

Формирование гетерограницы GaAs-Ge в присутствии окисла

С. П. Супрун¹⁾, Е. В. Федосенко

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 2008 г.

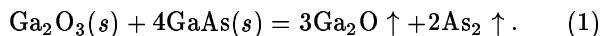
Приведены результаты исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и дифракции быстрых электронов на отражение процесса формирования гетерограницы GaAs–Ge при условии неполного удаления всех окисных фаз с поверхности подложки GaAs. Показано, что совмещение процессов окончательной десорбции окисла Ga₂O и осаждения Ge позволяет предотвратить испарение мышьяка и нарушение стехиометрии в области границы раздела.

PACS: 73.20.–г, 73.40.Lq, 81.15.Hi

Гетероструктура GaAs–Ge является, по-видимому, наиболее изученной и, по праву, считается “модельной”. Она характеризуется как сочетанием пространственной симметрии решеток, так и хорошим согласованием по длине связи на границе двух материалов. Различия, связанные с типом валентной связи в решетках этих полупроводников, подробно исследованы как теоретически, так и экспериментально. Показано, что при формировании гетерограницы на полярных гранях GaAs образуется переходный слой смешанного состава, согласующий атомный дипольный потенциал. Получено хорошее согласие расчетных данных по величине разрыва валентной зоны с измеренными значениями, хотя и наблюдается некоторый их разброс [1, 2]. Это может быть связано с тем, что при использовании в качестве подложки соединения, на свободной поверхности всегда наблюдается отклонение состава от объемной стехиометрии.

В настоящее время подробно изучен состав и морфология собственного окисла GaAs. Считается, согласно фазовой диаграмме, что при нормальных условиях термодинамически равновесным с GaAs является сочетание предельного окисла Ga₂O₃ и мышьяка [3, 4]. В связи с этим в окисле, формирующемся при химической обработке, с участием поверхности монокристалла будут наблюдаться процессы замещения в окислах мышьяка с формированием кластеров окисла Ga₂O₃ [3]. При нагреве подложки в вакууме происходит десорбция мышьяка и его окислов с образованием рыхлого слоя, имеющего нарушения сплошности, и возникновением лакун [5]. На следующем этапе очистки при наличии фрагментов свободной поверхности GaAs наблюдается реакция, приводящая к понижению валентности Ga в составе предельно-

го окисла, и десорбция компонент при температуре порядка 500 °C [6, 7] имеет вид



Таким образом, на поверхности GaAs при нагреве в условиях высокого вакуума наблюдается сложная цепочка химических реакций, приводящая к удалению собственных окислов материала и потере части стехиометрического мышьяка. Показано, что рассматриваемая система весьма чувствительна к способу приготовления окисла и его начальной толщине [8]. Из-за низкого давления паров Ga₂O₃ время (или необходимая температура) окончания второго этапа очистки поверхности, сопровождающегося понижением валентности Ga, определяется исходной толщиной окисла. Отрицательной особенностью полного удаления окислов GaAs путем термического нагрева в вакууме, безусловно, является огрубление поверхности и обогащение поверхности галлием. При последующем осаждении материала это приводит к образованию различного рода дефектов в области границы раздела, появлению “хвоста” фоновой примеси, тянущейся в растущий слой [9]. Поэтому общепринятым является выращивание буферного слоя GaAs на подложке с целью восстановления состава и рельефа поверхности. Хотя даже в этом случае может наблюдаться большой разброс в электронных свойствах и электрофизических параметрах гетероперехода (ГП) GaAs–Ge, обусловленный наличием на поверхности сверхструктуры со своим отношением Ga–As.

В то же время, хорошо известны достоинства и преимущества этого ГП по сравнению с гомопереходами на основе как GaAs, так и Ge [10]. Так, например, использование лавинных фотодиодов (ЛФД) GaAs–Ge в спектральной области 1.5 мкм, представляющей значительный практический интерес, может дать существенное увеличение чувствительности по

¹⁾e-mail: suprun@thermo.isp.nsc.ru

сравнению с Ge ЛФД. А создание однофотонных приемников излучения в связи с развитием в настоящее время метода квантовой криптографии является весьма актуальной задачей.

Ранее нами был подробно исследован методом рассеянного лазерного излучения процесс десорбции собственного окисла GaAs при нагреве в вакууме [11]. Была показана возможность формирования островковой пленки Ge на подложке GaAs при неполной очистке поверхности в лакунах собственного окисла. В настоящей работе приведены результаты изучения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и дифракцией быстрых электронов на отражение (ДБЭО) процесса формирования гетерограницы GaAs-Ge в условиях неполного удаления окисла с поверхности подложки.

