

УДК 538.913

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

© 2022 г. Т. А. Брянцева<sup>а, \*</sup>, Д. В. Любченко<sup>б</sup>, И. А. Марков<sup>а</sup>, Ю. А. Тен<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского, 1, Фрязино Московской обл., 141120 Российская Федерация

<sup>б</sup> CENTERA Laboratories, Institute of High Pressure Physics, PAS,  
ul. Sokółowska 29/37, 01-142, Warsaw, Poland

\*E-mail: bryantseva44@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2021 г.

После доработки 26.09.2021 г.

Принята к публикации 15.10.2021 г.

Обнаружено, что под воздействием СВЧ-излучения малой мощности на поверхности арсенида галлия изменяется количественное соотношение между атомами (ионами) Ga и As, которое зависит от частоты электромагнитного поля. Показано, что изменение отношения Ga/As является результатом резонансно-релаксационных процессов, обусловленных дрейфом избыточных носителей заряда и их временем жизни, при этом движение заряженных частиц осуществляется по колеблющейся подкладке и определяется как дрейфом, так и диффузией в поле электромеханических напряжений, изменяющихся с частотой. Обнаружено, что под воздействием изменяется не только состав, но также концентрация и тип свободных носителей заряда, что в свою очередь вызывает изменения реологических и электрических параметров поверхности, включая изменение направления и скорости заряженных частиц, сопровождаемое электронной и акустической эмиссией.

DOI: 10.31857/S0033849422060067

### ВВЕДЕНИЕ

В процессе создания и эксплуатации полупроводниковых приборов поверхность используемых материалов подвергается, как правило, воздействию различных технологических факторов, в том числе и электромагнитных излучений [1, 2]. Воздействие сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного поля на твердое тело помимо термического нагрева может приводить к изменению скорости физико-химических реакций, а также к изменению степени солидификации и аморфизации приповерхностных слоев [2–4]. Облучение поверхности является причиной разрыва межатомных связей, и движения электронов и ионов.

При этом возникают новые кластеры с перестроенной структурой решетки и изменение потенциального рельефа поверхности. В результате физико-химических реакций осуществляется перераспределение свободных зарядов, создание новой структуры встроенных поверхностных электрических полей и, как результат, возникновение новых видов колебаний (гиперзвук). При этом реализуется обмен фононами поверхности с объемом диэлектрика (полупроводника). Эти эф-

фекты могут носить нетепловой характер и проявляться при очень малых уровнях поглощенной мощности. Они приводят к модуляции потенциального барьера и, как следствие, к разориентации решеток [2–5, 7]. Данный эффект особенно характерен для тонкопленочных структур и реализуется в том числе в контактах металл–полупроводник.

Зависимость содержания свободных атомов галлия и мышьяка на поверхности, не связанных с кристаллической решеткой GaAs, от мощности падающего излучения миллиметрового диапазона волн была исследована в [3, 4, 7] с использованием метода тонкого химического анализа. Целью данной работы было исследование методом фотометрирования изменения состава приповерхностных слоев GaAs под воздействием электромагнитной волны малой мощности в зависимости от частоты в диапазоне 55...75 ГГц.

### 1. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы, площадью  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> нарезались из эпитаксиальных структур  $n^+ - n - n^{++}$

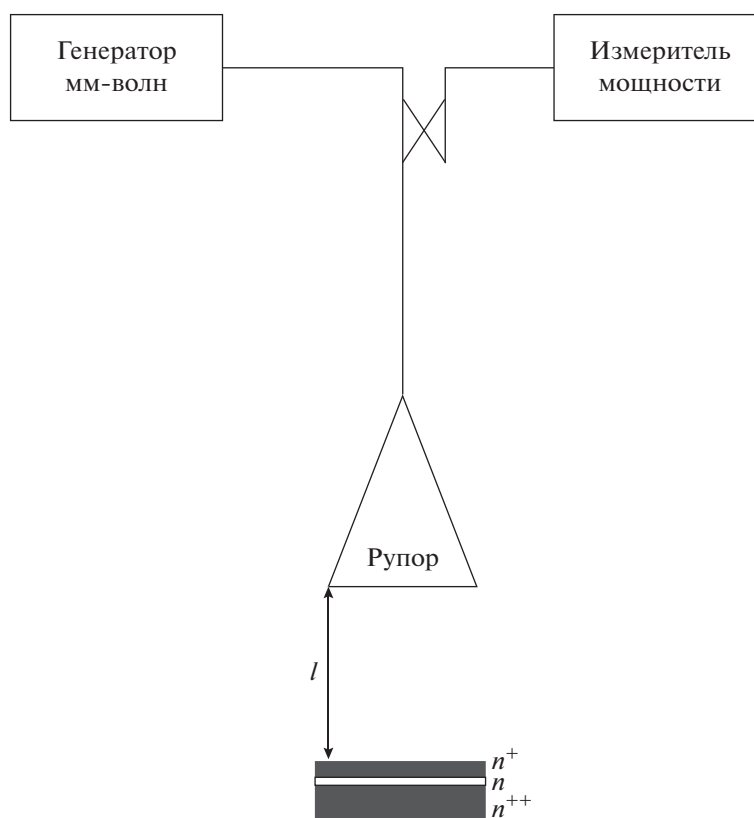


Рис. 1. Блок-схема установки для СВЧ-облучения поверхности образца.

(100) GaAs, обычно используемых для создания диодов Ганна. Толщина слоя с концентрацией электронов  $n^+ \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  составляла 0.33 мкм, толщина подложки с  $n^{++} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  —  $d \sim 300$  мкм. Блок-схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Облучение образцов проводилось в диапазоне частот 55...75 ГГц при мощности излучения  $P_{\text{ген.}} = 9$  мВт и с выдержкой 1 с для минимизации термического нагрева.

Образцы размещали на расстоянии  $l = 100$  мм от рупора (см. рис. 1), что позволило рассматривать поверхность образца как дальнюю зону для падающей волны и оценить плотность мощности облучения. Часть падающей волны отражалась от поверхности, коэффициент отражения составлял 0.55. В зависимости от частоты толщина скин-слоя для GaAs с  $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответствовала 1.3...1.5 мм, а для подложки с  $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  0.4...0.5 мм, т.е. волна частично поглощалась в подложке. Однако оценка возможного термического нагрева показывает, что в условиях эксперимента изменение температуры образца не превышало  $0.015^\circ\text{C}$ . Общая площадь облучения плоскости образца соответствовала  $0.7 \text{ см}^2$ .

