

06; 11; 12

© 1992

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТИ
ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК *GaAs* (100)
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОРЕЖИМНОЙ ОБРАБОТКИ

А.А. Аристархова, С.С. Волков,
М.Ю. Тимашев, В.П. Цыганов

Изучению влияния термообработки на структуру и состав поверхности *GaAs* посвящено большое число работ. В частности, методами электронной оже-спектроскопии [1], рентгено-электронной спектроскопии [2] показано, что при нагреве до T 650–670 °C в вакууме $P \leq 10^{-6}$ Па поверхность *GaAs* очищается от окислов и углеводородных загрязнений. В работе [3] приведены термодинамические расчеты возможных химических реакций на поверхности *GaAs* с пленкой естественного окисла при нагреве в вакууме. Показано, что в зависимости от температурно-временного режима обработки образца состав поверхности (соотношение *Ga* и *As*) после прогрева может сильно меняться, и подбор оптимального режима является довольно сложной задачей. В отмеченной работе для расчетов использовались значения термодинамических потенциалов, характерные для элементов в объеме твердого тела. Такой подход вряд ли можно считать корректным, так как особые условия, в которых находятся атомы поверхности по сравнению с объемом заставляют рассматривать поверхность как отдельную фазу со своими термодинамическими параметрами, принципиально отличающимися от объемных [4]. Подтверждением различия термодинамических параметров поверхности и объема является наличие массообмена между поверхностью и объемом, отмеченного в работе [5].

Целью данной работы было изучение закономерностей изменения состава поверхности *GaAs* (100) в зависимости от режимов температурно-временной обработки в вакууме.

А п п а р а т у р а. Анализ элементного состава поверхности осуществлялся с помощью метода спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий (СОРИНЭ), имеющего глубину анализа 1 монослой [6]. Исследования проводились на экспериментальной установке ионного рассеяния с рабочим давлением $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ Па [7]. Для зондирования поверхности использовались ионы Ne^+ с энергией 2 кэВ. С целью уменьшения влияния ионной бомбардировки на результаты исследований, плотность тока первичного пучка составляла не более $5 \cdot 10^{-8}$ А/см², при этом общая доза облучения поверхности за время анализа не превышала $\sim 10^{14}$ ион/см². Образцы представляли собой подложки *GaAs* (100) с выращенным методом жидкофазной эпитаксии слоем толщиной 10–20 мкм и легированные *Ge* с концентрацией $(2-5) \cdot 10^{18}$ ат/см³. Оценка стехиометрии поверхности *GaAs* производилась при помощи параметра

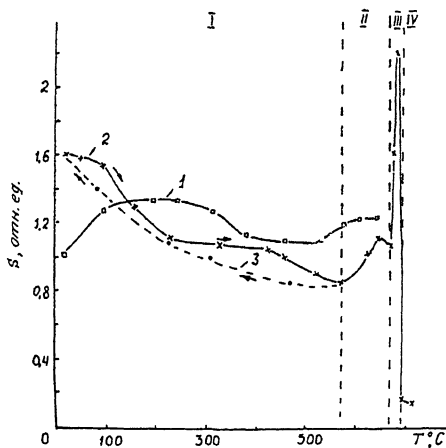


Рис. 1. Температурные зависимости состава окисленной (1) и чистой (2) поверхностей $GaAs$ (100), кривая 3 - изменение состава при остывании.

$S = I_{As} / I_{Ga}$, где I_{As} - интенсивность пика рассеянных ионов от атомов As ; I_{Ga} - интенсивность пика рассеянных ионов от атомов Ga . Для поверхности, содержащей 50% As и 50% Ga при энергии ионов Ne^+ , равной 2 кэВ, параметр S с учетом 2-х изотопов Ga равен 1.45.

Результаты исследований и их обоснование. В исходном состоянии поверхность $GaAs$ (100) обогащена атомами Ga и его оксидами. Отношение интенсивностей галлия и мышьяка (пропорциональное отношению их концентраций в верхнем слое) для различных образцов составляет 1-1.2. На рис. 1 показана температурная зависимость стехиометрии поверхности $GaAs$ (100) с пленкой естественного оксида в диапазоне температур 20-650 °C. Изменения стехиометрии исходной поверхности $GaAs$ (100), очевидно, являются как результатом химических реакций, протекающих между материалом $GaAs$ и его естественным оксидом, так и результатом процессов диффузионного обмена между объемом и поверхностью. После удаления кислорода и других загрязнений, охлажденная до $T \approx 20$ °C поверхность имеет отношение интенсивностей мышьяка и галлия $S = 1.6-1.8$, в зависимости от образца. Таким образом, после прогрева поверхность обогащается мышьяком и соотношение $As:Ga$ в верхнем слое поверхности соответствует 55 : 45%.

