

06

Пассивация поверхности арсенида галлия халькогенидом галлия

© Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, С.В. Кузубов, И.Н. Арсентьев,
И.С. Тарасов, А.А. Стародубцев, А.Б. Сысоев

ГОУ ВПО Воронежская государственная технологическая академия
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: phys@vgta.vrn.ru

Поступило в Редакцию 24 октября 2007 г.

Изучаются защитные свойства тонких пленок селенида галлия на GaAs, сформированных методом гетеровалентного замещения (ГВЗ). Методами просвечивающей (Hitachi H-800) и растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-638 OLV) установлено, что обработка в парах селена усиливает ориентирующее действие подложки GaAs на последующее осаждение пленок этого же соединения по сравнению с подложками, покрытыми естественным оксидом. Показано, что обработка подложки GaAs в парах селена и последующее удаление образованного слоя Ga_2Se_3 повышает степень атомной гладкости поверхности подложки.

PACS: 81.65.-b, 68.35.-p, 68.35.Bs.

Одна из проблем, возникающая при формировании полупроводниковых гетеро- и наноструктур, связана с присутствием на поверхности полупроводниковых кристаллов естественного оксида. Его состав в случае, например, GaAs меняется от смешанного, состоящего из оксидов As_2O_3 , As_4O_6 , As_2O_5 , Ga_2O_3 сразу после химико-динамического полирования (ХДП), до Ga_2O_3 и элементарного мышьяка с течением времени [1]. Известно, что в процессе оксидообразования происходят изменения в структуре приповерхностной области арсенида галлия, приводящие к перестройке дефектов и соответственно к изменению плотности электронных состояний [2]. Для пассивации поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ используется халькогенная обработка [3]. В работах [4,5] установлено, что обработка GaAs в парах селена снижает плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС). В данной работе изучаются пассивирующие свойства халькогенной обработки не с

точки зрения снижения плотности ПЭС, а с целью защиты поверхности от внешних воздействий, оксидообразования и ее ювенилизации.

Использовались подложки из арсенида галлия электронного типа проводимости марки АГЧЦ (100), АГЧП (100) толщиной $(400 \pm 50) \mu\text{m}$. Подложки GaAs подготавливали ХДП в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$, затем в растворе $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ снимался остаточный окисел. Обработка поверхности арсенида галлия в парах селена проводилась в камере квазизамкнутого объема (КЗО) по методике, описанной в работе [5].

Анализ термодинамических процессов, протекающих при обработке поверхности GaAs с естественным оксидом в парах селена в вакууме, свидетельствует о том, что реакция селена со всеми типами оксидов, существующих на поверхности GaAs, энергетически не выгодна, в сравнении с реакцией ГВЗ мышьяка на селен в решетке GaAs. Этот факт, а также результаты электронно-микроскопических исследований, представленных в [4,5], свидетельствуют об образовании псевдоморфной к GaAs пленки Ga_2Se_3 с толщиной $\sim 3-5 \text{ nm}$ (при технологических параметрах процесса ГВЗ, выбранных в работе [5]) в результате протекания реакции ГВЗ непосредственно с поверхностью арсенида галлия.

Соединения $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ характеризуются большой плотностью стехиометрических вакансий (СВ) в катионной подрешетке. Согласно модели, рассмотренной в работах [6,7], примесь, попадающая в эти СВ, оказывается в нейтральном состоянии и не проявляет электрической активности. В объеме таких полупроводников отсутствуют оборванные связи, поскольку они в соответствии с моделью [6,7] замыкаются в СВ. По-видимому, подобное замыкание связей происходит и в СВ, выходящих на поверхность полупроводника $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$. Это должно снижать хемосорбционную активность полупроводников $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ в отношении реакции с молекулами воздуха.

С целью проверки этого предположения проведены эксперименты по напылению пленок арсенида галлия на исходную, сразу после ХДП, и на обработанную в парах селена поверхность арсенида галлия. Напыление арсенида галлия проводилось в камере КЗО из независимых источников As и Ga по методике, описанной в работе [8]. Исследование сформированных таким образом гетероструктур GaAs(100)–GaAs и GaAs(100)– Ga_2Se_3 –GaAs проводилось методами просвечивающей (Hitachi H-800) и растровой электронной микроскопии (JEOL JSM —

