

06

Начальная стадия формирования гетероструктур селенид галлия–арсенид галлия, полученных при гетеровалентном замещении мышьяка селеном

© В.Ф. Антюшин, А.В. Буданов, Е.А. Татохин, Я.А. Болдырева

Воронежская государственная технологическая академия

Поступило в Редакцию 13 ноября 2001 г.

Методами сканирующей туннельной микроскопии, электронной и оптической микроскопии, электронографии исследовалась начальная стадия процесса получения гетероструктур селенид галлия–арсенид галлия при гетеровалентном замещении мышьяка селеном в твердой фазе.

В работе [1] для создания изолирующих покрытий на поверхности арсенида галлия предложен метод гетеровалентного замещения мышьяка селеном с образованием монокристаллического селенида галлия. Эффективность электрической пассивации и электрофизическое совершенство границы раздела во многом определяются пространственными масштабами переходного слоя и микронеоднородности границы в гетероструктуре $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-GaAs}$. Для определения этих параметров в данной работе исследовалась начальная стадия формирования пленок селенида галлия, так как именно она определяет структуру гетерограницы.

Гетероструктуры $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-GaAs}$ формировались на поверхности арсенида галлия ориентации $\langle 100 \rangle$ при термическом отжиге подложек в парах селена в квазизамкнутом объеме с горячими стенками [2,3] при температурах подложки (T_l) из интервала (600 ÷ 750) К и давлении паров селена $\cong 2$ Па.

Для реакции гетеровалентного замещения необходимо наличие вакансий мышьяка на поверхности арсенида галлия или вблизи нее. Вакансии образуются за счет выхода мышьяка с поверхности кристалла в вакуум при нагревании подложки. В вакансии мышьяка хемосорбируется селен с последующим образованием устойчивых связей с галлием. Реакция гетеровалентного замещения в твердой фазе может быть

описана уравнением:



При образовании одной структурной единицы Ga_2Se_3 образуется один свободный атом галлия, который диффундирует по стехиометрическим вакансиям селенида галлия на поверхность и взаимодействует с селеном. В селениде галлия треть узлов катионной подрешетки являются вакантными [4], поэтому механизм диффузии атомов по катионным стехиометрическим вакансиям наиболее вероятен. Из этого следует, что пленка селенида галлия растет одновременно в двух противоположных направлениях, причем на единицу толщины слоя, формируемого в глубину подложки, приходится 1/2 единицы толщины пленки, формируемой на внешней поверхности. Концентрация селена в зоне реакции регулируется давлением его паров у поверхности

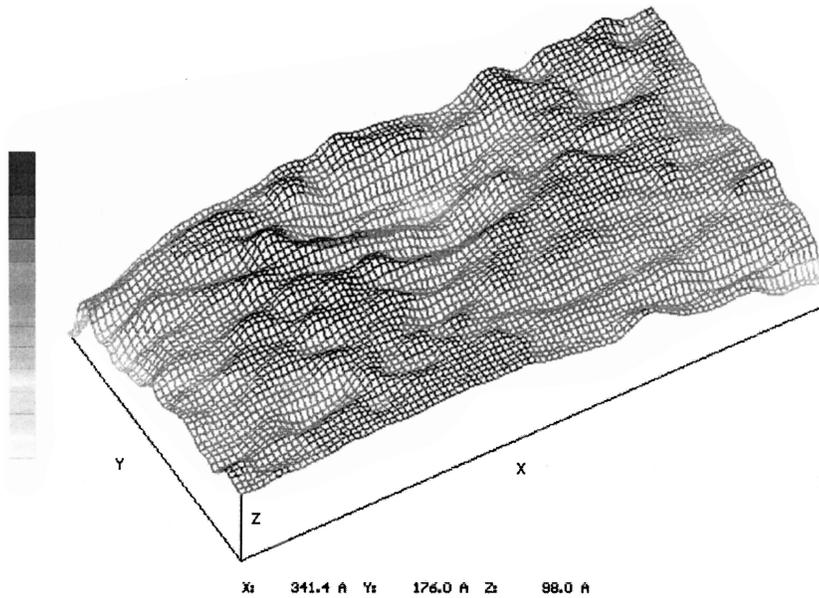


Рис. 1. Микроизображение поверхности арсенида галлия, обработанной в парах селена ($T_l = 600 \text{ K}$, $p = 2 \text{ Pa}$, $t = 300 \text{ s}$), полученное в сканирующем микроскопе.

Технологические режимы подготовки образца	$D \cdot 10^{-27}, \text{ м}^4$
Исходная подложка GaAs	8
$T_i = 600 \text{ К}, t = 300 \text{ с}$	20
$T_i = 600 \text{ К}, t = 600 \text{ с}$	10
$T_i = 700 \text{ К}, t = 300 \text{ с}$	10
$T_i = 700 \text{ К}, t = 600 \text{ с}$	8

подложки. Образование вакансий мышьяка наиболее вероятно на микро-неоднородностях поверхности подложки, так как в этих местах имеется наибольшее число напряженных связей между галлием и мышьяком.

На микроизображениях поверхностей гетероструктур селенид галлия-арсенид галлия, сформированных при $T_i = 600 \text{ К}$ за время $t = 300 \text{ с}$, полученных с помощью сканирующего туннельного микроскопа, видно, что образование селенида галлия начинается на вершинах микрорельефа подложки (рис. 1). Размеры микро-неоднородности растущего слоя лежат в интервале $(10.0 \div 15.0) \text{ нм}$.

Из электронограмм исследованных структур, сформированных при $T_i = 700 \text{ К}$ за время $t = 600 \text{ с}$, следует, что пленка формируется в направлении $\langle 110 \rangle$. Анализ микроизображений этих структур показал, что на поверхности возникают эллипсоидальные зародыши селенида галлия, размеры которых лежат в интервале $(45 \div 60) \text{ нм}$.

