроводника, подвергнутой комбинированной обработке

T, °C	25	50	100	150	200
β	1,25±0,05	1,37±0,07	1,44±0,04	1,65±0,01	1,92±0,02
$Ф_б$, эВ	0,92±0,03	0,88±0,06	0,85±0,03	0,89±0,02	0,85±0,01

Из результатов видно, что сформированные контакты достаточно стабильны при температурах до 100 °С, однако нагревание контактов до 200 °С вызывает увеличение коэффициента идеальности на 53,6% и уменьшение высоты барьера на 7,6%

С химической точки зрения, использование халькогенидной пассивации из растворов основывается на том, что в системе реальная поверхность полупроводника – раствор халькогенсодержащего соединения в нормальных условиях термодинамически выгодно превращение поверхностных оксидов в халькогениды 3-й и 5-й групп (табл 5, р-ии 1-6) Уменьшения энергии Гиббса при этом довольно значительны и могут составлять сотни килоджоулей Кроме того, отсутствует термодинамический запрет на формирование халькогенидов из приповерхностных слоев полупроводника (р-ии 7-12), что должно способствовать более прочному «сцеплению» слоя халькогенида с поверхностью полупроводника и благоприятно сказаться на свойствах формируемого контакта металл-полупроводник Из результатов термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса (р-ии 13-15) следует, что при комбинированной сульфидно-селенитной обработке в системе полупроводник – раствор наиболее вероятно формирование слоевого соединения состава $GaS_{0,48}Se_{0,52}$ Известно о существовании аналогичного слоевого соединения состава $GaS_{0,51}Se_{0,49}$, что подтверждает наши предположения

Реакции в табл 5 приведены с условием отсутствия в жидкой фазе растворенного кислорода с участием атомов мышьяка, фосфора, индия и галлия в наиболее характерных для них степенях окисления (**жирный шрифт** обозначает твердое состояние)

Таблица 5

Изменение энергии Гиббса реакций в системе полупроводник $A^{III}B^{V}$ – растворы халькогенидов

№	Уравнение реакции	ΔG^{o}_{298}, кДж/моль
1	$\mathbf{Ga_2O_3} + 3HS^- \rightarrow \mathbf{Ga_2S_3} + 3OH^-$	–21
2	$\mathbf{Ga_2O_3} + 3HSe^- \rightarrow \mathbf{Ga_2Se_3} + 3OH^-$	–17
3	$\mathbf{As_2O_3} + 3HS^- \rightarrow \mathbf{As_2S_3} + 3OH^-$	–81
4	$\mathbf{As_2O_3} + 3HSe^- \rightarrow \mathbf{As_2Se_3} + OH^-$	–593
5	$\mathbf{Ga_2O_3} + \mathbf{As_2O_3} + 6HS^- \rightarrow \mathbf{Ga_2S_3} + \mathbf{As_2S_3} + 6OH^-$	–102
6	$\mathbf{Ga_2O_3} + \mathbf{As_2O_3} + 6HSe^- \rightarrow \mathbf{Ga_2Se_3} + \mathbf{As_2Se_3} + 6OH^-$	–610
7	$2\mathbf{GaAs} + 6HS^- + 6H_2O \rightarrow \mathbf{Ga_2S_3} + \mathbf{As_2S_3} + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	– 101
8	$2\mathbf{GaAs} + 6HSe^- + 6H_2O \rightarrow \mathbf{Ga_2Se_3} + \mathbf{As_2Se_3} + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	– 610
9	$2\mathbf{GaP} + 3HS^- + 8H_2O \rightarrow \mathbf{Ga_2S_3} + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + 8H_2\uparrow$	–670

Продолжение табл 5

10	$2GaP + 3HSe^- + 8H_2O \rightarrow Ga_2Se_3 + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + 8H_2\uparrow$	–667
11	$GaP + {}^7_6 HSO_3^- + OH^- \rightarrow GaS + {}^1_6 HS^- + HPO_4^{2-} + {}^1_2 H_2O$	–532
12	$GaP + {}^7_6 HSeO_3^- + OH^- \rightarrow GaSe + {}^1_6 HSe^- + HPO_4^{2-} + {}^1_2 H_2O$	–628
13	$Ga_2S_3 + 3HSe^- \rightarrow Ga_2Se_3 + 3HS^-$	+3
14	$As_2S_3 + 3HSe^- \rightarrow As_2Se_3 + 3HS^-$	–511
15	$GaS + HSe^- \rightarrow GaSe + HS^-$	–0 3

Исследование поверхностей GaAs, GaP и контактов GaAs–Ni инструментальными методами

Для выявления изменений, происходящих на поверхности полупроводника в результате халькогенидной обработки, были проведены исследования поверхности GaP до и после обработки на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000, а также исследования на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator поверхности арсенида галлия и никелевой поверхности контакта Ni–GaAs, сформированного после халькогенидной обработки