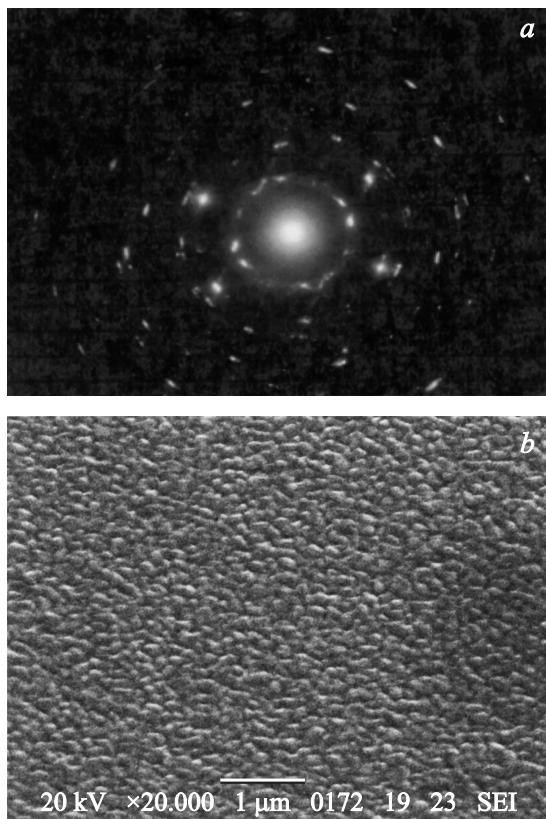


Рис. 1. Микродифракционное (*a*) и РЭМ (*b*) изображение приповерхностной области пленки арсенида галлия, напыленной на подложку из GaAs без обработки в парах селена.

638 OLV). Состав пленок GaAs контролировался методом PCMA на том же приборе и анализом дифракционных изображений. Утонение образцов для дифракционных исследований в просвечивающем электронном микроскопе проводилось с обратной стороны образца в два этапа. Сначала методом абразивной шлифовки делалось углубление сферической формы, затем проводилось ионное распыление в вакууме ($6 \cdot 10^{-4}$ Pa). Анализ электронограмм структур GaAs/GaAs(100) (рис. 1, *a*) показал, что пленка GaAs имеет структуру мозаичного монокристалла с

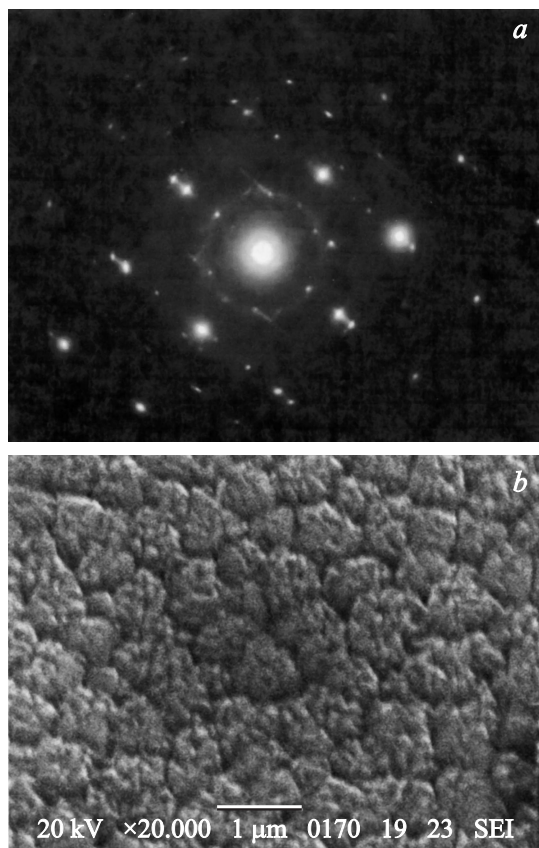


Рис. 2. Микродифракционное (*a*) и РЭМ (*b*) изображение приповерхностной области пленки арсенида галлия, напыленной на подложку из GaAs, обработанной в парах селена.

азимутально-разориентированными мелкими блоками (рис. 1, *b*). Из электронограмм, полученных от структур GaAs/Ga₂Se₃/GaAs (100) (рис. 2, *a*), видно, что пленка GaAs имеет монокристаллическую структуру, ориентированную в направлении $\langle 100 \rangle$, со строго азимутальной ориентацией относительно подложки. При этом на соответствующих изображениях РЭМ наблюдаются крупные блоки (рис. 2, *b*). Это, по нашему мнению, связано с тем, что в процессе ГВЗ пленка Ga₂Se₃

