

Физико-химия процессов на границе многокомпонентное вещество-раствор. Состав и строение поверхности.

© Зарубина Оксана Николаевна,¹⁺ Мокроусов Геннадий Михайлович,^{1*}
Бекезина Татьяна Петровна¹ и Найдено Евгений Петрович²

¹ Кафедра аналитической химии. Томский государственный университет.
Пр. Ленина, 36. г. Томск, 634050. Россия. Тел.: (3822) 42-07-83.

E-mail: zaron@ngs.ru, mgm@xf.tsu.ru

² Физический факультет. Томский государственный университет.
Пр. Ленина, 36. г. Томск, 634050. Россия.

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: межфазные превращения, термодинамика, потенциалопределяющие реакции, диаграммы электродный потенциал – pH, арсениды и антимониды $A^{III}B^V$, поверхностный фазовый слой, диффузионная кинетика, приповерхностный кристаллический слой.

Аннотация

С использованием ранее выдвинутого предположения об установлении кажущегося равновесия на границе многокомпонентное соединение типа $AB-H_2O$ (pH) и селективного, равномерного и псевдоселективного разрушения (растворения, окисления) веществ уточнен возможный набор потенциалопределяющих реакций, рассчитаны величины их потенциалов и построены зависимости электродный потенциал – pH (диаграммы Пурбэ). На этой основе построена концепция, позволяющая предвидеть варианты составов поверхностного фазового слоя, способных образовываться в условиях обработки поверхности полупроводников без и с наложением внешнего электрического поля при разных значениях величин электродных потенциалов и pH. Показано, что равновесие относительно электроотрицательного компонента (А) смещено в анодном направлении, поэтому на границе полупроводник – поверхностный фазовый слой (или электролит – при отсутствии последнего) образуется приповерхностный кристаллический слой, обедненный компонентом А. С использованием диффузионных представлений рассчитана его протяженность; которая может составлять величину от 5 до 500 нм. Наличие такого слоя подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа.

Введение

С термодинамических позиций граница раздела фаз представлялась Гиббсом как поверхность разрыва («переходный слой»), в которой возникает градиент свойств и состава, определяемый внешними условиями. Наиболее изучены кристаллические двумерные фазы, образующиеся на поверхности веществ в сверхвысоком вакууме. Состав и строение двумерных фаз применительно к конкретным веществам, находящимся в жидкой среде, теоретически и практически мало исследованы. Обычно вещество находится в контакте со средой (жидкая, газовая или твердая фазы), поэтому границу раздела фаз можно рассматривать, как составную часть реакционной зоны. В зависимости от активности и природы рассматриваемого вещества и окружающей среды, а также факторов последней, на межфазной границе могут происходить различные явления: физическая и химическая сорбция, взаимодействие продуктов сорбции с матрицей вещества, диффузия в твердой фазе и другие. Эти явления (превращения) для каждого определенного стационарного состояния в конечном итоге и будут определять химический состав, структуру, свойства и протяженность межфазной границы (поверхности вещества). В отличие от элементарных форм веществ, процессы, протекающие на поверхности многокомпонентных кристаллических соединений и, соответственно, состав и строение межфазной границы отличаются большей сложностью. Перестройка на таких межфазных границах с термодинамических позиций была рассмотрена в; показано, что меж-

фазная граница состоит как минимум из двух слоев: поверхностного фазового слоя и переходного (приповерхностного) кристаллического слоя с нарушенным стехиометрическим составом.

Состав и строение межфазных границ (поверхности) оказывает определяющее влияние на физико-химические и электрофизические свойства веществ, особенно низкоразмерных, а также на параметры материалов и устройств, например, широко применяемых в электронике структур металл-оксид-полупроводник (МОП), металл-полупроводник (барьер Шоттки) и полупроводниковых гетероструктур типа InAs/GaInAs, GaAs/GaInAs и других. Необходимо знать пути формирования термодинамически устойчивого поверхностного фазового оксидного слоя без переходного (приповерхностного) нарушенного кристаллического слоя, а также научиться формировать приповерхностный кристаллический слой с изменяемым стехиометрическим соотношением компонентов полупроводника и границу раздела фаз с технологической средой (поверхность), лишенную поверхностного фазового слоя. Особый интерес представляют возможности создания наноразмерных поверхностных структур при обычных условиях, например, путем химической или электрохимической обработки кристаллических полупроводников в жидкой среде с управляемым селективным удалением одного и внедрением другого компонента полупроводникового соединения (твердого раствора). Реализация такого подхода невозможна без разработки общих физико-химических представлений о превращениях, протекающих на межфазных границах полупроводник – водная (неводная) технологическая среда, и методологии описания процесса формирования, прогнозирования и оценки состава и строения поверхности многокомпонентного кристаллического вещества.