На рентгеновском дифрактометре был исследован один образец GaP с ориентацией поверхчости (111) Проведенное исследование подтвердило ориентацию поверхности исследуемого кристалла, при этом была отмечена высокая идеальность образца GaP, как монокристалла – в спектре присутствуют два пика с разной интенсивностью, соответствующие плоскостям (111) фосфида галлия Изменений спектра после пассивации обнаружено не было Это объясняется значительной глубиной проникновения излучения в образец – более 100нм, тогда как оценочная толщина халькогенидного слоя составляет ~ 1,5 нм

В результате исследований, проведенных с помощью СЗМ NanoEducator, были получены изображения никелевой поверхности контакта Ni–GaAs Максимальное разрешение в направлении Z составило 2 нм, в плоскости X-Y – 200 нм Т к толщина слоя халькогенидов не превышает 1,5 нм, то в результате исследования халькогениды обнаружены не были Кроме того, сканирование затруднялось тем, что исследование поверхности проводилось после электроосаждения никеля, т е на поверхности присутствовала вода Вследствие этого при сканировании поверхности контакта происходило смачивание зонда, а т к в настоящее время еще не разработаны методики обработки данных, полученных в таких условиях, снизилось разрешение получаемых изображений

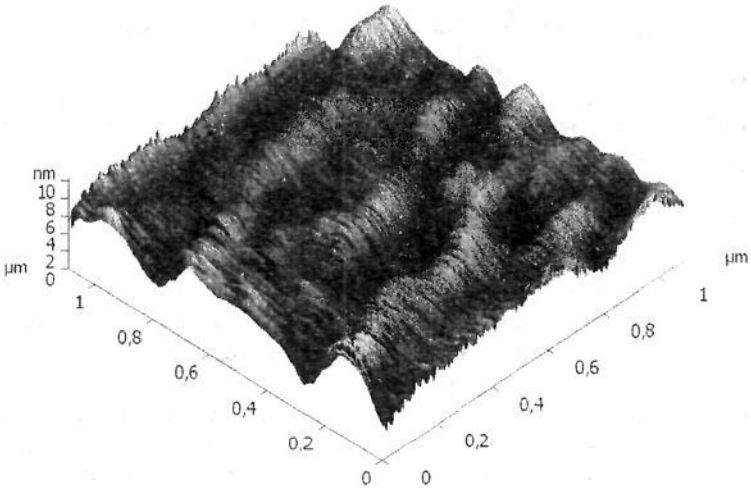

Рис. 1 Математически обработанное изображение фрагмента никелевой поверхности контакта Ni–GaS–GaAs, полученное методом атомно-силовой микроскопии.

Таким образом, в настоящее время нет возможности изучения интерфейсов металл – пассивированная поверхность полупроводника инструментальными методами. Это означает, что единственный доступный на сегодня метод определения микромеханизмов и закономерностей для полученных интерфейсов металл-полупроводник – моделирование методом компьютерной нанотехнологии.

Построение геометрической компьютерной модели гетероперехода Ga(As/P) – (S, Se)–Me

Геометрические кристаллохимические факторы при формировании многослоевых структур имеют значительное влияние на дефектность, напряженность, стабильность границ разделов полученных структур.

Когерентность сопряжения границ разделов металл-полупроводник с промежуточными слоями продуктов взаимодействия полупроводника с окружающей средой может быть достигнута в случае халькогенидов, нежели оксидов. Данный вывод следует из анализа кристаллохимических и электрохимических характеристик атомов, составляющих границы разделов металл-полупроводник (табл. 6).

Т. к. в процессе пассивации образуется слой халькогенидов ограниченной толщины, а выпрямляющие контакты, полученные на пассивированных поверхностях полупроводников, имеют повышенные характеристики, что свидетельствует о низкой дефектности промежуточного слоя, было сделано предположение, что в процессе пассивации на поверхности арсенида (фосфида) галлия образуется слоистый сульфид или селенид галлия с формулой GaS (GaSe).

Таблица 6

Кристаллохимические и электрохимические параметры атомов граничного нанослоя контактов металл-полупроводник

Элемент	Ni	Ir	Ga	P	Se	S	O
Ковалентный радиус, нм.	0,115	0.127	0.126	0.110	0.116	0.104	0.073
Атомный радиус, нм.	0.124	0.136	0.141	-	0.140	0.127	-
ЭО по Полингу	1.8	2.2	1.6	2.1	2.4	2.5	3.5

Данные халькогениды галлия имеют уникальный тип кристаллической структуры. Ее изображение представлено на рис.2. Оно было получено в программном пакете Hyper Chem 6 с использованием сведений из «Кембриджской базы данных структур». Как видно, данное соединение является слоевым, и взаимодействие между слоями осуществляется силами Ван-дер-Ваальса.