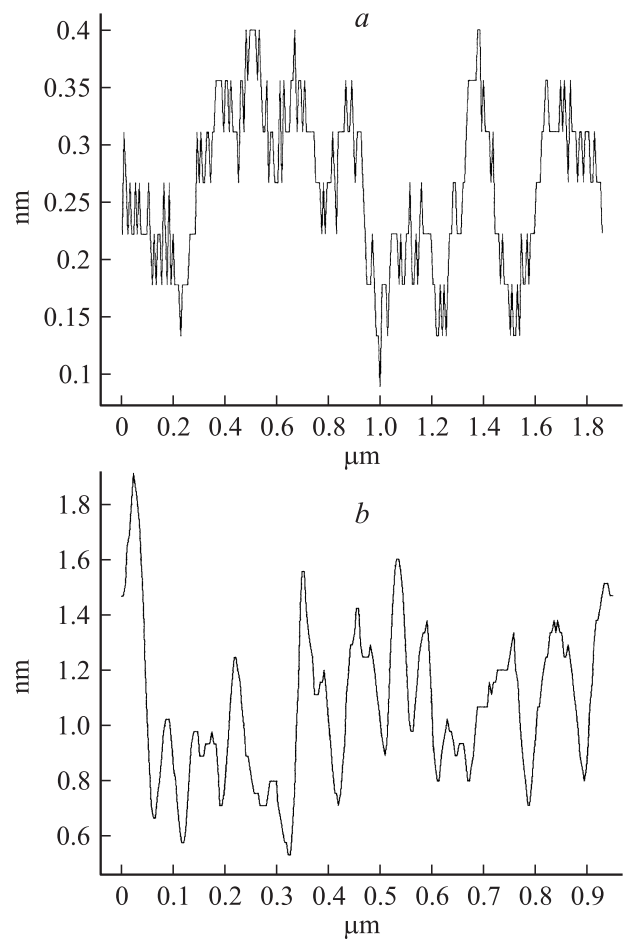


Рис. 3. Сечения поверхности арсенида галлия после обработки в парах селена с последующим травлением слоя Ga_2Se_3 в растворе $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 10 : 1$ (a) и после ХДП в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 1$ (b).

образуется под слоем естественного оксида GaAs, который слабо связан с Ga_2Se_3 и в дальнейшем десорбируется. Тонкая пленка селенида галлия препятствует образованию разупорядоченных оксидов как на подложке, так и на собственной поверхности из адсорбированного из воздуха

кислорода и тем самым сохраняет ориентирующее действие подложки GaAs на рост пленки GaAs в направлении $\langle 100 \rangle$.

Из исследования в АСМ-микроскопе (Solver Pro) поверхности GaAs после удаления слоя Ga₂Se₃ в растворе H₂O : HCl = 10 : 1, не затрагивающем GaAs, было обнаружено, что рельеф поверхности подложки значительно ровнее по сравнению с рельефом, наблюдаемым сразу после ХДП (рис. 3, *a, b* соответственно). Данный эффект является следствием особенности механизма роста пленки Ga₂Se₃ (110) на поверхности GaAs: сверхстехиометричные для Ga₂Se₃ атомы галлия, высвободившегося после протекания реакции ГВЗ, оказываются на поверхности образца, где „стекаются“ в „ямки“, образовавшиеся после ХДП арсенида галлия, и участвуют в образовании Ga₂Se₃, непосредственно реагируя с селеном. Слой селенида галлия, образовавшийся в результате реакции ГВЗ, растет в глубь подложки GaAs, в то время как в результате реакции высвободившегося галлия с селеном — наружу.

Таким образом, установлено:

— обработка в парах селена усиливает ориентирующее действие подложки GaAs на последующее осаждение пленок этого же соединения по сравнению с подложками, покрытыми естественным оксидом;

— обработка подложки GaAs в парах селена и последующее удаление образованного слоя Ga₂Se₃ повышают степень атомной гладкости поверхности подложки.

Список литературы

- [1] Торхов Н.А. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 10. С. 1205–1213.
- [2] Hwang J.S., Chang C.C., Chen M.F., Chen C.C. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2003. V. 1. № 1. P. 348–353.
- [3] Бессолов В.Н., Лебедев М.В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281–1299.
- [4] Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Стрыгин В.Д. // ФТП. 1993. Т. 27. № 1. С. 131–135.
- [5] Сысоев Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И. и др. // ФТП. 1995. Т. 29. № 1. С. 24–32.
- [6] Палатник Л.С., Кошкин В.М., Белова Е.К., Рогачёва Е.И. // Соединения переменного состава. Химия. 1969. С. 434–455.
- [7] Кошкин В.М. // Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава. Ужгород, 1970. С. 26–35.
- [8] Безрядин Н.Н., Самойлов А.М., Прокопова Т.В., Сизов С.В. // Вестник ВГТУ: Материаловедение. 2002. Т. 1. В. 11. С. 47–51.