В качестве образцов использовались стандартные пластины полуизолирующего и n^+ -GaAs(001) диаметром 50 мм, прошедшие следующую химическую обработку: последовательное кипячение в толуоле, ацетоне и диметилформамиде по 1 мин, затем в изопропиловом спирте – 3 мин. После этого проводилось травление в концентрированной соляной кислоте при комнатной температуре в течение 2 мин с целью утонения окисла, после чего следовала окончательная промывка в деионизированной воде.

В аналитической установке исследования поверхности NANOSCAN – 50 (Франция, фирма Riber) методом РФЭС были получены спектры поверхности GaAs до и после нагрева образца при температуре 500 °C. В качестве источника использовалась Al $K\alpha$ линия с энергией 1486.6 эВ, спектры набирались с разрешением 0.6 эВ при угле наклона анализатора 70° от нормали к поверхности пластины для уменьшения эффективной глубины анализа. На рис.1 и 2 показаны спектры $3d_{5/2}$ Ga и As, расстояние между пиками, соответствующими объемным компонентам, было 21.9 эВ. В таблице приведены величины спин-орбитального расщепления, отношение компонент в

дублете, а также значения полной ширины на половине высоты функций Гаусса и Лоренца, использованных при разложении экспериментальных спектров, сдвиги по энергии относительно объемных компонент 3 $d_{5/2}$ Ga и As для поверхностных компонент и в различных соединениях.

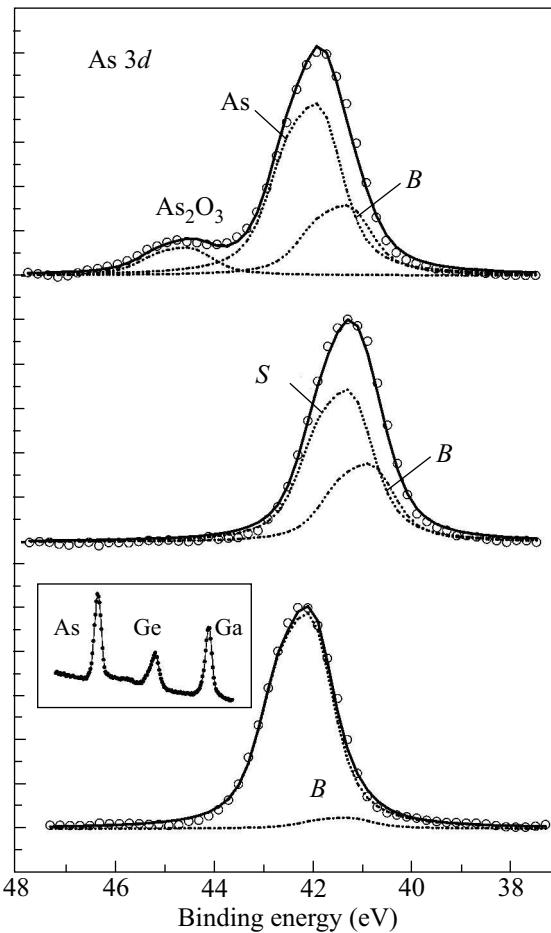


Рис.1. Спектры As 3d, полученные сразу после химической обработки образца (вверху), после нагрева образца до температуры 500 °C и после осаждения Ge (внизу), там же во вставке показан обзорный спектр. На спектрах экспериментальные данные показаны кружками, пунктирные линии соответствуют компонентам разложения, сплошная линия – сумма всех компонент. Обозначения на спектрах: B – компонента, соответствующая объемной связи As-Ga, S – поверхностная компонента, As – элементарный мышьяк

Приведенные в таблице значения спин-орбитального расщепления, отношение компонент в дублете и сдвиги по энергии поверхностных компонент были взяты из работы [12], а значения химических сдвигов – согласно данным [13]. Исходное состояние поверхности соответствует существующим представлениям о формировании собственного окисла GaAs.

	Ga 3d	As 3d
Расщепление (эВ)	0.45	0.69
Отношение	1.5	1.4
Ширина гауссиана (эВ)	0.6	0.6
Ширина лоренциана (эВ)	0.7	0.7
Поверхностная комп. S_1 (эВ)	0.34	-0.43
Поверхностная комп. S_2 (эВ)	-0.32	-
Химический сдвиг – As (эВ)	-	0.6
As ₂ O ₃	-	3.2
Ga ₂ O	0.4	-
Ga ₂ O ₃	1.5	-