Для оценки количеств галлия и мышьяка, не связанных с кристаллической решеткой, был выбран метод травления поверхности в концентри-

рованной соляной кислоте [6, 7]. Как известно, HCl плохо растворяет соединение GaAs, тогда как свободные атомы мышьяка и галлия, а также их соединения с кислородом, водой или углеродом, в том числе атомы, входящие в слой природного оксида, растворяются в ней легко. Уходящие с поверхности элементы анализировались в растворенном виде с помощью метода фотометрирования. Этот метод позволял с точностью до 5% определять количественное содержание “свободных” атомов галлия и мышьяка в приповерхностном слое арсенида галлия до и после облучения.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Изменения содержания по Ga и As в приповерхностном слое в зависимости от частоты электромагнитного поля для исследуемых образцов приведены на рис. 2. Анализ зависимостей показан на рис. 3–5 (на графиках выделены реперные точки).

Данные химического анализа показывают, что на поверхности (100) GaAs еще до облучения (см. рис. 2–4, в точке  $f = 0$ ) в малом количестве присутствуют “свободные” Ga и As, и отношение Ga/As соответствует единице.

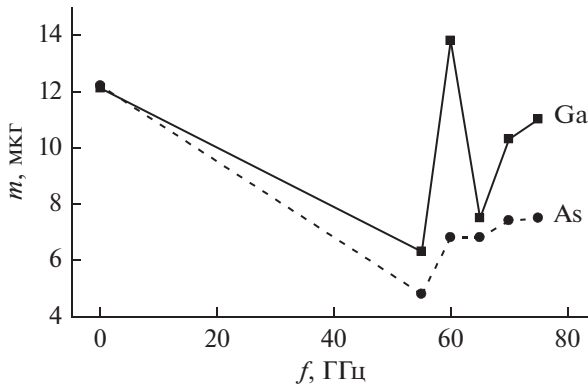


Рис. 2. Содержание атомов Ga и As в мкг/1 см<sup>2</sup> от частоты мм-волн (f): время облучения 1 с, мощность излучения 9 мВт.

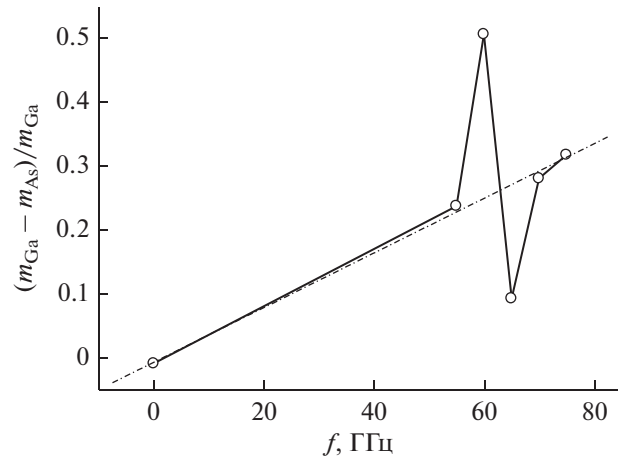


Рис. 4. Отклонение от единицы Ga/As (в ат. мас.) в зависимости от частоты мм-волн; точки – эксперимент.

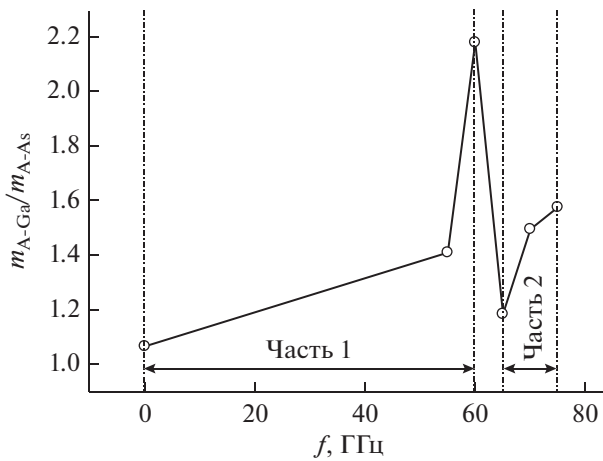


Рис. 3. Зависимость Ga/As (в ат. мас.) от частоты мм-волн: время облучения 1 с, мощность излучения 9 мВт.

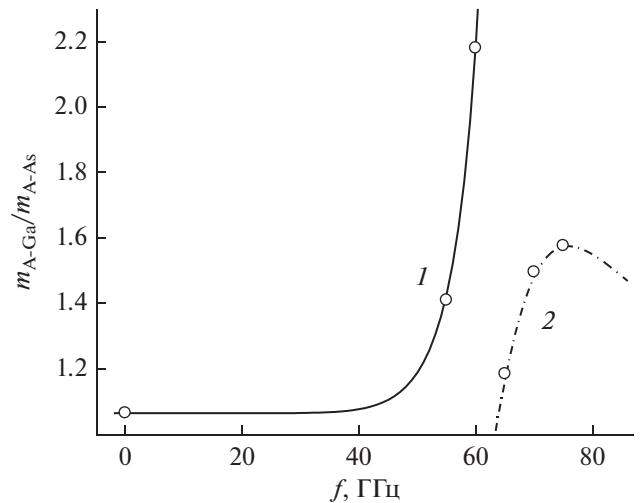


Рис. 5. Зависимость Ga/As (в ат.мас.) от частоты мм-волн: точки – эксперимент, кривые – аппроксимация часть 1 (1) и часть 2 (2); время облучения 1 с, мощность излучения 9 мВт.

На рис. 3 показаны изменения соотношения Ga/As в зависимости от частоты электромагнитного поля. Оказалось, что величина Ga/As имеет резонансный пик вблизи частоты  $f = 63$  ГГц. Общая зависимость, исключая пик  $f = 63$  ГГц, определяется линейным уравнением (см. рис. 4):

$$\frac{m_{A-Ga} - m_{A-As}}{m_{A-Ga}} = -0.00654 + 0.00428 f (\text{ГГц}). \quad (1)$$

Частотная зависимость в этом случае соответствует обратному пьезоэффекту [8].