Результаты и их обсуждение

Поверхностные явления в системе вода (pH) – многокомпонентное кристаллическое вещество, в частности типа $A^{III}B^V$, хотя и давно исследуются, но механизм формирования и строение образующейся межфазной границы в связи с условиями обработки материалов до конца не раскрыты. Данная работа посвящена развитию концепции формирования поверхности многокомпонентного кристаллического вещества, базирующейся на термодинамических представлениях о механизме разрушения (растворения, окисления) вещества и соответствующих потенциалопределяющих реакциях, протекающих в условиях установления кажущегося (стационарного) равновесия.

Для более наглядного представления всего многообразия явлений конечный результат расчетов нами представляется в виде графической зависимости кажущийся равновесный электродный потенциал – pH водной среды, то есть диаграмм типа Пурбэ. При этом для выделения основных превращений и упрощения представляемой в графическом компактном виде картины явлений в целом допускаются следующие приближения, обычно принимаемые при расчете и построении диаграмм Пурбэ для элементарных форм веществ. Предполагается, что в системе отсутствуют посторонние вещества, способные образовывать комплексы и нерастворимые соединения, кроме оксидов/гидроксидов, с компонентами рассматриваемого материала, а также отсутствуют вещества, в том числе растворенный молекулярный кислород, способные инициировать процесс коррозии. Полупроводниковые свойства материала (тип проводимости, концентрация носителей заряда, возможность фотогенерации последних и искажения за счет этого величины электродного потенциала) не учитываются; это вполне оправданно, если брать для проведения эксперимента узкозонный (InSb, InAs) или широкозонный (GaAs) полупроводник с высокой концентрацией носителей заряда.

Наиболее часто для описания процесса разрушения (саморастворения, коррозии) 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. Если для упрощения пренебречь возможностью протекания коррозии соединений при обычных условиях, то есть

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЕ ВЕЩЕСТВО-РАСТВОР... 61-69
катодными реакциями, то, выявив возможные потенциалопределяющие реакции, протекающие на границе раздела фаз, и рассчитав соответствующие им значения электродных потенциалов (E_p), по продуктам превращений можно оценить возможный состав поверхности твердого тела.

Возможные виды равновесных состояний и форм нахождения веществ в системах элементарное твердое тело – вода (рН) подробно рассмотрены Латимером В.М. [11]. Наиболее интересный подход к описанию такого равновесия предложен М. Пурбэ [9] 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 ΔG 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 окисленных и восстановленных форм веществ, участвующих в реакции, находится по уравнению Нернста ($E_p = E_p^0 + (0.059/z) \lg[\text{окислен.}]/[\text{восстановлен.}]$)

Сопоставление расчетной и экспериментально измеренной величины стационарного электродного потенциала ($E_{ст}$) вещества в травителе позволит из большого количества термодинамически возможных потенциалопределяющих реакций отобрать более вероятную. Такой подход позволяет достаточно просто и быстро оценить возможные формы (фазы) вещества, которые могут находиться на поверхности и в растворе.

Равновесие в системе GaAs–H₂O (рН) с применением указанного подхода рассматривалось Батенковым В.А. и Катаевым Г.А. [12], Шварцем Б. (Schwartz). Правомерность его применения и перенесения получаемых выводов относительно индивидуального состояния твердого тела на их многокомпонентные соединения авторами не обосновывается. В тоже время расчеты показывают, что расчетная величина потенциала соединений ($E_{рс}$) лежит между величинами расчетных равновесных потенциалов компонентов его составляющих, то есть $E_p^A < E_{рс} < E_p^B$. Из этого следует, что рассматриваемое равновесие не является обратимым: для компонента А (Ga, In) оно смещено в анодном направлении, а компонента В (As, Sb) – в катодном.