Нагрев поверхности, очищенной от загрязнений, показал, что соотношение мышьяка и галлия в верхнем атомном слое изменяется в зависимости от температурного образца. При этом зависимость стехиометрии $S(T)$ можно разбить на четыре характерные области, показанные на рис. 1. Их температурные границы достаточно условны и незначительно меняются от образца к образцу.

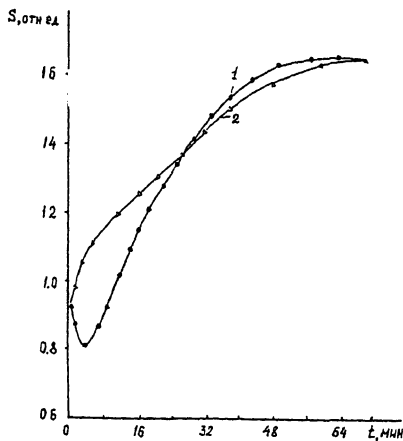


Рис. 2. Послойный анализ „перегретого“ $GaAs$ (100) после нагрева (1) и через 18 часов выдержки при $T=20^\circ C$ (2).

В условиях начального избытка мышьяка на поверхности особенности на зависимости $S(T)$ в 1 области температур (рис. 1, кривая 2), вероятнее всего, связаны со структурными перестройками в верхнем атомном слое. Структурные перестройки сопровождаются постепенным испарением мышьяка из верхнего слоя поверхности [8], образуется дефицит мышьяка ($S=0.9$, при $T \approx 570^\circ C$) и поэтому при охлаждении образца с этой температуры (рис. 1, кривая 3) структурных перестроек не наблюдается и кривая имеет плавный характер. Увеличение концентрации мышьяка на поверхности при понижении температуры связано с преобладанием диффузии атомов As из объема над испарением.

Наличие диффузии мышьяка к поверхности при комнатной температуре является характерной особенностью $GaAs$. Проведенный послойный анализ с использованием режима „электронной диафрагмы“ на участке „перегретого“ $GaAs$ ($S=0.95$) показал наличие диффузионной „волны“ As из объема кристалла, стремящейся восстановить исходный (или близкий к исходному) состав поверхности (рис. 2).

Для выяснения влияния процессов низкотемпературной диффузии на стехиометрию поверхности $GaAs$ (100) проводились эксперименты с различной температурно-временной обработкой. В частности, варьировали время выдержки образца при температуре $\sim 400^\circ C$ от 10 до 60 минут, и затем охлаждали до $T \approx 20^\circ C$. Результаты экспериментов проведены на рис. 3. Видно, что с увеличением времени выдержки растет время восстановления поверхности до исходного отношения I_{Ga}/I_{As} . При длительной выдержке образца в нагретом состоянии (60 минут, $\sim 400^\circ C$) даже после 1.5 часа после отключения нагрева процесс восстановления поверхности про-

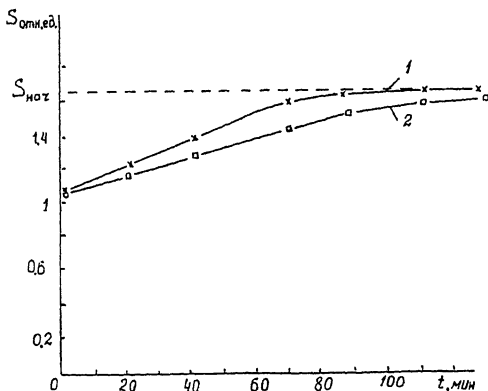


Рис. 3. Изменение состава поверхности $GaAs$ (100) ($T=20$ °C) после нагрева при $T=420$ °C в течение 30 мин (1) и 60 мин (2).

долгается и закончивается лишь через 1.5–2 ч. После многократных прогревов образца наблюдается эффект „заковки“: соотношение интенсивности пиков As и Ga при нагреве практически не изменяется до температуры 600 °C, что, по-видимому, связано с изменением параметров массообмена между поверхностью, объемом и окружающей средой (вакуумом).

Особое внимание было уделено диапазону температур от ~ 570 °C и до температуры термического разложения кристалла $GaAs$. Зависимость $S(T)$ для этого диапазона температур приведена на рис. 1, кривая 2, области II, Ш, 1У. Следует отметить, что для всех образцов при температурных свыше ~ 570 °C наблюдается рост отношения I_{As}/I_{Ga} . Обогащение поверхности мышьяком во II