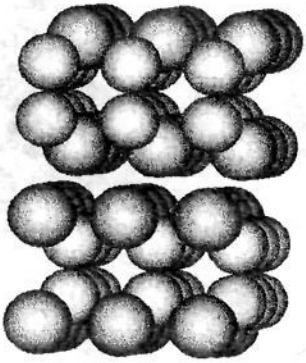

Рис.2 Кристаллическая структура сульфида галлия GaS

На рис. 3 (а и б) показано формирование слоя GaS на поверхности (111) GaAs (а) и GaP (б) в виде кристаллохимических моделей. На данных изображениях можно видеть, что наложение слоя атомов серы на поверхностный слой атомов галлия в обоих случаях осуществляется практически 1 в 1. за счет чего на переходе GaAs – GaS (GaP – GaS) образуются ковалентные двуцентровые связи Ga – S, причем каждый атом серы в нижнем слое GaS связан с одним атомом галлия на поверхности GaAs (GaP), благодаря чему сульфид галлия прочно «прикрепляется» к поверхности арсенида (фосфида). Это обеспечивает высокую когерентность перехода $A^{III}B^{V}$–$A^{III}B^{VI}$.

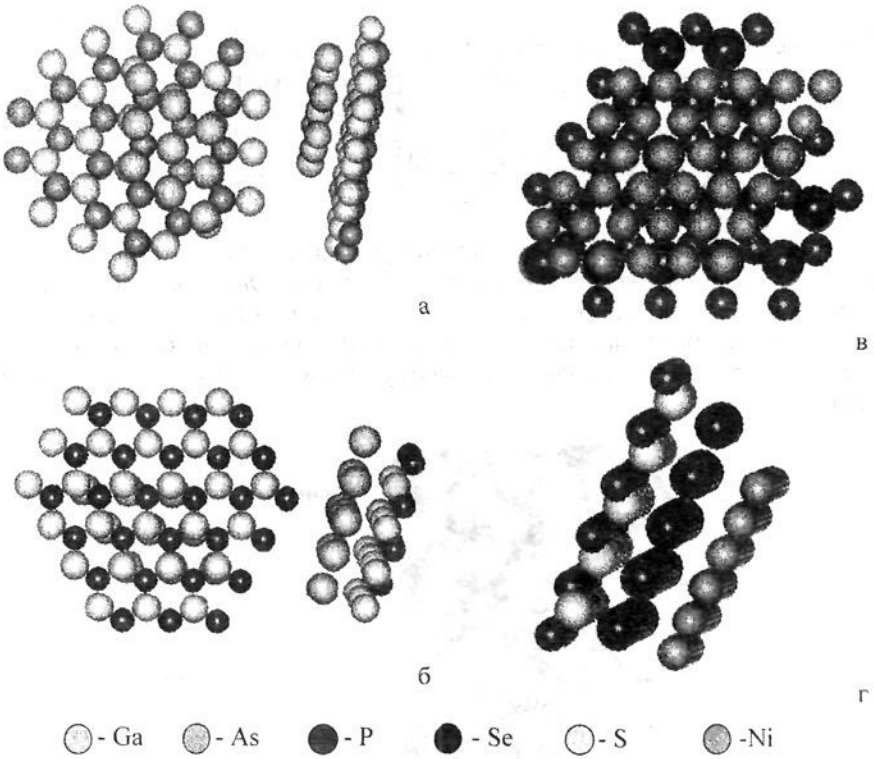

Рис. 3 Структурные модели формирования слоя GaS на поверхности GaAs (а) и GaP (б), контакта GaP-Se-Ni (в, г)

На рис. 3 (в и г) представлена кристаллохимическая модель контакта GaP-Se-Ni. Согласно данной модели, при осаждении металла (в данном случае никеля) на пассивированную поверхность фосфида галлия на переходе металл – селенид (сульфид) галлия образуются химические связи Me – Se(S), а решетки фосфида галлия, селенида (сульфида) галлия и металла оказываются практически идеально сопряженными. При сопряжении кристаллических структур в системе GaP-(GaS, GaSe)–Ni сохраняется ось третьего порядка, перпендикулярная плоскости (111), причем на переходе GaP-GaSe (GaS) структуры сочетаются как 1:1, а на переходе GaSe (GaS)–Ni – как 3:2. Так как никель образует устойчивые соединения с халькогенами, то при осаждении никеля на нанослой серы или селена следует ожидать формирования сильных обменных контактных взаимодействий типа Ni-X (X = S, Se).

В этих моделях происходит сопряжение структур с различными межатомными расстояниями и между этими структурами осуществляются различные по типу взаимодействия. Поэтому логично предположить, что указанные структуры будут релаксировать в соответствии с межатомными

расстояниями и энергиями связей Однако для проведения компьютерного эксперимента по релаксации необходимо рассчитать параметры двухатомных взаимодействий, которые могут осуществляться в данных структурах

Расчет энергий и длин связей биядерных локальных кластеров состава $A^{III}B^{V}$, $A^{III}B^{VI}$, $A^{V}B^{VI}$ методом функционала плотности с помощью пакета компьютерных программ WINBOND

Данный пакет состоит из четырех вспомогательных и одной основной программ Две первые вспомогательные программы – «Atom» и «RO» – служат для варьирования параметров одиночных атомов и определения когезионного (R_{m}) и адгезионного ($R_{ош}$) радиусов электронной сферы исследуемых атомов На основе этих данных в программе «Kulon» рассчитывается зависимость энергии межатомного электростатического (т е кулоновского) взаимодействия от заданного расстояния между ядрами атомов, а в программе «Summa» – распределение энергии обменно-корреляционного взаимодействия между атомами в зависимости от межатомного расстояния В нее входят составляющие кинетической энергии радиальная, трансляционная, ротационная и обменно-корреляционная энергия