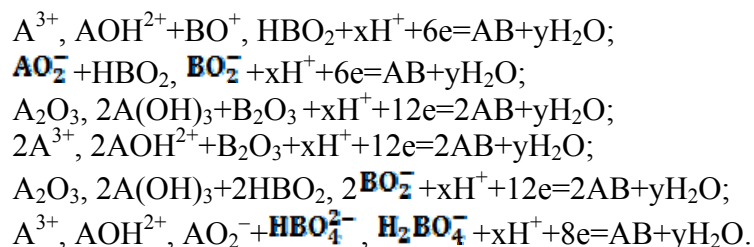
Поскольку равновесие в данных системах не является обратимым, то Мокроусовым Г.М. [3] для сохранения возможности применения подхода М. Пурбэ и соответствующего представления результата в простой наглядной форме диаграмм E_p –рН была принята гипотеза о существовании кажущегося равновесия на межфазных границах и его адекватности устанавливаемому стационарному состоянию. Для учета смещения равновесия по компоненту В в катодном направлении в связи с величиной $E_{рс}$ в системе GaAs–H₂O им было предложено ввести поправку в потенциалопределяющую реакцию равномерного (псевдоселективного) разрушения соединения на необратимость процесса с учетом растворимости оксида мышьяка через коэффициент u , а доли высадившейся из раствора растворимой формы электроположительного элемента As (0) через x . Этот подход позволил рассмотреть протекающие процессы с позиций термодинамических представлений – потенциалопределяющих реакций в рамках зависимостей кажущийся равновесный расчетный электродный потенциал $E_{рс}^*$ –рН. При этом использовались общие принципы описания разрушения (растворения, окисления) интерметаллических соединений и твердых растворов, разработанные И.К. Маршаковым и др.

Для решения вопроса о природе межфазных превращений в системе многокомпонентное соединение – H₂O (рН) рассматриваются все возможные реакции с учетом окислительно-восстановительных состояний составляющих соединение элементов и механизмов растворения/окисления вещества в зависимости от рН раствора, рассчитываются величины ΔG реакций и соответствующие им значения кажущихся равновесных электродных потенциалов соединения. Затем строятся диаграммы $E_{рс}^*$ –рН для систем соединение – H₂O (рН). Под возможным механизмом разрушения многокомпонентных твердых тел понимается их

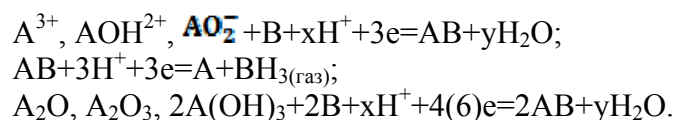
равномерное или селективное (избирательное) растворение или окисление по электроотрицательному компоненту (элемент третьей группы для соединений $A^{III}B^V$), а также псевдоселективное разрушение, то есть равномерное растворение с последующим высаживанием из раствора более электроположительного компонента; здесь элемента пятой группы с долей x .

В общей форме для арсенидов и антимонидов A , исходя из механизма их разрушения (растворения, окисления), можно записать следующий набор реакций.

Равномерное растворение (окисление):



Селективное (избирательное) и псевдоселективное:



В приведены в упрощенном виде диаграммы $E_{pe}^k - pH$ для систем $H_2O-InAs$ и $H_2O-GaAs$ с описанием типичных реакций и устойчивых форм веществ. Подобная диаграмма для антимонида индия приведена в [3].

Величины E_{pe}^k лежат между E_p компонентом V и III групп: $E_p^A < E_{pe}^k < E_p^B$. В связи с этим, на поверхности соединений равновесие по компоненту A должно быть смещено в анодную, а по компоненту B – в катодную область, то есть, первый должен необратимо окисляться (растворяться), а второй либо вообще не участвовать в реакции, либо после растворения согласно механизма псевдоселективного разрушения вещества высаживаться на поверхность материала в элементной форме $xB(0)$. Записав основной набор возможных потенциалопределяющих реакций с поправкой на растворимость оксида элемента пятой группы через коэффициент y и на смещение равновесия растворимой формы элемента B в катодном направлении через коэффициент x , получим суммарные компромиссные уравнения потенциалопределяющих реакций псевдоселективного разрушения соединений. Такие уравнения для арсенидов индия и галлия приведены в [15].

По диаграммам $E_{pe}^k - pH$, исходя из соответствующих потенциалопределяющих реакций и экспериментально измеренных стационарных величин потенциала, может быть оценен возможный состав фазового поверхностного слоя, образующегося на соединении при определенной величине pH при установлении стационарного состояния или в условиях смещения величины электродного потенциала в анодном или катодном направлении.