На рис. 5 выделяются два участка нелинейности, при  $f \leq 63$  ГГц и  $f \geq 63$  ГГц (часть 1 и 2), которые соответствуют уравнениям (2) и (3):

$$\ln \frac{m_{A-Ga}}{m_{A-As}} = 0.06338 + 5.49342 \times 10^{-20} f^{10.75}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} f^{5.5} \ln \frac{m_{A-Ga}}{m_{A-As}} &= \\ &= 2.35693 \times 10^{11} - 9.77256 \times 10^{11} \frac{1}{\ln f}. \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнение (2) соответствует, скорее всего, эффектам электрострикции [8], а уравнение (3) – явлениям фазовых превращений на поверхности GaAs за счет пьезоэффекта и эффектов релаксации [8, 9]. Таким образом, уравнения (1)–(3) свидетельствуют о различных типах механизмов воздействия СВЧ-поля в зависимости от частоты.

### 3. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Отклонения от стехиометрического состава

Поверхность исходного образца до облучения при Ga/As = 1 находится в квазиравновесном состоянии. При этом на поверхности GaAs присутствует тонкий слой природного оксида, который, достигая определенной толщины, в дальнейшем пассивирует поверхность [6]. В то же время обнаружение свободных атомов Ga и As на поверхности свидетельствует о наличии дефектов (вакансий Ga и As или дислокаций) в подлежащем слое GaAs. Существование слоя оксида постоянной толщины предполагает наличие двух потоков атомов (ионов) Ga и As и их вакансий, помимо электронов и дырок: удвоенный по направлению к поверхности GaAs и один – по направлению в объем арсенида галлия. При этом, как известно [10], концентрации электронов и дырок находятся в равновесии и описываются выражениями

$$n = n_0 \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{k_0 T},$$

$$p = p_0 \exp \frac{\varepsilon_v - \varepsilon_F}{k_0 T},$$

где  $\varepsilon_F$  – уровень Ферми,  $\varepsilon_c$  – энергетический зазор в зоне проводимости,  $\varepsilon_v$  – энергетический зазор в валентной зоне.

В квазиравновесном состоянии возмущения на поверхности GaAs со стороны слоя оксида возникают за счет различия по плотности и величине коэффициента расширения природного оксида и подслоя GaAs. Величина отношения Ga/As (атомных масс) характеризует не только степень стехиометрии, но и изменение значения поверхностного электрического потенциала  $\phi$  [11]. Так, например, из выражения электродного потенциала Нернста следует

$$\frac{RT}{Fz} d \ln \frac{a_0}{a_n} = d\phi,$$

где  $F$  – число Фарадея,  $z$  – заряд катиона,  $a_n$  и  $a_0$  – активность иона на поверхности и в объеме GaAs.

Согласно уравнениям Липпмана:  $d\sigma/d = -q_s$ , где  $q = q/s = q_s$  – заряд единицы поверхности при постоянной температуре. В то же время изменение поверхностной энергии выражается как  $\sigma ds$ , где  $\sigma$  – величина поверхностного натяжения,  $s$  – площадь межграничной поверхности [11]. Диф-

ференциальная емкость двойного электрического слоя  $C$ , возникающая при этом, определяется как

$$\frac{d^2\sigma}{d^2\phi} = -\frac{dq}{d\phi} = -C,$$

$$\sigma = \sigma_{\max} - \frac{C\phi^2}{2}.$$

Отсюда следует, что если знак плотности заряда и потенциала находятся в одинаковой фазе, то поверхностное натяжение уменьшается с ростом потенциала, когда же их знаки находятся в противофазе – рост потенциала приводит к повышению поверхностного натяжения.

В то же время движение положительных и отрицательных ионов  $\text{As}^-$  и  $\text{Ga}^+$  и их вакансий совместно с электронами и дырками, как известно, создает локальное электрическое поле  $E = E_0 \exp(-i\omega t)$  и записывается в форме бегущей волны с различными амплитудами  $u_{\text{Ga}}$  и  $v_{\text{As}}$  [12].

Изменение состава в зависимости от частоты падающего излучения (1) (рис. 4) могут быть результатом направленного движения заряженных частиц, являющихся следствием возникновения пластической деформации или тепловой ориентационной поляризации [13]. При этом, как известно, меняется вязкость, и поэтому на поверхности возникают значительные скалывающие напряжения [2, 11]. Выражение (1) можно записать и в виде

$$1 - \frac{m_{\text{A-As}}}{m_{\text{A-Ga}}} \approx -0.00654 \left( 1 - \frac{f}{f_0} \right),$$

где  $f_0 = 1.5$ . При  $f \rightarrow 0$  процесс воздействия электромагнитного излучения определяется реакцией с пороговой энергией  $Q_1 = 3.9$  эВ, что соответствует энергии всестороннего сжатия (100)GaAs [14]. При условии  $m_{\text{As}} \rightarrow m_{\text{Ga}}$ ,  $\ln(f/f_0) = 5.02$  и энергия вероятности изменения соотношения  $m_{\text{As}}/m_{\text{Ga}}$  соответствует  $\Phi_1 = 0.13$  эВ =  $(0.065 \times 2)$  эВ. Учитывая, что осуществляется сложение энергий движения четырех элементов  $\Phi_1 = (0.0325 \times 4)$  эВ, то, скорее всего,  $\Phi_1$  соответствует потенциалу двойного электрического слоя на поверхности стехиометрического арсенида галлия [15]. В этом случае предполагается, что образец находится в равновесии и при неравновесном воздействии создаются электронно-дырочные пары и  $p = n$ . Тогда  $\phi_n$  настолько выше уровня Ферми, насколько  $\phi_p$  опустится ниже.

При увеличении массы Ga в 2.7 раза по отношению к As энергия вероятности изменения соотношения  $m_{\text{Ga}}/m_{\text{As}}$  будет равна

$$\Phi_2 = 0.144 \text{ эВ} = (0.072 \times 2) \text{ эВ} = (0.036 \times 4) \text{ эВ},$$

что равно удвоенной энергии ионноплазменных осцилляций в GaAs [19].