По результатам расчетов в программах «Kulon» и «Summa» главная программа пакета – «Winbond» – выдает график зависимости энергии двухатомного взаимодействия от межъядерного расстояния и равновесные параметры исследуемых димеров

Результаты этих расчетов представлены в табл 7

Таблица 7

Равновесные параметры α-, β-связей димеров состава $A^{III}B^{V}$, $A^{III}B^{VI}$, $A^{V}B^{VI}$

Связь атомов	α-связь			β-связь		
	U_0,эВ	R_0,нм	ω_0, 1/см	U_0,эВ	R_0,нм	ω_0, 1/см
GaP	-0 3552	0 2910	159 7661	-0 0006	0 4761	-
GaS	-0 4216	0 2804	181 0891	-0 0095	0 4232	464 3147
GaSe	-0 5230	0 3438	122 9499	-0 2241	0 3703	415 6566
GaAs	-0 4009	0 3544	112 1832	-0 1511	0 4232	554 4904
GaGa	-0 1601	0 3703	234 3141	-0 1330	0 4232	544 2910
BO	-0 7911	0 1799	707 9030	-0 0002	0 3703	47 4768
BN	-0 6904	0 1851	739 8440	-0 0001	0 4232	580 4611
BP	-1 0180	0 2116	570 1510	-0 0003	0 4232	753 8504
BS	-1 2789	0 2010	661 3703	-0 0007	0 4232	763 0120
AlP	-1 2181	0 2328	416 8059	-0 0034	0 4232	562 5529
AlN	-0 6116	0 2222	526 8726	-0 0028	0 3703	161 7784
AlO	-0 6679	0 2169	540 4815	-0 0068	0 3438	60 4700
AsSe	-1 1981	0 3015	203 3406	-0 2098	0 3703	418 1298
AsS	-0 9000	0 2486	286 9750	-0 0004	0 4761	-
PO	-1 7540	0 1799	872 1100	-0 0008	0 3491	21 6129
PS	-3 4221	0 1904	789 1036	-0 0030	0 3703	129 6852
PP	-2 5732	0 2010	667 6082	-0 0015	0 4232	541 9459
SS	-4 3367	0 1799	958 4398	-0 0022	0 3703	28 5351
SeSe	-1 5231	0 2910	261 6885	-0 2010	0 3703	112 7755

Продолжение табл 7

NiNi	-0 4694	0 2910	127 7411	-0 0905	0 3174	62 9756
NiS	-0 6607	0 2645	765 9332	-0 1510	0 3174	132 2087
NiSe	-0 0344	0 4179	46 8058	-0 0290	0 4232	40 3780
NiP	-0 5726	0 2751	232 9966	-0 0893	0 3333	103 9067

Примечания
U_o – энергия связи,
R_o – равновесное расстояние,
ω_o – циклическая частота

Полученные данные были использованы в при проведении компьютерного эксперимента по релаксации наноструктур контактов $A^{III}B^{V}$ – $A^{III}B^{VI}$ – Me

Механизмы релаксации наноструктур контактов $A^{III}B^{V}$ – $A^{III}B^{VI}$ – Me

Для изучения процессов релаксации в качестве стартовой структуры выбиралась кристаллохимическая модель гетероперехода GaP-(S, Se)-Ni, построенная с помощью программного пакета Hyper Chem 6 Потенциалы сил адгезии и когезии для пар атомов Ni-Ni, Ga-Ga, P-P, Ga-P соответствовали потенциалам в объемной области кристаллов никеля и фосфида галлия Из общих соображений рассматривались два возможных механизма релаксационных процессов

1. Приповерхностные слои GaP и Ni могут испытывать деформацию, вследствие изменения межатомных потенциалов Ga-P, Ga-Ga, P-P, Ni-Ni в приграничной области полупроводника и металла,

2 Химические связи атомов серы S-S, Ga-S, Ni-S и селена Se-Se, Ga-Se, Ni-Se с граничными атомами кристаллов GaP и Ni могут сменяться с ковалентных связеи на супрамолекулярные связи адгезии

Исследование релаксации проводилось методом наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии связи (ППЭС) атомов кластера, в их конфигурационном пространстве ППЭС была представлена в виде суперпозиции термов парных межатомных взаимодействий

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{M} S_{ij}\varepsilon_{ij}(r_{ij}) \qquad (1)$$

где M – общее число атомов кластера, S_{ij} – элемент матрицы смежности его связевого графа, ε_{ij} – термы взаимодействия i – ого с j – ым атомов, в качестве которых использовались аппроксимации α- и β- связей феноменологическим потенциалом Морзе и γ – связей феноменологическим потенциалом Ленарда-Джонса, r_{ij} – межатомные расстояния

Потенциал Морзе рассчитывается по формуле (2)

$$V_M(r) = D\left(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}\right) \qquad (2)$$

где D-глубина ямы, r_o – положение минимума, α-подгоночная константа, а потенциал Ленарда-Джонса – по формуле (3)

$$U^{LJ}(R) = 4D\left\{\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right\} \qquad (3)$$

где $\sigma = \lambda R_0$, $\lambda = 2^{-1/6}$, D-глубина потенциальной ямы.