области, очевидно, связано с изменением баланса между потоками, характеризующими обмен веществом между объемом и поверхностью с одной стороны, поверхностью и вакуумом (испарение) с другой стороны. При этом скорость диффузии атомов мышьяка из объема кристалла на поверхность будет больше скорости их сублимации в вакуум. Это согласуется с данными работы [9], где наблюдалось уменьшение потока атомов мышьяка, испаряющегося с поверхности $GaAs$ (100) при $T \approx 550$ °C. При дальнейшем повышении температуры происходит сначала резкое увеличение концентрации мышьяка на поверхности, а затем такое же резкое уменьшение его концентрации практически до нуля, вследствие термического разложения поверхности кристалла $GaAs$ (100) (рис. 1, области Ш, 1У). Узкий температурный интервал (порядка нескольких градусов), в котором происходят наблюдаемые изменения, указывают на возможность фазового перехода, предшествующего термическому разложению $GaAs$. С этой точки зрения эффект обогащения мышьяком верхнего атомного слоя поверхности непосредственно перед термическим разложением можно объяснить поверхностным плавлением по As -подрешетке. При этом, по-видимому, часть энергии уходит на раз-

упорядочение атомов мышьяка, поверхность охлаждается, и скорость испарения падает. При неизменном диффузионном потоке происходит накопление мышьяка на поверхности (Ш область на рис. 1). После того, как поверхность стала атомно-шероховатой по As , энергия испарения его резко уменьшается, а скорость испарения увеличивается, что влечет за собой уменьшение стехиометрии (1У область на рис. 1). В этом случае может не наблюдаться резкого увеличения давления в вакуумной камере, так как уменьшается только поверхностная концентрация мышьяка и количество испаряющегося As незначительно. Именно в этот момент на поверхности $GaAs$ начинает образовываться конденсат галлия в виде капель.

В ы в о д ы.

1. В окисленном состоянии поверхностный слой автоэпитаксиальных пленок $GaAs$ (100) обогащен атомами галлия, а после термической очистки в вакууме при $T \approx 660^\circ C$ поверхность обогащается мышьяком.

2. Температурная зависимость стехиометрии $S(T)$ поверхности содержит четыре характерные области:

а) немонотонное уменьшение поверхностной концентрации As в пределах от $20-550^\circ C$, обусловленное структурными перестройками во внешнем монокристаллическом слое и испарением As ;

б) увеличение поверхностной концентрации As ($550-660^\circ C$), обусловленное, по-видимому, превращением скорости диффузии из объема на поверхность над испарением;

в) аномальное обогащение поверхности мышьяком (в 1.5 раза от исходного), отражается на зависимости $S(T)$ в виде узкого пика шириной в единицы градусов, являющееся результатом поверхностного плавления по As -подрешетке;

г) обогащение поверхности галлием вследствие термического разложения кристалла.

3. При дефиците мышьяка на поверхности, даже при наличии галлиевых капель, наблюдается низкотемпературная диффузия ($T \approx 20^\circ C$) мышьяка из объема, восстанавливающая элементный состав поверхности, близкий к исходному соотношению атомов мышьяка и галлия.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Д в о р я н к и н а Г.Г., Д в о р я н к и н В.Ф., П е т р о в А.Г., В а р а п к и н Г.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 6. С. 110.
- [2] Н е м о ш к а л е н к о В.В., А л е ш и н В.Г., Г а с с а н о в Л.Г., С е м а ш к о Е.М., С е н к е в и ч А.И., П р о к о п е н к о В.И., В а р ч е н к о Н.Н. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 2. С. 88.
- [3] С м и р н о в а Р.И., К л и м и н А.И. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 9. С. 64.

- [4] Ш у п п е Г.Н., З а к у р д а е в И.В. // Процессы массопереноса и изменения структуры поверхности кристаллов, ч. 1-II: Обзоры по электронной технике: ЦНИИ „Электроника“, Сер. 7. 1983. В. 7(954). С. 124.
- [5] В о л к о в С.С., Ц ы г а н о в В.П., А р и с т а р х о в а А.А., Т и м а ш е в М.Ю., Ш у л ь г и н а Р.И., Я ц е н к о Л.Е. // Тез. докл. У1 Всес. симп. по вторичной электронной и фотоэлектронной эмиссии. Рязань, 1986. С. 150.
В о л к о в С.С., Т о л с т о г у з о в А.Б. // Обзоры по электронной технике: ЦНИИ „Электроника“. Сер. 7(1081). В. 15(820). 69 с.
- 7] А р и с т а р х о в а А.А., В о л к о в С.С., И с а е в а Т.Н., М а ш к о в а Т.М., Т и м а ш е в М.Ю. // Электронная промышленность. 1987, В. 5(163). С. 47.
- [8] D r a t h e n P., R a n k e W., J a c o b y K. // Surf. Sci., 1978. V 77, N 1. P. 2162.
- [9] В а и л и з з С.Р., К и р к Д.Л. // Phys. D, Appl. Phys. 1976. V. 9. N 1, P. 233.

Поступило в Редакцию
12 февраля 1992 г.