При увеличении массы As в 2.7 раза по отношению к галлию энергия вероятности изменения соотношения будет

$$\Phi_3 = 0.118 \text{ эВ} = (0.059 \times 2) \text{ эВ} = (0.029 \times 4) \text{ эВ},$$

и это равно удвоенной энергии смещения вакансий галлия [14]. Следует отметить также, что энергия потока электронов с поверхности полупроводника при эмиссии составляет  $\Phi \approx 0.11 \text{ эВ}$  [10].

Величина  $\Phi$  соответствует учетверенным значениям энергии поперечных оптических колебаний  $TO_1$  и  $TO_2$  (табл. 1),

что может указывать на поглощение энергии при рассеянии акустических колебаний. Из этой же зависимости можно сделать вывод, что на участке вблизи 63 ГГц выделяется (потребляется) энергия порядка 180 кал/моль (0.0079 эВ), значение которой соответствует энергии ориентационного перехода  $(100) \text{ GaAs} \leftrightarrow (111) \text{ GaAs}$ .

Наблюдаемая частотная зависимость объясняется тем фактом, что в ответ на воздействие электрического поля полярные молекулы совершают скачки в их угловой ориентации из одного стабильного положения в другое [10] и угол между дипольным моментом и электрическим полем уменьшается. Изменения угловой ориентации допускаются симметрией кристалла. В нашем случае можно предположить, что молекулы из ориентированных в направлении  $[211]$  становятся ориентированными в направлении  $[110]$  на  $(100) \text{ GaAs}$  поверхности. Скорость, с которой происходят эти перескоки, определяется постоянной времени релаксации, выражаемой как

$$\tau = \frac{\exp(y/kT)}{2\pi\nu_d},$$

где  $\nu_d$  — дебаевская частота: собственная частота перескоков, выражаемая через максимальную частоту в спектре колебаний решетки,  $y$  — высота энергетического барьера между двумя возможными ориентациями. При приложении внешнего электрического поля и сжатии согласно [10] энергетические минимумы перестают быть эквивалентными и переходы способствуют повышению заселенности одного из них за счет заселенности другого. Если поле приложено в течение времени, достаточного для установления стационарного состояния, то отношение заселенностей для ориентаций 1 и 2 согласно соотношению  $U = -\vec{P} \cdot \vec{E} = -PE \cos \theta$  и закону распределения Больцмана, имеет вид

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp \frac{\cos \theta_2 - \cos \theta}{k_0 T / PE}.$$

Разность заселенностей ( $N_2 - N_1$ ) приводит к появлению объемной поляризации  $P$ .

Из сказанного выше следует, что этот переход может осуществляться под воздействием суммар-

**Таблица 1.** GaAs: тип фононов и их энергия [15]

Тип фонона	Энергия, эВ
$TO_1$	0.0324
$TO_2$	0.0316
LO	0.0292
LA	0.0230
TA	0.0086

ного электрического поля, формирующегося на поверхности GaAs в результате пластической деформации  $\sigma = 0.072 \text{ эВ}$  и/или вследствие ориентационной поляризации  $\varphi = 0.066 \text{ эВ}$ . Из данных, представленных на рис. 4 можно найти время полной релаксации исходного напряжения  $\tau_0 = 231.3 \text{ с}$ . Здесь  $\tau$ , по-видимому, время перехода дефектов двойникования — фасеток  $(111) \text{ GaAs} \leftrightarrow (100) \text{ GaAs}$ . Таким образом, линейная составляющая частотной зависимости определяется эффектами всестороннего сжатия исходной поверхности и временем релаксации.

Следует отметить, что энергия активации изменения содержания As найдена равной  $q_{As} \approx 0.036 \text{ эВ}$ , т.е. изменение осуществляется с участием колебаний решетки с частотой, близкой к частоте длинноволновых оптических фононов, (см. рис. 2, табл. 1). Энергия активации изменения концентрации Ga (см. рис. 2) оказалась равной  $q_{Ga} \approx 0.0086 \text{ эВ}$ , что соответствует энергии поперечных акустических фононов.

### 3.2. Электромеханические напряжения

*Поток энергии частиц.* При  $f < 60 \text{ ГГц}$  величина Ga/As в выражении (2) определяется величиной потока энергии заряженных частиц, определяемой временем релаксации [13, 15]. В этом случае, как известно, величина потока энергии частиц соответствует энергии, отнимаемой у движущихся дефектов по поверхности подложки осцилляторами подложки, имеющими собственную частоту, на которые в течение промежутка времени  $t$  действует сила. Эта сила, как известно, равна  $\frac{t}{\tau} \delta W$ , а величина  $\frac{1}{\tau} \delta W$  является энергией, теряемой за единицу времени. Из уравнения (2) можно найти время релаксации напряжений  $\tau_1 = 100 \text{ с}$  и величины выделенной или поглощенной энергии, определяющие скорость соответствующих физикохимических реакций. Так, например, при  $f \rightarrow 0$  энергия активации изменения Ga/As соответствует  $Q = 0.41 \text{ эВ}$ , что равно половине энергии образования GaAs [17].

*Скорость потока энергии.* При  $f > 60 \text{ ГГц}$  зависимость (3) изменения отношения Ga/As от частоты имеет другой характер. Соотношение Ga/As, судя

по всему, при облучении образца GaAs определяется скоростью потока энергии  $\frac{1}{\tau} \delta W$  (интенсивностью) движущихся дефектов, связанной с изменением частоты колебаний решетки GaAs, время релаксации  $\tau \sim 113$  с. При  $f \rightarrow 0$  энергия активации изменения Ga/As равна  $Q = 0.254$  эВ, что соответствует половине энергии однократной ионизации GaAs [14].

Полученные результаты прежде всего указывают на тот факт, что в первом случае поверхностный потенциал определяется величиной собственной проводимости: электронов и дырок, когда  $Q = W + E$ ,  $W$  – энергия образования дефектов и  $E$  – энергия электрического поля. Наблюдаемые изменения состава при этом являются следствием разогрева поверхности [19]. Во втором случае поверхностный потенциал определяется величиной примесной проводимости (дырок), причем  $Q = E$ . Пик при  $f \sim 63$  ГГц является границей между горячей и холодной областями. Таким образом, изменение состава поверхности может быть как следствием, так и причиной изменения поверхностной энергии образцов.