В компьютерном эксперименте с помощью программного пакета «Molecule Editor» изучался кластер состава: 54 атома Ga, 44 атома P, 45 атомов Ni, 27 атомов S (Se). Было установлено, что данный размер кластера является презентативным, т.е. дальнейшее увеличение его размеров не оказывает значительного влияния на общую энергию системы. Нами представлены решения задач тетраэдрической и октаэдрической наноструктуры переходного слоя.

Рассмотрим результаты эксперимента с тетраэдрической наноструктурой переходного слоя (рис. 4а). В этой модели на жестко зафиксированной двухслойной подложке GaP (98 атомов) с кристаллохимическими параметрами решетки 27 атомов S строго позиционированы над атомами Ga.

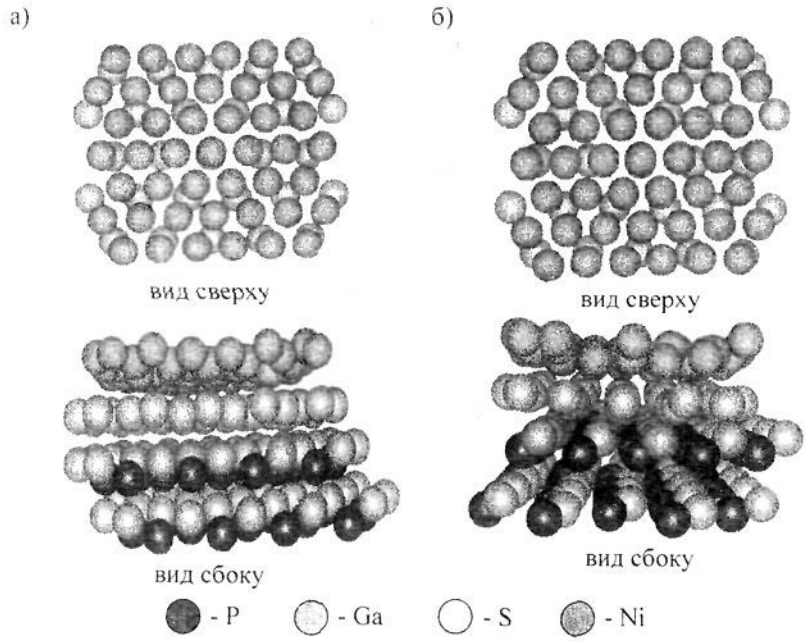

Рис. 4 Кластер GaP-S-Ni (170 атомов): а) случай тетраэдрического окружения Ga, б) случай октаэдрического окружения Ga

Каждый атом Ga связан химической связью только с атомом S расположенным над ним на расстоянии 0.285 нм, что соответствует кристаллохимическому расстоянию между слоями Ga и S. Всего 27 связей с общей энергией -11,17 эВ. Над слоем серы расположен слой никеля на расстоянии 0.321 нм, что соответствует кристаллохимическому расстоянию.

Параметр решетки Ni не варьируется Общее число связей Ni-S 43 с энергией -4,95 эВ Так же в задаче было учтено взаимодействие между атомами серы по типу супрамолекулярной связи Компьютерная релаксация привела к понижению энергии в слое GaS на 0,189 эВ, а в слое NiS на 1,42 эВ или $9,5*10^{-3}$ эВ/атом При этих изменениях в энергии периодичность стала равной 4 3, а когерентность сопряжения гетероструктуры не изменилась В то время как некоторые атомы Ni сместились из плоскости, атомы S вышли из позиций над Ga (рис 4а), так как равновесное расстояние связи S-S 0 370 нм (табл 7) меньше кристаллохимического Ga-Ga 0 385 нм. Смещение атомов никеля из плоскости связано с тем, что энергия связи Ga-S больше энергии связи Ni-S (табл 7) Равновесные расстояния парных взаимодействий как Ga-S, так и Ni-S близки к кристаллохимическим, и каждый атом Ga имеет тетраэдрическое окружение

Следующий, рассмотренный вариант строения кластера, приводит к октаэдрическому окружению Ga (рис 4б) Если связать каждый атом S с двумя другими ближайшими атомами Ga, то слой серы сместится в новое положение равновесия При этом релаксация атомов серы по отношению друг к другу изменяет периодичность 3 2 в слое NiS, соответствующую кристаллическому соотношению, на 4 3 (рис 4а) Это не повлияло на когерентность сопряжения структуры, но в результате получаем более устойчивую структуру, за счет понижения полной энергии связей на 16,56 эВ или на 0,097 эВ/атом Это соответствует появлению 40 дополнительных химических связей Ga-S

Так же, как и для структуры GaP-S-Ni, в случае GaP-Se-Ni были решены и проанализированы задачи тетраэдрической и октаэдрической конфигурации переходного слоя