Важным следствием явлений, происходящих на межфазной границе (поверхности) многокомпонентных соединений, является изменение их стехиометрического состава в результате селективного или псевдоселективного разрушения. В свою очередь это должно приводить к образованию в части слоя кристалла, прилегающего к поверхностному фазовому слою или раствору, вакансий по электроотрицательному компоненту (V_A) и к образованию антиструктурных дефектов типа «элемент пятой группы на месте элемента третьей группы» (B_A). При достижении границ области гомогенности ($\sim 10^{19}$ ат/см³ для полупроводников $A^{III}B^V$) в такой приповерхностной области кристалла может произойти распад пересыщенной вакансии приповерхностной области кристалла с образованием фазы электроположительного компонента $B(0)$. Данный процесс локализован в граничной области между объемом кристаллического соединения и поверхностным фазовым слоем или при отсутствии такового,

кольку приповерхностный слой формируется в условиях диффузионного контроля, то для решения вопроса об его протяженности необходимо использовать не термодинамический, а кинетический подход. Толщина возникающей обедненной диффузионной (реакционной) зоны тем больше, чем выше коэффициент диффузии электроотрицательной составляющей соединения из объема полупроводника и чем ниже общая скорость его разрушения.

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; λ – толщина диффузионного (приповерхностного) слоя; D – коэффициент диффузии атомов А.

После использования преобразования Лапласа уравнение принимает вид:

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

где

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

C_0 – концентрация атомов в объеме кристалла ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$).

Величина коэффициента диффузии D зависит от концентрации вакансий, температуры и других параметров. Его значение в приповерхностном слое неизвестно; можно предположить, что величины D лежат в пределах от $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ (как в объеме кристалла) до $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ (как в растворе). Из уравнения (1) найдем значение $Z_{\max}$, при котором $C(\lambda, t) = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. $Z_{\max} = 2.326$. Подставляя в (2) значения времени для различных D , (диапазон от $1 \cdot 10^{-12}$ до $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, с учетом $Z_{\max}$, получим матрицу значений λ (таблица).

Таблица. Толщина приповерхностного слоя λ при заданных значениях коэффициента диффузии D и времени t

Время, с	Значения размера λ (см) при разных величинах коэффициента диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$						
	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$4.65 \cdot 10^{-8}$	$1.47 \cdot 10^{-7}$	$4.65 \cdot 10^{-7}$	$1.47 \cdot 10^{-6}$	$4.65 \cdot 10^{-6}$	$1.47 \cdot 10^{-5}$	$4.65 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot 10^{-4}$	$8.06 \cdot 10^{-8}$	$2.55 \cdot 10^{-7}$	$8.06 \cdot 10^{-7}$	$2.55 \cdot 10^{-6}$	$8.06 \cdot 10^{-6}$	$2.55 \cdot 10^{-5}$	$8.06 \cdot 10^{-5}$
$7 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-7}$	$3.89 \cdot 10^{-7}$	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$3.89 \cdot 10^{-6}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$	$3.89 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1.47 \cdot 10^{-7}$	$4.65 \cdot 10^{-7}$	$1.47 \cdot 10^{-6}$	$4.65 \cdot 10^{-6}$	$1.47 \cdot 10^{-5}$	$4.65 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-3}$	$2.55 \cdot 10^{-7}$	$8.06 \cdot 10^{-7}$	$2.55 \cdot 10^{-6}$	$8.06 \cdot 10^{-6}$	$2.55 \cdot 10^{-5}$	$8.06 \cdot 10^{-5}$	$2.55 \cdot 10^{-4}$
$7 \cdot 10^{-3}$	$3.89 \cdot 10^{-7}$	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$3.89 \cdot 10^{-6}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$	$3.89 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$3.89 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$4.65 \cdot 10^{-7}$	$1.47 \cdot 10^{-6}$	$4.65 \cdot 10^{-6}$	$1.47 \cdot 10^{-5}$	$4.65 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$4.65 \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-2}$	$8.06 \cdot 10^{-7}$	$2.55 \cdot 10^{-6}$	$8.06 \cdot 10^{-6}$	$2.55 \cdot 10^{-5}$	$8.06 \cdot 10^{-5}$	$2.55 \cdot 10^{-4}$	$8.06 \cdot 10^{-4}$
$7 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$3.89 \cdot 10^{-6}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$	$3.89 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$3.89 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1.47 \cdot 10^{-6}$	$4.65 \cdot 10^{-6}$	$1.47 \cdot 10^{-5}$	$4.65 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$4.65 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$