*Радиус кривизны поверхности.* Помимо перечисленных выше явлений в результате изменения состава изменяется и радиус кривизны поверхности, что, как известно, приводит к накоплению или обеднению заряда в этих местах [11]. В результате изменения содержания галлия максимум кривизны поверхности достигается при  $f \sim 55$  ГГц, а энергия активации соответствует 0.075 эВ. В то же время из графика изменения по As видно, что максимум изгиба поверхности формируется при  $f \sim 73$  ГГц, а энергия активации  $\sim 0.064$  эВ.

*Энергетический зазор электронов.* Любой объемный заряд при накоплении или обеднении зарядами, как следует из уравнения Пуассона, сопровождается возникновением электростатического потенциала [8].

Обращает на себя внимание тот факт, что при  $f \leq 60$  ГГц энергия активации изменения величины  $m_{Ga}/m_{As}$  совпадает с энергетическим зазором электронов  $Q_1 = (\varphi_n - \varepsilon_c) = 0.41$  эВ в GaAs. В этом случае движение приведенного волнового вектора осуществляется из  $\Gamma(000)$  к  $X(100)$ , когда приведенный волновой вектор  $\vec{r} = 0$  [10]. При  $f \geq 64$  ГГц энергия активации изменения  $m_{Ga}/m_{As}$  соответствует  $Q_2 = 0.254$  эВ и находится в корреляции с величиной энергетического зазора электронов в том случае, когда приведенный волновой вектор сдвигается из  $\Gamma(000)$  к  $L(111)$ . Следует учитывать, что на поверхности, находящейся под внешним

воздействием, концентрация свободных электронов и дырок записывается как

$$n = n_0 = N_c \exp \frac{\varphi_n - \varepsilon_c}{k_0 T},$$

$$p = p_0 = N_v \exp \frac{\varepsilon_v - \varphi_p}{k_0 T},$$

где  $\varphi_n$  и  $\varphi_p$  – связаны с параметрами нормировки, имеющими размерность энергии и представляющие собой квазиуровни Ферми [10].

### 3.3. Воздействие излучений на атомно-молекулярном уровне

*Атомная диффузия.* Релаксационно-резонансный пик  $f \sim 63$  ГГц, как оказалось, соответствует резонансной частоте атомных перескоков, происходящих посредством междузельной атомной диффузии, подобной наблюдаемым в [19]. Резонансная частота перескоков, судя по всему, равна

$$f \approx f_0 \exp \frac{-\Phi}{RT} \approx 6.3 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

В случае  $f < 63$  ГГц (2) имеем

$$\ln \frac{m_{A-Ga}}{m_{A-As}} \approx \frac{f}{f_0} \approx 15.5$$

и  $\Phi_2/RT = 2.74$ , а отсюда энергия активации изменения частоты будет  $\varepsilon_1 = 0.072$  эВ, и это соответствует вероятности того, что атом получит избыточную энергию, достаточную для преодоления “горба” потенциальной энергии, чтобы совершить перескок между двумя соседними междоузлиями. При этом ионно-плазменная частота в GaAs [9] равна  $f_0 \approx 9.8 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ , отсюда  $f \approx 6.3 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$ .

В области  $f > 63$  ГГц (3)

$$\ln \frac{m_{A-Ga}}{m_{A-As}} \approx \frac{\ln f_0}{\ln f} \approx 9.8$$

и  $\Phi_3/RT = 2.28$ ,  $\Phi_3 = 0.059$  эВ ( $0.029 \times 2$  эВ) и  $f_0 \approx 1.27 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует частоте поперечных оптических колебаний в арсениде галлия. Отсюда:

$$f \approx \frac{1}{9.8 \times 2} f_0 \approx 6.3 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, при облучении поверхности миллиметровыми волнами на частоте до 75 ГГц в приповерхностном слое GaAs возникают высокочастотные оптические колебания решетки, причем в случае  $f \leq 63$  ГГц эти колебания близки к поперечным, а состояние  $f \geq 63$  ГГц – длинноволновым оптическим фононам. То есть при частоте  $\sim 63$  ГГц происходит дисперсия диэлектрической проницаемости.

*На молекулярном уровне.* Под воздействием электромагнитных излучений, как известно, может

**Таблица 2.** Зависимость электрохимического потенциала от частоты

$\tilde{\mu} = \mu/kT^*$		$n, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{эВ}$		Примечание
Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет	
+1.21	+1.21	$10^{18}$	+0.031	+0.031	$f < 63 \text{ ГГц}$
0		—	0		Дно зоны проводимости $\epsilon = 0$ — граница между вырожденным и невырожденным состояниями
-1.32	-1.3	$10^{17}$	-0.034	-0.03379	$f > 63 \text{ ГГц}$
+5.48	+6	$10^{19}$	+0.142	+0.15	При $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ расстояние от уровня Ферми до дна второй зоны 0.15...0.2 эВ

\* Энергия смещения приведенного уровня Ферми.

происходить деформация молекулярных электронных облаков, растяжение или сжатие молекул, а также их поворот [2, 12, 13], что может характеризоваться, в частности, таким параметром как диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ . Оказалось, что и при  $f \leq 63 \text{ ГГц}$ , и при  $f \geq 63 \text{ ГГц}$  получаем  $(\ln f_0 / \ln f) = \epsilon / \epsilon_0 = 1.08$ , что в свою очередь соответствует значению  $\omega_L / \omega_T$  [12]. При этом

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)},$$

где  $\omega_T, \omega_L$  — частота поперечных и продольных оптических колебаний соответственно,  $\epsilon(0)$  — статическая диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon(\infty)$  — высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость, обусловленная смещением электронных облаков.