Рассмотрим результаты эксперимента с тетраэдрической наноструктурой переходного слоя (рис 5а) Эта модель почти полностью аналогична модели GaP-S-Ni, только вместо атомов серы стоят атомы селена, естественно меняется расстояние между слоями Ga и Se, Ni и Se Каждый атом Ga связан химической связью только с атомом Se расположенным над ним на расстоянии 0 317 нм, что соответствует кристаллохимическому расстоянию между слоями Ga и Se Всего 27 связей с общей энергией -8,693 эВ Над слоем селена, расположен слой никеля на расстоянии 0 386 нм, что соответствует кристаллохимическому Параметр решетки Ni не варьируется (это кристалл с параметрами R_0=2,48Å, D_0=0,73 эВ) Общее число связей Ni-Se 43 с энергией -5,312 эВ, что превышает значение энергии связей Ni-S (-4,95 эВ) Взаимодействие между атомами селена рассматривалось по типу супрамолекулярной связи

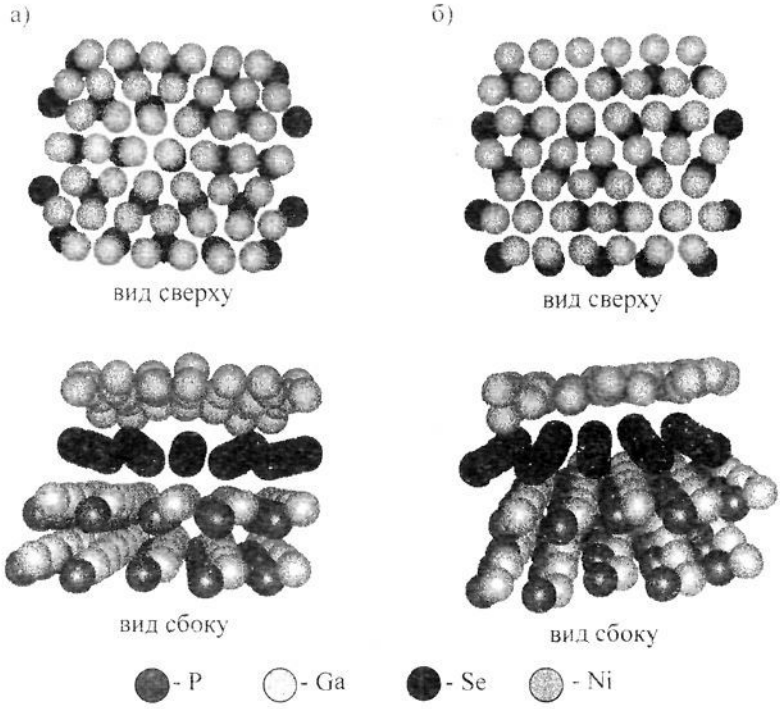

Рис. 5 Кластер GaP-Se-Ni (170 атомов): а) случай тетраэдрического окружения Ga, б) случай октаэдрического окружения Ga

Компьютерная релаксация привела к понижению энергии в слое GaSe на 5,427 эВ, и к понижению в слое NiSe на 4,106 эВ или на 0.056 эВ/атом во всей системе. При этих изменениях в энергии периодичность стала равной 4:3, а когерентность сопряжения гетероструктуры не изменилась (рис. 5а). В то же время некоторые атомы Ni сместились из плоскости атомы Se вышли из позиций над Ga, так как равновесное расстояние связи Se-Se 0.370 нм (табл. 7) меньше кристаллохимического Ga-Ga 0.385 нм. Смещение атомов никеля из плоскости связано с тем, что энергия связи Ga-Se больше энергии связи Ni-Se (табл. 7).

Из представленных данных можно сделать вывод, что протекающие релаксации по энергии соответствуют структурным фазовым переходам на супрамолекулярных связях. Наиболее выгодным с точки зрения понижения общей энергии системы является процесс перехода гетероструктуры GaP–Se–Ni от кристаллохимического сочетания структур к октаэдрической конфигурации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработки поверхностей GaP растворами халькогенсодержащих соединений позволяют сформировать устойчивые к выдержке в атмосфере и к температурным воздействиям выпрямляющие контакты Ni–GaP *n*-типа с

близкими к идеальным характеристиками Лучшие результаты достигаются при формировании контактов на поверхностях GaP, подвергнутых комбинированной сульфидно-селенитной обработке

Проведенные исследования поверхностей полупроводников до и после пассивации методом рентгеновской дифракционной спектроскопии, а также исследования поверхности GaAs и никелевой поверхности контакта Ni–GaAs методом атомно-силовой спектроскопии показали, что в настоящее время нет возможности изучения интерфейсов металл – пассивированная поверхность полупроводника инструментальными методами Отсюда вытекает необходимость определения микромеханизмов и закономерностей для полученных интерфейсов металл-полупроводник методами компьютерного моделирования