Можно ожидать, что из-за большого числа вакансий величина коэффициента диффузии в приповерхностной области кристалла способна увеличиться на несколько порядков по сравнению с его объемом. В тоже время она не может достигнуть значений D , характерных для раствора. Поэтому в матрице можно выделить область более вероятных значений λ , отбросив крайние значения величин коэффициентов диффузии. Принимая во внимание, что равновесие диффузионного процесса может быть достигнуто за время от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ с, выделим область допустимых значений $\lambda = [5 \cdot 10^{-7}; 5 \cdot 10^{-5}]$ см. Таким образом, толщина приповерхностного кристаллического слоя с нарушенным стехиометрическим составом (обедненная компонентом А) может лежать в пределах 5-500 нм. При проведении расчетов

Экспериментальная часть

Исследования проводили на монокристаллах InSb (221). Поверхность пластин предварительно механически шлифовали порошком оксида алюминия диаметром 300 нм, обезжиривали в кипящем толуоле и полировали в травителе состава: 20% винная кислота, 33% H_2O_2 , 49% HF в соотношении 59:39:2 при комнатной температуре.

Анализ параметров структуры антимонида индия после проведенных жидкостных химических обработок исследовали методом рентгеноструктурной дифракции на рентгеновском дифрактометре *Shimadzu XRD 6000*. Качественное определение фазового состава поверхностного слоя антимонида индия осуществляли методом контактной вольтамперометрии непосредственно с поверхности пластин с использованием электрохимической ячейки с подвесным рабочим электродом, в которой исследуемая пластина служила в качестве рабочего электрода. Для идентификации вольтамперометрических пиков использовали данные по электрохимическим превращениям фаз на поверхности антимонида индия, приведенные в. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. В качестве фоновый электролит применялась 0.03 моль/л раствор соляной кислоты. Вольтамперные зависимости в дифференциальном режиме регистрировались на универсальном полярографе *ПУ-1*, оснащенный интерфейсным блоком «Графит-2».

В качестве селективного травителя использовали водный раствор хромового ангидрида и плавиковой кислоты переменного состава, время травления составляло 60 секунд при комнатной температуре. Равномерное травление проводили в растворе соляной кислоты (pH=1) при комнатной температуре с анодной поляризацией. Обработку пластин перед травлением для удаления нарушенного слоя полупроводника и для уменьшения слоя естественного оксида проводили в полирующем травителе (состав приведен выше).

Результаты и их обсуждение

После равномерного травления в растворе соляной кислоты (pH = 1) с анодной поляризацией на поверхности антимонида индия методом вольтамперометрии наблюдается значительное уменьшение относительной интенсивности пиков фазы элементной сурьмы (рис. 2, кривая 2), по сравнению с исходной поверхностью (рис. 2, кривая 1). В результате селективного травления происходит накопление элементной сурьмы (рис. 2, кривая 3). Характер наблюдаемых зависимостей по компоненту пятой группы полностью соответствует ожидаемому (расчетному).

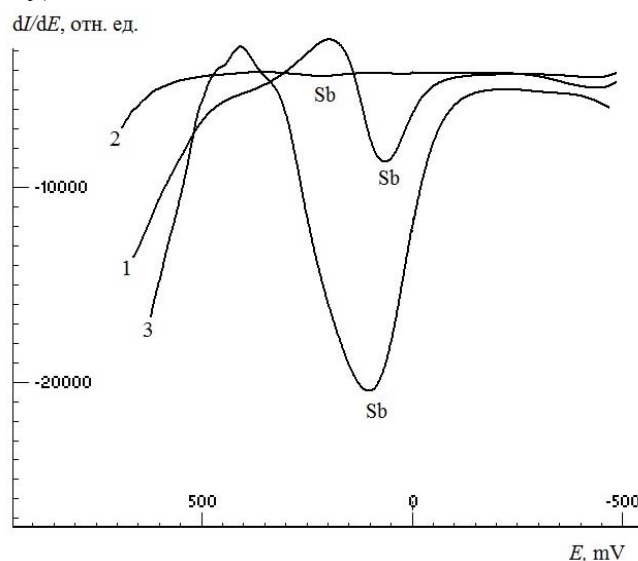


Рис. 2. Дифференциальные анодные вольтамперные зависимости 1 – исходной поверхности InSb, 2 – после равномерного травления, 3 – после селективного травления