*Смещение приведенного уровня Ферми.* В области  $f \leq 63 \text{ ГГц}$  при

$$\ln \frac{m_{\text{A-Ga}}}{m_{\text{A-As}}} = 2.7 \ln \frac{m_{\text{A-Ga0}}}{m_{\text{A-As0}}},$$

$$\ln \frac{f}{f_0} \approx \frac{1}{10.75\beta_0}$$

энергия активации изменения химического потенциала будет равна  $U/RT \approx 1.46$ , а величина энергии смещения приведенного уровня Ферми согласно [15] (табл. 2) —  $\mu/RT \approx \sqrt{U/RT} = \sqrt{1.46} = 1.21$ , что соответствует  $\mu = +0.032 \text{ эВ}$ .

В области  $f \geq 63 \text{ ГГц}$  при увеличении массы Ga в 2.7 раз по отношению к As выражение (3) может быть записано как

$$5.5 \ln \frac{f}{f_0} = \ln \left( 1 - \frac{\ln f_0}{\ln f} \right),$$

$$\ln \frac{\ln f - \ln f_0}{\ln f} \approx \frac{\Delta \ln f}{\ln f} = \frac{5.5}{4.16},$$

и тогда  $\mu/KT \approx 1.322$ ,  $\mu = 0.034 \text{ эВ}$ , что соответствует энергии сдвига уровня Ферми и изменению концентрации в слое GaAs (табл. 3) [13]. Отсюда следует вывод, что в процессе облучения происходит смещение уровня Ферми выше или ниже дна зоны проводимости. Изменяется электрохимический потенциал и величина поверхностного заряда, как это можно видеть из данных, представленных в табл. 2.

*Переход электронов внутри зоны проводимости.* Выделяемое или поглощаемое тепло за счет перемещения заряженных частиц, таких как электроны, ионы, дислокации, включая дрейф или диффузию в поле возникающих электромеханических напряжений, а также движения молекул или диполей, такие как растяжение—сжатие или поворот в электрическом поле (поляризация), распределяется анизотропно вдоль выделенных направлений. В GaAs этим направлением является [110] As как наиболее нестабильное.

Соотношение между величинами поглощенной или выделенной энергий для состояний 1)  $f < 63 \text{ ГГц}$  и 2)  $f > 63 \text{ ГГц}$  определяется величинами углов между этими направлениями, связанными, в частности, с переориентациями решетки. В этом случае изменение углов, скорее всего, опи-

Таблица 3. Энергетические характеристики реакций

$f$ , ГГц	$q$ , эВ	$\Delta\phi$ , эВ	$n$ , см <sup>-3</sup>	$T$	Энергетический зазор, эВ	Энергия колебаний	$f_0$ , с <sup>-1</sup> (тип колебаний)
$f \leq 55$ $55 < f < 60$	0.028 0.024	-0.036 +0.032	$10^{17}$	$\uparrow\uparrow$	(100) $\leftrightarrow$ (111) $\epsilon - \epsilon_v = -0.41$	0.072	$9.8 \times 10^{11}$ (ионно-плазменный)
$75 > f > 60$	0.008	0.034	$10^{18}$	$\uparrow$	(111) $\leftrightarrow$ (100) $(\epsilon - \epsilon_c) = 0.25$	0.058	$1.27 \times 10^{12}$ (оптические)
$80 > f > 40$	0.039	+0.144	$10^{19}$	$\downarrow$	(111) $\rightarrow$ (100) фасетки	—	—

Примечание:  $q$  – энергия активации изменения Ga/As,  $\Delta\phi$  – энергия сдвига уровня Ферми,  $n$  – концентрация электронов,  $T$  – внутренняя термодинамическая температура приповерхностного слоя ( $\uparrow$  – увеличение  $T$ ;  $\downarrow$  – снижение  $T$ ).

сывается хорошо известным выражением Рида–Шокли для энергии границ зерен [20]:

$$E = E_0\theta(A - \ln\theta).$$

Первая часть этого выражения  $E_0\theta A$  увеличивается с возрастанием угла, вторая часть  $-E_0\theta \ln\theta = E_0\theta \ln(1/\theta)$  представляет собой энергию атомного несоответствия на единицу площади и является переменной. Эти функции дают в результате кривую, круто возрастающую при малых углах и достигающую максимума при  $\theta = 25^\circ$ .

Соотношение энергий активации изменения Ga/As для случаев 1 и 2 равно  $\tan\theta = 0.072/0.059 = 1.2$  и  $\theta = 2 \times 25^\circ$ . При этом величина энергии активации изменения состояний 1 и 2, т.е., энергия активации изменения угла между выделенными направлениями равна  $\pm(0.22-0.024)$  эВ.

Судя по энергиям, время переходов  $\sim 10^{-12}$  с соответствует времени перескока электронов внутри зоны проводимости [10, 19]. Изгиб приповерхностного слоя, в свою очередь, также может являться причиной перехода электронов внутри зоны проводимости.

#### 3.4. Движение дефектов и распределение векторов внутрикристаллических полей в приповерхностных слоях

Поскольку ионы галлия и мышьяка являются потенциалообразующими, то энергии активации изменения соотношения их масс позволяют судить не только о величине напряженности, но и о распределении векторов внутрикристаллических полей, что дает возможность определить соответствующие физико-механические реакции.

1. В области  $f \leq 55$  ГГц при  $\frac{m_{A-Ga}}{m_{A-As}} = \frac{1}{2.7} \frac{m_{A-Ga0}}{m_{A-As0}}$  энергия активации изменения Ga/As, определяемая из выражения (2), составляет  $q_1 \sim 0.027$  эВ ( $0.072$  эВ/2.7) и соответствует энергии продоль-

ных оптических фононов. В этом случае, судя по всему, происходит растяжение молекул приповерхностного слоя за счет увеличения расстояния между ионами  $As^-$  и  $Ga^+$  в направлениях [110]Ga и [110]As, т.е. осуществляется перемещение вектора встроенного электрического поля [100]GaAs. Движение заряженных частиц – электронов и дырок (помимо ионов) – происходит преимущественно в измененном направлении [100]GaAs. Перпендикулярно к нему изменяется и положение вектора механического напряжения. Вектор плоскости скольжения, формирующейся как результат изменения вязкости, стремится занять место, параллельное направлению механического напряжения.