Кристаллохимические модели нанослоевых интерфейсов Ga(As/P)–Ga(S/Se)–Ni, построенные в предположении образования промежуточного слоя халькогенидов в виде слоевого соединения состава GaX (X = S, Se), объясняют улучшение характеристик формируемых контактов металл–полупроводник Так как соединения GaX имеют гексагональную структуру, то при нанесении металла, например, никеля, на пассивированную поверхность полупроводника будет обеспечиваться когерентное сочетание структур полупроводника и металла При этом на переходе GaX–Ni слои металла и халькогенида налагаются в сочетании 3 2 Кроме того, слоевое строение данных соединений обеспечивает ограничение толщины промежуточного халькогенидного слоя, а значит, на границе раздела металл-полупроводник для электронов существует только энергетический барьер

С помощью проведенных квантово-химических расчетов показано, что в рамках предложенной модели структуры нанослоевых интерфейсов Ga(As/P)–Ga(S/Se)–Ni будут релаксировать Исследование релаксации проводилось методом наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии связи (ППЭС) атомов кластера, в качестве модельного был выбран кластер GaP–X–Ni, где X = S, Se

Изучение процессов релаксации тетраэдрической и октаэдрической конфигураций модельного кластера показало, что релаксация приводит к понижению энергии системы, причем выигрыш в энергии выше в случае октаэдрической конфигурации, чем в случае тетраэдрической и для гетероперехода GaP–Se–Ni выше, чем для гетероперехода GaP–S–Ni Кроме того, периодичность наложения слоев металла и халькогенида изменяется на 4 3 и в том, и в другом случае

Из представленных данных следует, что протекающие релаксации по энергии соответствуют структурным фазовым переходам на супрамолекулярных связях Наиболее выгодным с точки зрения понижения общей энергии системы является процесс перехода гетероструктуры GaP–Se–Ni от кристаллохимического сочетания структур к октаэдрической конфигурации поверхностных атомов галлия

ВЫВОДЫ

1 Показано, что халькогенная обработка поверхности полупроводника позволяет формировать выпрямляющие контакты никеля с фосфидом галлия, имеющие большую стабильность параметров при термическом воздействии и выдержке в воздушной атмосфере Достигнуто воспроизводимое формирование диодных структур на основе никеля и фосфида галлия *n*-типа ($2 - 9*10^{17}$ см$^{-3}$) с параметрами, близкими к идеальным

2 Показано, что комбинированная сульфидно-селенитная пассивация поверхности полупроводника в 0 1 М растворах Na_2S и Na_2SeO_3 позволяет формировать выпрямляющие контакты Ni–GaP *n*-типа (GaP 111, 100, *n*=$2 - 9*10^{17}$ см$^{-3}$) с коэффициентом идеальности 1 22±0 03, высотой барьера 0 97±0 01 эВ, стабильность параметров которых при выдержке в атмосфере выше, чем для контактов Ni-GaP *n*-типа, сформированных на поверхностях GaP, подвергавшихся одинарной халькогенной обработке

3 В рамках предложенной модели физико-химического строения квантово-размерного нанослоевого интерфейса GaP–Ga(S/Se)–Ni показано, что наилучшему сопряжению пассивирующего халькогенидного слоя с поверхностными структурами GaP и Ni соответствует нанопленка селенида галлия GaSe

4 Из анализа результатов квантово-химических расчетов найдено, что в интерфейсе GaP–Ni формируются обменные контактные связи Ni–X (X=S, Se) с энергиями E(NiS)=0,151 эВ, E(NiSe)=0 029 эВ Показано, что через интерфейс происходит супрамолекулярный переход α(Ni-Ni)–β(NiX)–α(GaX)

5 Показано, что наноструктуры интерфейсных гетеропереходов GaP–Ga(S/Se)–Ni релаксируют с понижением общей энергии в зависимости от структуры связевого подграфа с изменением периодичности наложения слоев Ga(S/Se) и Ni от 3 2 до 4 3 с сохранением когерентности их сопряжения

6 Различные наноструктурные механизмы релаксации гетеропереходов GaP–Ga(S/Se)–Ni приводят к различным метастабильным упаковкам атомных кластеров GaP–Ga(S/Se)–Ni Показано, что наиболее устойчивой конфигурацией кластера GaP–Ga(S/Se)–Ni является случай октаэдрического окружения поверхностных атомов Ga Релаксация данной структуры приводит к понижению энергии в системе на 0,097 эВ/атом для кластера состава GaP–GaS–Ni и на 0,247 эВ/атом для кластера GaP–GaSe–Ni

Автор выражает благодарность НОЦ ТГУ (г Томск) и Югорскому центру нанотехнологий (г Ханты-Мансийск) за предоставленные возможности проведения исследований образцов с помощью комплексов современного лабораторно-измерительного оборудования

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1 Фомина Л В Физико-химические аспекты формирования нанослоевых структур контактов GaAs/Ir/Ni в условиях химической пассивации границ полупроводника и электрохимического осаждения металлов / Безносюк С А,

Лебеденко С Е // Современные проблемы физики и высокие технологии Материалы межд конф – Томск, 2003 – С 165-168