Рентгеноструктурный анализ образцов после равномерного травления показал незначительное накопление сурьмы; нарушений кристаллической структуры в поверхностной области полупроводника не обнаружено (рис. 3). После проведения селективного травления

концентрация сурьмы в поверхностном слое увеличивается. Обнаружены наноразмерные включения элементной сурьмы; приповерхностный слой полупроводника имеет нарушенную кристаллическую структуру (рис. 4). Таким образом, характер наблюдаемых зависимостей по фазовому составу поверхностного слоя и наличию приповерхностного слоя с нарушенной кристаллической структурой полностью соответствует ожидаемому (расчетному).

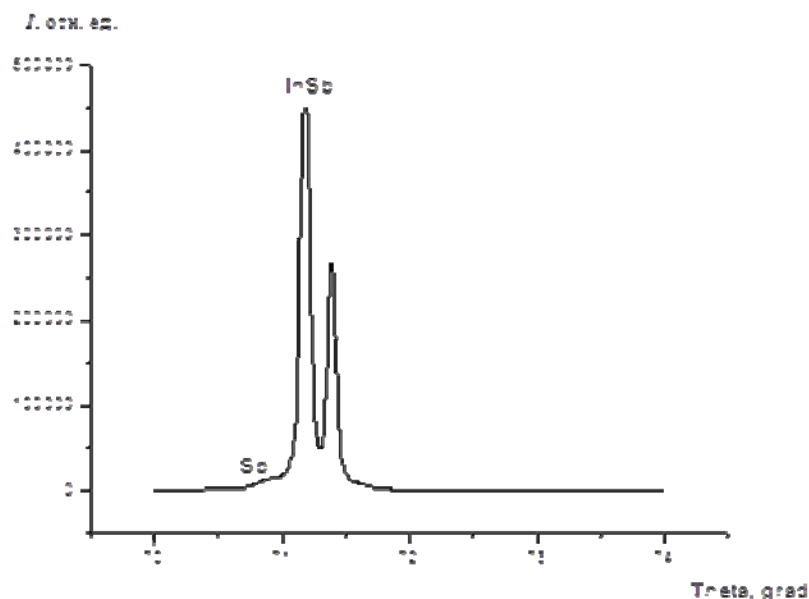


Рис. 3. Спектр InSb после равномерного травления

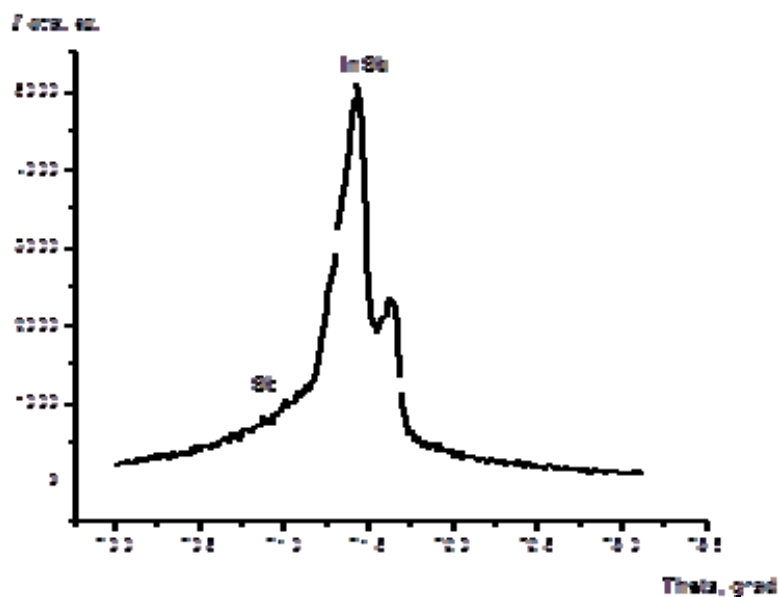


Рис. 4. Спектр InSb после селективного травления

Заключение

Таким образом, в рамках гипотезы о существовании кажущегося равновесия на границе многокомпонентное соединение – вода (pH) с позиции термодинамических и кинетических представлений подтверждено, что поверхность соединений представляет собой структуру, состоящую из поверхностного фазового и приповерхностного нарушенного по стехиометрическому составу кристаллического слоя.