2. В области 55...63 ГГц при  $\frac{m_{A-Ga}}{m_{A-As}} = 2.7 \frac{m_{A-Ga0}}{m_{A-As0}}$  из выражения (2) можно найти  $q_2 \sim 0.024$  эВ ( $0.066$  эВ/2.7), что соответствует энергии продольных акустических фононов и объясняется воздействием миллиметровой (мм) волны на скорость движущихся электронов. Когда время жизни электронов совпадает с частотой электромагнитных волн вследствие резонансного эффекта, возникает разогрев поверхности преимущественно в направлении [100] GaAs, являющимся направлением встроенного электрического поля. Наибольшее растяжение наблюдается в этом же направлении. Вектор плоскости скольжения, в свою очередь, стремится занять положение, параллельное направлению механического напряжения. Вслед за ним изменяется и направление вектора встроенного электрического поля.

3. В области  $f \geq 63$  ГГц, при  $\frac{m_{A-Ga}}{m_{A-As}} = \frac{1}{2.7} \ln \frac{m_{A-Ga0}}{m_{A-As0}}$  согласно с (3) энергия активации изменения свободной энергии поверхности становится равной  $q_3 \sim 0.008$  эВ ( $0.066$  эВ/2.7<sup>2</sup>), что соответствует энергии поперечных акустических фононов. Откуда следует, что при воздействии электромагнитных волн на заряженные частицы (в этом случае дырки)



вследствие резонансного эффекта приповерхностный слой охлаждается в направлении [100]. В результате в этом направлении осуществляется сжатие приповерхностного слоя. Вектор плоскости скольжения стремится к направлению, перпендикулярному линиям напряженности электрического поля. Вслед за ним также изменяется положение вектора встроенного электрического поля.

Таким образом, энергия активации физико-механических реакций, протекающих одновременно, сопровождается взаимосвязанными изменениями направлений вектора напряженности встроенного электрического поля (решеточное поглощение) и механических напряжений (рассеяние на электронах и дырках) на поверхности. Полученные результаты, кроме того, указывают на тот факт, что в первых двух случаях поверхностный потенциал определяется величиной собственной проводимости – электронов и дырок, а в третьем случае – величиной примесной проводимости, дырок [19].

В табл. 3 приведены полученные в данной работе энергетические характеристики электрохимико-механических реакций, возникающих в приповерхностном слое GaAs под воздействием СВЧ-поля в зависимости от частоты.

### 3.5. Электронная и акустическая эмиссия

*Эмиссия электронов.* Вероятность электронной эмиссии связана, скорее всего, с появлением свободной энергии вследствие переходов растяжение–сжатие с последующим ориентационными переходами  $(100)\text{GaAs} \leftrightarrow (111)\text{GaAs}$ , сопровождаемыми изменением величины работы выхода электронов помимо изменения радиуса кривизны поверхности. Суммарная величина энергии, достигаемая за счет сложения выделяемых при этих переходах энергий, становится равной пороговой энергии фотоэмиссии  $h\nu_0 \geq 5.5$  эВ [14]. Следует отметить, что при  $f < 55$  ГГц электроны удаляются с поверхности арсенида галлия в окружающую среду, скорее всего, посредством механизма автоэлектронной эмиссии. При увеличении  $\frac{m_{\text{A-Ga}}}{m_{\text{A-As}}}$  в 2.7 раз энергия потока электронов соответствует энергии вероятности изменения колебаний решетки  $\Phi \sim +0.11$  эВ, при этом поверхность разогревается. При  $55 \text{ ГГц} < f < 63 \text{ ГГц}$  и увеличении  $\frac{m_{\text{A-Ga}}}{m_{\text{A-As}}}$  в 2.7 раз электроны удаляются с поверхности GaAs посредством термоэлектронной эмиссии, поверхность нагревается в меньшей степени. При  $f > 60$  ГГц происходит инжекция электронов с поверхности в объем полупроводника, поверхность GaAs охлаждается.

*Изменение внутренней термодинамической температуры.* Поскольку нарушенный подслоем GaAs в качестве подкладки обладает плохой тепло- и электропроводностью, в результате физико-химических процессов приповерхностный слой GaAs может как разогреваться, так и охлаждаться. Причиной могут быть физико-химические процессы, такие как:

- 1) движение заряженных частиц под воздействием мм-волн;
- 2) присоединение атомов Ga и As к решетке арсенида галлия;
- 3) превращение ионов галлия и мышьяка, поступающих на поверхность GaAs, в нейтральные атомы с выделением энергии;
- 4) электронная и акустическая эмиссия.

*Величина двойного электрического слоя.* Как следует из изложенного выше, повышение внутренней термодинамической температуры за счет движения ионов и изгиба поверхности в области  $f \leq 55$  ГГц способствуют эмиссии электронов. Электроны в виде облака удерживаются вблизи поверхности полупроводника, изменяя величину и знак двойного электрического слоя. В то же время формирование электронного облака замедляет эмиссию. В области  $55 \text{ ГГц} \leq f \leq 63 \text{ ГГц}$  наряду с эмиссией и образованием электронного облака увеличивается время жизни и длина свободного пробега электронов в приповерхностном слое GaAs за счет уменьшения их количества. В результате дрейфа электронов поверхность GaAs разогревается и осуществляется переход  $(100)\text{GaAs} \rightarrow (111)\text{GaAs}$ . Поскольку работа выхода в  $(111)\text{GaAs}$  больше  $(100)\text{GaAs}$  [14], поверхность GaAs обогащается электронами. При  $f = 63$  ГГц потенциал двойного электрического слоя на границе электронное облако–полупроводник стремится к нулю. В результате при  $f \geq 63$  ГГц осуществляется обратный переход  $(111)\text{GaAs} \rightarrow (100)\text{GaAs}$ .

### 3.6. Фононный спектр

Результатом возмущения электрического потенциала на границе с окружающей средой является нарушение равновесного распределения фононов, уже существующих в кристалле при комнатной температуре. За счет перераспределения их по спектру энергий выделяется преимущественная (резонансная) частота и возникает акустическая волна. Это дает возможность предположить, что мм-волны воздействуют на движение заряженных частиц (дефектов), таких, например, как электроны в связке с положительно заряженными вакансиями  $\text{As}_v^+$  и ионами  $\text{Ga}^+$  или дырки в паре с отрицательно заряженными вакансиями  $\text{Ga}_v^-$  и ионами  $\text{As}^-$ , включая дислокации.