2 Фомина Л В Халькогенная обработка при формировании выпрямляющих контактов металл VIII группы – полупроводник типа $A^{III}B^{V}$ / Безносюк С А, Лебеденко С Е, Бочкарев А Г, Сподарев В М // Известия АлтГУ, серия Химия – 2004 - №3(33) – С 42-48

3 Поломошнова Н С Слоистые мультиструктуры, границы раздела металл-арсенид галлия на основе халькогенидов / Жуковский М С, Фомина Л В, Лебеденко С Е // Физика, Радиофизика – новое поколение в науке Межвузовский сборник научных статей молодых ученых, аспирантов, студентов Вып 4, Барнаул Изд-во Алт Ун-та, 2004 – С 130-132

4 Фомина Л В Термодинамика процесса халькогенной пассивации поверхности полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ / Безносюк С А, Лебеденко С Е, Привалов А В // Ползуновский Вестник – 2005 – № 4 – С 139-142

5 Beznosyuk S A Theory of double chalcogenide passivation of metal-GaAs diode contact nanosized interfaces / Fomina L V, Lebedenko S E // Book of Abstracts of E-MRS Spring Meeting, 2005 Symp A Current trends in nanoscience- from materials to application, Strasburg (France), 2005, A / PI 06

6 Лебеденко С Е Компьютерное моделирование сложных структур в физической химии (методический аспект) // Интеллектуальный потенциал ученых России Труды Сибирского института знаниеведения Вып 5 Барнаул, Москва Изд-во Алт Ун-та, 2005 – С 97-99

7 Лебеденко С Е Компьютерное моделирование выпрямляющих наноконтактов $A^{III}B^{V}$ – $A^{III}B^{VI}/B^{V}B^{VI}$ – Me / Фомина Л В // Физика и химия наноматериалов Сборник материалов Межд школы-конференции молодых ученых – Томск ТГУ, 2005 – С 655-658

8 Фомина Л В Халькогенная пассивация поверхности полупроводника при создании выпрямляющих контактов Ni/GaAs *n*-типа / Безносюк С А, Лебеденко С Е, Сподарев В М // Сборник научных трудов В 2-х томах Том 1 химия и химическая технология, техническая кибернетика, прочие науки – Ангарск Изд-во АГТА, 2006 - С 219-225

9. Fomina L V. Quantum-sized coherence of $A^{III}B^{V}$ /$A^{III}B^{VI}$ - T^{VIII} diode interfaces / Lebedenko S E, Zhukovsky M S, Beznosyuk S A // Book of Abstracts of E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting, Symposium A Current Trends in Nanjscience – from Materials to Applications, Nice (France), 2006, A / A4 09

10 Сподарев С М Формирование выпрямляющих контактов металл-полупроводник типа $A^{III}B^{V}$ с промежуточным слоем халькогенидов / Привалов А В, Фомина Л В, Безносюк С А, Лебеденко С Е // Ползуновский Вестник – 2006 – № 1 – С 112-115

11 Фомина Л В Компьютерное моделирование наноструктурных слоевых соединений $A^{III}B^{V}$ – $A^{III}B^{VI}$ – M / Безносюк С А, Фомин А С, Митюнина Н С, Лебеденко С Е // Труды 4 Межд конф «Материалы и покрытия в экстремальных условиях исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», 18-22 сентября 2006, Крым, Украина – С 98

12 Безносюк С А Выпрямляющие контакты металл-полупроводник с наноскопической границей раздела / Фомина Л В , Лебеденко С Е // Труды 4 Межд научно-технич конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы Получение, свойства, применение» – Красноярск КГТУ, 2006 – С 112

13 Beznosyuk S A Chalcogene processing at forming rectifying contacts Ni - GaP n-type / Fomina L V , Privalov A V , Lebedenko S E // Девятая межд конф «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» «GaAs–2006» Материалы конференции – Томск ТГУ, 2006 – С 133-136

14 Beznosyuk S A. Computer modelling of relaxation in nanolayer GaP-S-Ni contact / Fomina L V , Fomin A S , Mityunina N S , Lebedenko S E // Девятая межд конф «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» «GaAs–2006» Материалы конференции – Томск ТГУ, 2006 – С 199-202

15. Фомина Л В Физико-химические механизмы формирования нанослоевых структур выпрямляющих контактов A^3B^5- A^3B^6-M / Безносюк С А , Лебеденко С Е , Нецветаев М В // Вторая Всеросс конф по наноматериалам НАНО–2007 Сборник тезисов – Новосибирск, 2007 – С 253

16 Безносюк С А Исследование механизмов процессов самоорганизации объемных наноматериалов и наноструктурных покрытий материалов / Жуковский М С , Лебеденко С Е , Лерх Я В , Фомина Л В // Вторая Всеросс конф по наноматериалам НАНО–2007. Сборник тезисов – Новосибирск, 2007 – С 442

3

Подписано в печать 23 04 2007 Формат 60x84/16 Объем 1 п л
Бумага писчая Печать офсетная Тираж 100 экз Заказ
Типография «Графикс» 656031, Барнаул, ул Крупской, 108