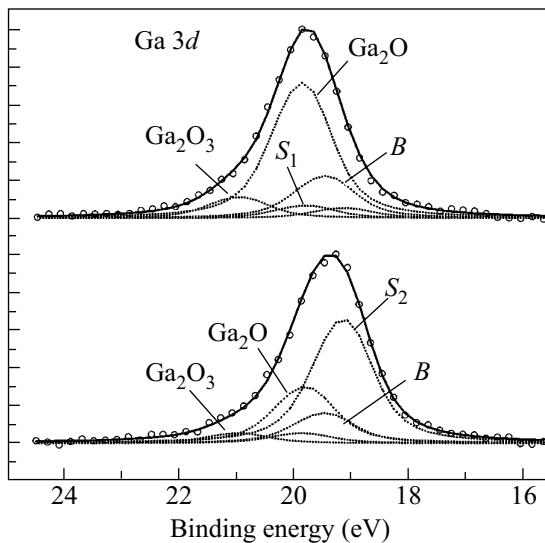


Рис.2. Спектры Ga 3d поверхности, полученные сразу после химической обработки образца (вверху), после нагрева образца до температуры 500 °C (внизу). Обозначения на спектрах соответствуют таблице и рис.1

Так, пик As 3d (рис.1, вверху) может быть представлен композицией пиков чистого мышьяка, компоненты, соответствующей объемной связи As–Ga (*B*), и сравнительно небольшого пика окисла As₂O₃. В то же время исходное состояние Ga (рис.2, вверху) характеризуется наличием окислов Ga₂O, Ga₂O₃, объемной компоненты Ga–As и слабо выраженными поверхностными компонентами *S*₁ и *S*₂ (на верхней части рис.2 эта компонента не отмечена).

При нагреве образца до температуры 500 °C происходит десорбция мышьяка и его окисла (рис.1, средняя часть). Наблюдаемый пик представляет собой сумму объемной и поверхностной компонент As–Ga. Существенные изменения наблюдаются в состоянии пика Ga 3d (рис.2, внизу). Содержание окислов Ga₂O, Ga₂O₃ уменьшается, при этом поверхностная компонента *S*₂, соответствующая низкокординированному Ga, становится доминирующей в спектре. Наличие галлия с оборванными валентными связями, находящегося, следовательно, в химически активном состоянии, должно способствовать развитию реакции согласно формуле (1). Если в это время начать осаждение германия на поверхность, то это, по нашему предположению, приведет к связыванию освобождающегося мышьяка, что предотвращает нарушение стехиометрии поверхности и обогащение ее галлием.

Аналитическая установка NANOSCAN–50 была оборудована ростовой камерой, состыкованной с ней, что позволяло получать требуемую структуру и пе-

редавать образец в камеру анализа без контакта с атмосферой. Методика исследования *in situ* была аналогична применявшейся при изучении низкотемпературной перекристаллизации Ge на ZnSe [14]. На подложку, имевшую состав поверхности, приведенный на рис.1 и 2 после прогрева, был осажден слой Ge. Затем образец был передан в аналитическую камеру, нагрет до температуры 500 °C и снят спектр поверхности, приведенный во вставке к рис.1 (внизу). В химическом состоянии мышьяка произошли значительные изменения: пик As 3d сдвинулся по энергии на 0.8 эВ относительно объемной компоненты *B* и представляет собой практически одно чистое состояние. Наблюдаемый сдвиг пика в сторону увеличения энергии связи аналогичен тому, что приведен в работах [15, 16] при осаждении Ge на атомарно чистую поверхность GaAs при обогащении мышьяком, поэтому состояние мышьяка в данном случае указывает на химическую связь именно с ним.

Часть экспериментов по получению ГП GaAs–Ge была проведена в установке молекулярно-лучевой эпитаксии, оборудованной манипулятором с термопарой для контроля температуры непосредственно на поверхности подложки и электронной пушкой для регистрации ДБЭО. После нагрева образца GaAs(001) до 500 °C и при осаждении Ge со скоростью менее 0.5 нм·мин⁻¹ методом ДБЭО наблюдалось формирование атомарно-гладкого эпитаксиального слоя со сверхструктурой 2 × 2 одновременно с уходом оставшихся окислов галлия (рис.3). Необходимо отметить, что формирование GeO и его возгонка в данном случае не имеют места из-за низкой температуры подложки, в отличие от аналогичной реакции,



протекающей на поверхности подложки, покрытой окислом, при осаждении на нее кремния при $T \approx 850$ °C. Интересной особенностью процесса роста в этих условиях является то, что формирование сверхструктуры 2 × 2 происходит постепенно и оканчивается при достижении слоем толщины в несколько нанометров. Это может быть обусловлено тем, что рост начинается в лакунах окисла, и картина как бы “проявляется” сквозь диффузный фон. В отличие от этого, на полностью очищенной поверхности GaAs сверхструктура появляется при осаждении 2 монослоев германия.