Вблизи поверхности GaAs как пьезоэлектрика при этом возбуждается два вида упругих колебаний. Первый – за счет наличия слоя оксида на основе  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{GaAsO}_4$  [6], имеющего вид резонансного преобразователя пластинчатого типа малой толщины из-за эффектов электрострикции и/или пьезоэлектричества. Второй – нерезонансный метод возбуждения гиперзвука как результат скачка диэлектрической проницаемости кристалла. Это приводит к появлению на его поверхности зарядов, меняющихся с частотой поля и вызывающих переменную пьезоэлектрическую деформацию, которая в виде продольной или сдвиговой упругой волны распространяется по кристаллу. Нелинейное взаимодействие этих вынужденных колебаний приводит к образованию третьей волны [21]. Вследствие взаимодействия акустических волн, возбуждаемых в резонаторных пластинках (оксида и нарушенного слоя GaAs), энергии волн могут увеличиваться (складываться) или уменьшаться (вычитаться) как следствие фонон-фононного взаимодействия, как показано ниже.

1. В области  $f \leq 55$  ГГц значение энергии соответствует

$$0.036 \text{ эВ(ТО)} - 0.008 \text{ эВ(ТА)} = 0.028 \text{ эВ(ЛО)},$$

что является результатом фонон-фононного взаимодействия.

2. При  $55 \text{ ГГц} \leq f \leq 65 \text{ ГГц}$  выполняется соотношение

$$0.032 \text{ эВ(ТО)} - 0.008 \text{ эВ(ТА)} = 0.024 \text{ эВ(ЛА)},$$

что является результатом электрон-фононного взаимодействия, в согласии с условиями синхронизма.

3. Для  $f \geq 65$  ГГц энергия результирующей волны соответствует

$$0.032 \text{ эВ(ТО)} - 0.024 \text{ эВ(ЛА)} = 0.008 \text{ эВ(ТА)},$$

что также является результатом электрон-фононного взаимодействия с участием дырок.

Сравнение с данными, представленными в таблице разрешенных колебаний в [15] для различных плоскостей, показывает, что смена выделяющихся энергий результирующих колебаний соответствует процессу смены поверхностной ориентации. Кроме того, вследствие реакций взаимодействия типа “деформация–электрическое поле” появляются акустические и электроакустические волны на комбинационных частотах [15, 21]. Смещение атомов решетки при этом приводит к воздействию волны на свободные электроны полупроводника.

Таким образом, в рассматриваемом случае воздействие мм-волн осуществляется с помощью таких механизмов как:

1) потенциал-деформационный механизм, за счет изменения ширины запрещенной зоны полупроводника и работы выхода электронов при переходе плоскости  $(100) \leftrightarrow (111)$ ,

2) пьезоэлектрический механизм как следствие воздействия акустической волны на электроны проводимости, который, как известно, является наиболее эффективным на частотах до  $10^{11}$  Гц [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимость соотношения количеств As и Ga от частоты СВЧ-поля носит ярко выраженный резонансно-релаксационный характер с частотой резонанса  $\sim 6.5 \times 10^{10}$  Гц, что соответствует частоте перескока атомов в кристаллической решетке.

Аппроксимация зависимостей изменения массы свободных галлия и мышьяка показывает, что каждая из них (и по галлию, и по мышьяку) состоит по крайней мере из трех функций. Первая – логарифмическая, вторая – является двойной логарифмической функцией от частоты, а третья – экспоненциальная. Это, в свою очередь, указывает на три реакции различной природы, протекающих одновременно. Первая соотносится с движением частиц посредством диффузии ( $\mu$  – химический потенциал) или дрейфа в электрическом поле ( $\phi$  – электрический потенциал), вторая – относится к изменению поверхностной энергии, включая химический и электрический потенциалы ( $\Delta\mu$ ,  $\Delta\phi$ ), третья – к эмиссии электронов и дырок, включающих в себя термоэлектронную и автоэлектронные эмиссии. При этом происходят изменения реологических параметров.

Таким образом, под воздействием электромагнитных волн миллиметрового диапазона малой мощности на поверхности GaAs помимо изменения состава происходит изменение концентрации электронов и дырок, а следовательно, и скорости движения заряженных частиц. Осуществляется деформация поверхности типа растяжение-сжатие с участием ориентационных переходов типа  $(100)\text{GaAs} \leftrightarrow (111)\text{GaAs}$ , деформация сдвига, изгиба и, как следствие, акустическая и/или электронная эмиссия.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0030-2019-0012.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черняев В.Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА. М.: Высш. школа, 1987.
2. Гладков С.О. Физика композитов. Термодинамические и диссипативные свойства, М.: Наука, 1999.
3. Брянцева Т.А., Любченко Д.В., Марков И.А., Тен Ю.А. // Журн. радиоэлектроники. 2019. № 6. <https://doi.org/10.30898/1684>
4. Брянцева Т.А., Любченко Д.В., Любченко В.Е. и др. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 2. С. 196.
5. Брянцева Т.А., Любченко В.Е., Любченко Д.В. и др. // РЭ. 2009. Т. 54. № 5. С. 4.
6. Брянцева Т.А., Бобылев М.А., Лебедева З.М., Любченко Д.В. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 4. С. 41.
7. Lioutchenko D.V., Briantseva T.A., Lebedeva Z.M. et al. // Defect and Diffuzion Forum. 2001. V. 194–199. P. 745.
8. Физический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 928.
9. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел. М.: Мир, 1981.
10. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982.
12. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
13. Фридкин В.М. Динамика решетки и фазовые переходы. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. С. 268.
14. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1231.
15. Арсенид галлия в микроэлектронике / Под ред. Н. Айнспрука, У. Уиссмана. М.: Мир, 1988.
16. *Laser Annealing of Semiconductors* / Ed. J.M. Poate, J.W. Mayer. New York; London: Acad. Press, 1982.
17. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов / Под ред. С.В. Вонсовского. Л.: Наука, 1972.
18. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974.
19. Кристи Р., Питти А. Строение вещества: введение в современную физику. М.: Наука, 1969.
20. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974.
21. Нелинейные акустоэлектронные устройства и их применение / Под ред. В.С. Бондаренко. М.: Радио и связь, 1985.