Оптический спектр отражения в диапазоне длин волн λ от 650 до 500 нм для гетероструктур, полученных в разных технологических режимах, имеет рэлеевский характер. Зависимости энергетического коэффициента отражения от длины волны описываются соотношением $R = D \cdot 1/\lambda^4 + G$ (D — коэффициент рэлеевского рассеяния, G — зеркальная составляющая коэффициента отражения). По величине наклона зависимостей R от $1/\lambda^4$ были вычислены величины D) (см. таблицу).

Из таблицы видно, что обработка GaAs в парах селена на начальной стадии приводит к увеличению коэффициента D (по сравнению с исходной поверхностью GaAs), что указывает на возрастание поверхностной концентрации рассеивающих центров, а при увеличении температуры подложки и времени обработки поверхности GaAs в парах селена происходит ослабление рэлеевского рассеяния. Это объясняется коалесценцией зародышей по мере их роста.

По данным об энтальпиях образования селенида и арсенида галлия, имеющихся в работе [5], видно, что исследуемая реакция является

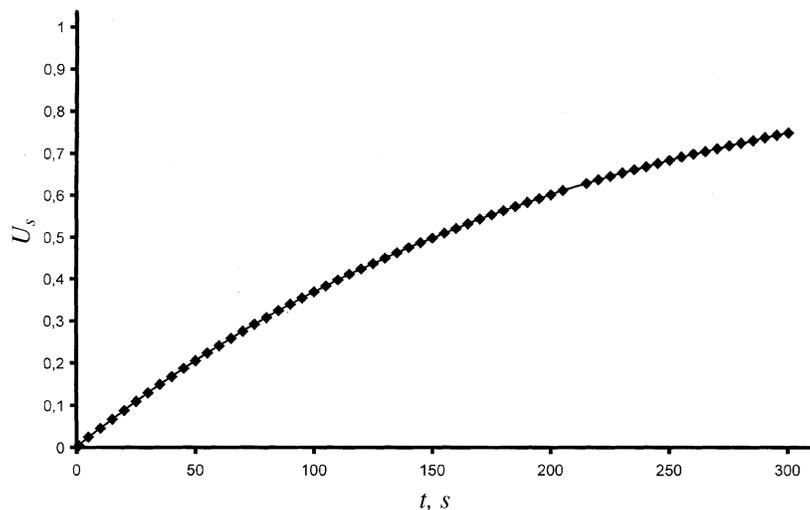


Рис. 2. Зависимость доли поверхности подложки, покрытой селенидом галлия, от времени обработки ($T_l = 700$ К, $p \cong 2$ Па).

экзотермической. Если предположить, что зона реакции имеет размеры: площадь 1 cm^2 , глубину 1 nm , то теплота, выделяемая в ходе реакции гетеровалентного замещения $Q = 9.279 \cdot 10^{-4} \text{ J}$. На основании данных о теплоемкости ($c = 22.961 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$), плотности ($\rho = 5.317 \cdot 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$) и коэффициенте теплопроводности ($\chi = 155.03 \text{ J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$) GaAs [5] можно оценить длину L , на которую распространяется температура за время t :

$$L = \sqrt{\frac{\chi}{c\rho}} t. \quad (2)$$

Оценки показывают, что за время $t = 1 \text{ s}$ подложка может прогреться на глубину $L \cong 0.014 \text{ m}$. Толщина подложки в экспериментах $L \cong 250 \mu\text{m}$, из соотношения (2) можно оценить время прогрева подложки, оно составляет значение $t \cong 3.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Таким образом, выделяемая энергия отводится из зоны реакции и оказывается недостаточной для генерации дополнительных вакансий мышьяка в приповерхностной области арсенида галлия, поэтому ясно, что реакция гетеровалентного

замещения протекает за счет тепла, подводимого к подложке извне, и не носит характера реакции горения.

В простейшем случае, в предположении изотермического процесса, начальные стадии гетеровалентного замещения можно описать с помощью дифференциального уравнения:

$$\frac{dU_s}{dt} = \alpha_s p (1 - U_s), \quad (3)$$

с решением

$$U_s = 1 - \exp\left(-\int_0^t \alpha_s p dt\right), \quad (4)$$

где U_s — часть поверхности, покрытой Ga_2Se_3 ($(1 - U_s)$ — часть непокрытой поверхности), α_s — феноменологическая константа реакции, p — давление паров селена у поверхности подложки.

Зависимость $U_s(t)$ (рис. 2) показывает, что при давлении паров селена $p = 2 \text{ Pa}$ и $\alpha_s = 0.0023$ происходит 70%-ное зарастание поверхности GaAs слоем селенида галлия за время $t = 300 \text{ s}$, что соответствует результатам, полученным из микроизображений.

Таким образом, рост пленки селенида галлия на поверхности арсенида галлия протекает через стадию зародышеобразования, а масштаб микронеоднородности поверхности и переходного слоя составляет $(10.0 \div 15.0) \text{ nm}$.

Список литературы

- [1] Сысоев Б.И., Антюшин В.Ф., Стрыгин В.Д., Моргунов В.Н. // ЖТФ. 1986. Т. 56. В. 5. С. 913–915.
- [2] Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старос Ф.Г., Филаретов Г.А. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. М.: Сов. радио, 1975. 160 с.
- [3] Сысоев Б.И., Стрыгин В.Д., Чурсина Е.И. и др. // Неорг. материалы. 1991. Т. 27. № 8. С. 1583–1585.
- [4] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968. 222 с.
- [5] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. Коллектив авторов. М.: Наука, 1979. С. 60–70.