Для данного режима эпитаксии критичным являются два момента: во-первых, химическая подготовка образца, при которой формируется тонкий собственный окисел арсенида галлия, и, во-вторых, скорость осаждения германия на этапе формирования

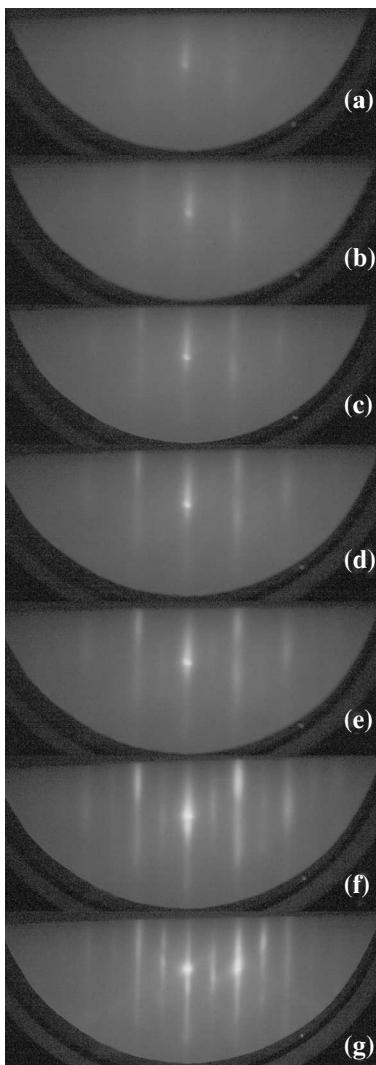


Рис.3. Последовательное изменение наблюдаемой дифракционной картины при осаждении Ge на GaAs(001) при температуре 500 °С. Сверху – вниз: в азимуте [110] исходная поверхность перед осаждением (a), после осаждения Ge – 0.4 нм (b), Ge – 1.2 нм (c), Ge – 1.5 нм (d), Ge – 2.0 нм (e), Ge – 2.5 нм (f), Ge – 10.5 нм (g)

гетерограницы. Невыполнение требуемых условий приводит к образованию поликристаллического слоя Ge.

Таким образом, в данной работе показано, что формирование гетерограницы GaAs – Ge на подложке материала, представляющего собой соединение со сложным составом собственного окисла, может быть

проведено до полного удаления всех окисных фаз с поверхности. Совмещение процессов окончательной десорбции окисла и осаждения Ge позволяет предотвратить испарение мышьяка и нарушение стехиометрии в области границы раздела. Измеренные холловские параметры слоев и ВАХ структур демонстрируют хорошее качество полученных ГП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 08-02-01379-а, авторы благодарят И.Г. Неизвестного за интерес, проявленный к работе, В.Н. Шумского за сделанные замечания, а также А.И. Антоненко за помощь при проведении эксперимента.

1. Alfonso Franciosi and Chris G. Van de Walle, Surf. Sci. Reports **25**, (1996).
2. Edward T. Yu, James O. McCaldin, and Thomas C. McCaldin, Solid St. Phys. **46**, (1992).
3. H. A. Торхов, ФТП **37**, 1205 (2003).
4. C. D. Thurmond, G. P. Schwartz, G. W. Kammlott, and B. Schwartz, Sol. St. Sci. Technol. **127**, 8146 (1993).
5. T. Van Buuren, M. K. Weilmeier, I. Athwal et al., Appl. Phys. Lett. **59**, 464 (1991).
6. R. Carli and C. L. Bianchi, Appl. Sur. Sci. **74**, 99 (1994).
7. N. Isomura, S. Tsukamoto, K. Iizuka, and Y. Arakawa, J. Crys. Growth, **301-302**, 26 (2007).
8. Masamichi Yamada and Yuichi Ide, Surf. Sci. **339**, L914 (1995).
9. Masafumi Kawanaka and Junichi Sone, J. Electronic Materials **19**, 575 (1990).
10. Техника оптической связи. Фотоприемники, под редакцией У. Тсанга, М.: Мир, 1988.
11. S. P. Suprun, M. A. Torlin, E. V. Fedosenko et al., ISDRS-97, Sharlottesville, USA, Proceedings, 1997, p. 119.
12. G. Le Lay, D. Mao, A. Kahn et al., Phys. Rev. B, **43**, 14301 (1991).
13. H. Holloway and G. E. McGuire, Handbook of Compound Semiconductors, William Andrew Inc., 1995, p. 625.
14. С. П. Супрун, Е.Ф. ФТП **41**, 609 (2007).
15. F. Stucki, G. J. Lapeyre, R. S. Bauer et al., J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 865 (1983).
16. S. A. Chambers and T. J. Irwin, Phys. Rev. B **38**, 7484 (1988).