Фазовый состав поверхностного слоя можно спрогнозировать и задать с помощью кажущихся равновесных диаграмм типа Пурбэ. Осуществляется это путем подбора потенциалопределяющей реакции с величиной расчетного потенциала, близкой к эксперимен-

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЕ ВЕЩЕСТВО-РАСТВОР... 61-69
тально измеряемой (или задаваемой с помощью внешнего электрического поля) величине электродного потенциала при определенных значениях pH раствора.

Состав приповерхностного кристаллического слоя, образующегося между объемом полупроводника и поверхностным фазовым слоем (или, при отсутствии последнего, раствором), обусловлен изменением стехиометрии из-за неравномерного разрушения соединений, протекающего с преимущественным выходом электроотрицательного компонента в раствор или в оксид/гидроксид. Его наличие подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Показано, что при селективном и псевдоселективном разрушении соединений типа $A^{III}B^V$ толщина приповерхностного слоя, обедненного электроотрицательным компонентом, может находиться в диапазоне от 5-500 нм.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 10-08-00575_а).

Литература

- [1] Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584с.
- [2] Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. Отв. ред. В.И. Сергиенко. Ин-т автоматики и процессов упр. ДВО РАН. М.: Наука. 2006. 490с.
- [3] Мокроусов Г.М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. Томск: Изд-во Томск. ун-та. 1990. 230с.
- [4] Brudnyi V.N., Grinyaev S.N., Kolin N.G. A model for Fermi-level pinning in semiconductors: radiation defects, interface boundaries. *Physica B*. 2004. Vol.348. P.213-225.
- [5] Robertson J. Interface states model for III-V oxide interfaces. *Microelectron. Eng.* 2009. Vol.86. P.1558-1560.
- [6] Price J., Barnett J., Raghavan S., Keswani M., Govingarajan R. A study of the interaction of gallium arsenide with wet chemical formulations using thermodynamic calculations and spectroscopic ellipsometry. *Microelectron. Eng.* 2010. Vol.87. No.9. P.1661-1664.
- [7] Quagliano L.G. Detection of As_2O_3 arsenic oxide on GaAs surface by Raman scattering. *Appl. Surface Sci.* 2000. Vol.153. P.240-244.
- [8] Dmitruk N., Kutovyi S., Dmitruk I., Simkiene I., Sabataityte J., Berezovska N. Morphology, Raman scattering and photoluminescence of porous GaAs layers. *Sensors and Actuators*. 2007. Vol.B126. P.294-300.
- [9] Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. N.Y.: Pergamon Press. 1966. 644p.
- [10] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов. М.: Высш. шк. 1987. 295с.
- [11] Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: Пер. с англ. М.: Иностран. лит-ра. 1954. 400с.
- [12] Батенков В.А., Катаев Г.А. Диаграмма равновесия электродный потенциал арсенида галлия – pH раствора. *Арсенид галлия*. Томск: Изд-во Том. ун-та. 1969. Т.2. С.220-224.
- [13] Schwartz B. GaAs surface chemistry – a review. *CRC Crit. Revs. Solid State Sci.* 1975. Vol.5. No.4. P.609-624.
- [14] Маршаков И.К. Коррозия и защита от коррозии: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ. 1971. Т.1. С.138-155.
- [15] Зарубина О.Н., Мокроусов Г.М. Межфазные превращения в системе H_2O (pH) – арсенид галлия (индия). Формирование поверхностного фазового слоя на полупроводнике *Бутлеровские сообщения*. 2009. Т.17. No.6. С.33-40.
- [16] Немошкаленко В.В., Алешин В.Г., Гассанов Л.Г. Влияние физико-химических воздействий на поверхность арсенида галлия. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1983. №2. С.88-94.
- [17] Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия. 1984. 256с.
- [18] Van de Ven J., Weyher J.L.. Kinetics and morphology of GaAs etching in aqueous CrO_3 –HF solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol.133. No.4. P.799-806.
- [19] Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука. Ленинградское отделение. 1972. 384с. Смирнова Т.П., Шпурик В.Н., Белый В.И., Захарчук Н.Ф. Исследование химического состава поверхности антимолибдита индия. Сер. хим. наук. *Изв. СО АН СССР*. 1982. №7. Вып.3. С.93-97.