

Оптическая диагностика поверхности наногетероструктур в процессе выращивания

© И.П. Казаков[¶], Е.В. Глазырин, С.А. Савинов, В.И. Цехош, С.С. Шмелёв

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 8 апреля 2010 г. Принята к печати 13 апреля 2010 г.)

Показано, что все этапы выращивания гетероструктур с ультратонкими слоями GaAs и AlAs толщиной в несколько монослоев могут эффективно контролироваться по измерениям отражения и анизотропного отражения *in situ* в реальном масштабе времени. Изменение состава слоев на прямых гетерограницах GaAs/AlAs активной области резонансно-туннельного диода зарегистрировано с разрешением по толщине на уровне одного монослоя. Получены резонансно-туннельные диоды с отношением „пик-долина“ и плотностью пикового тока, равными 3.3 и $6.6 \cdot 10^4$ А/см² соответственно.

1. Введение

Оптическая диагностика активно применяется в последние годы для *in situ* исследования и контроля процессов эпитаксиального выращивания полупроводниковых гетероструктур. Метод анизотропного отражения (АО или RAS — reflection anisotropy spectroscopy), предложенный в работах [1,2], развивается особенно интенсивно в основном благодаря более высокой чувствительности к поверхности по сравнению с эллипсометрией. С точки зрения аппаратной совместимости с установками эпитаксиального выращивания метод АО также выигрывает, так как для проведения измерений в реакторе требуется только одно оптическое окно, расположенное под прямым углом зрения к поверхности подложки.

В технологии молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) метод АО становится весомым дополнением к широко используемому методу дифракции быстрых электронов (ДБЭ) благодаря следующим преимуществам:

- субмонослойной чувствительности к химическим связям,
- неразрушающему воздействию на поверхность,
- большой глубине зондирования,
- электромагнитной помехоустойчивости.

В довольно значительном объеме литературы по оптическим *in situ* исследованиям процессов эпитаксиального выращивания найдется не много работ, посвященных гетероструктурам с наноразмерными слоями. Например, в работе [3] метод спектроскопической эллипсометрии применялся для контроля процесса выращивания резонансно-туннельных диодов (РТД). В ряде работ сообщалось о наблюдении монослойных (МС, у GaAs $1 \text{ МС} = 0.283 \text{ нм}$) осциллирующий сигнала АО, аналогичных осцилляциям интенсивности рефлексов ДБЭ [4]. В работе [5] исследовались спектры АО слоев AlAs толщиной 1–40 МС. В целом методы оптического мониторинга применительно к выращиванию гетероструктур с ультратонкими слоями толщиной в несколько МС освоены недостаточно.

В настоящей работе методами оптического нормального отражения (НО) и АО исследовался процесс выращивания гетероструктур РТД на основе системы GaAs/AlAs. Прецизионный контроль в процессе формирования активной области РТД чрезвычайно важен, поскольку, например, отклонение толщины барьерного слоя AlAs на один МС приводит к изменению на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) плотности пикового тока в 2–3 раза [6].

2. Методика эксперимента

Гетероструктуры РТД (см. таблицу) с активной областью, состоящей из следующей последовательности слоев: AlAs(2.3 нм)/GaAs(4.5 нм)/AlAs(2.0 нм), выращивались на подложках GaAs (001) методом МПЭ на установке Цна-25. Скорости роста слоев GaAs и AlAs равнялись 0.19 и 0.18 нм/с, соответственно.

На оптический порт установки Цна-25, к которому в процессе выращивания рабочая поверхность подложки располагалась фронтально, был установлен спектрометр EpiRAS IR TT фирмы LayTec. С его помощью регистрировались временные зависимости сигналов НО и АО от поверхности подложки на длине волны $\lambda = 500 \text{ нм}$ в течение всего процесса выращивания гетероструктур РТД. Сигнал АО представлял собой относительную разность $\Delta r/r$ сигналов отражения $r_{[-110]}$ и $r_{[110]}$ с линейной поляризацией в двух направлениях кристаллической решетки

Конфигурация гетероструктуры РТД

№ слоя	Состав слоя	Толщина, нм	Концентрация электронов, 10^{18} см^{-3}
7	GaAs	500	1
6	GaAs	40	Нелегированный
5	AlAs	2.0	
4	GaAs	4.5	
3	AlAs	2.3	
2	GaAs	10	
1	GaAs	1000	1

Подложка GaAs (001)

[¶] E-mail: ipkazakov@yandex.ru

$[-110]$ и $[110]$ соответственно:

$$\Delta r/r = 2(r_{[-110]} - r_{[110]}) / (r_{[-110]} + r_{[110]}). \quad (1)$$

Диаметр зондирующего светового пучка на подложке был около 6 мм. Температура поверхности измерялась в области падения зондирующего светового пучка пирометром, встроенным в спектрометр EpiRAS IR TT. Структура поверхности гетероструктур контролировалась также по картинам ДБЭ.

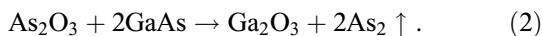
Исследования структуры образцов после выращивания проводились на атомно-силовом микроскопе Solver P47 фирмы NT-MDT. Измерения ВАХ проводились с помощью анализатора параметров полупроводников 4155C (4155C Semiconductor Parameter Analyzer) фирмы Agilent на образцах с вытравленными мезаструктурами площадью $6 \times 6 \text{ мкм}^2$ и контактными площадками.

3. Экспериментальные результаты

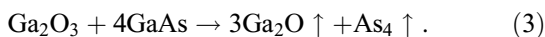
С помощью спектрометра EpiRAS IR TT исследовались все стадии процесса выращивания гетероструктур РТД: прогрев подложки в парах As_4 , выращивание буферного слоя GaAs, формирование активной области и приконтактных легированных слоев. На полученных временных зависимостях сигналов НО и АО четко проявлялись различные изменения, происходящие на поверхности GaAs во время выращивания гетероструктуры: разложение естественного окисла и его десорбция, смена типа реконструкции, формирование гетерограниц, изменение степени шероховатости. Методом ДБЭ контролировались наиболее важные этапы процесса выращивания.

3.1. Десорбция окисла

После загрузки в установку Цна-25 подложка GaAs обезгаживалась в предварительной камере с остаточным давлением $2 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ при температуре 400°C в течение 20 мин и перегружалась в ростовую камеру. Для очистки от естественного окисла подложка нагревалась в ростовой камере со скоростью $0.1^\circ\text{C}/\text{с}$ в парах As_4 . Как видно на рис. 1, временные зависимости сигналов НО и АО имеют характерные точки перегиба в температурных диапазонах $370\text{--}450$ и $520\text{--}600^\circ\text{C}$. Процесс десорбции естественного окисла с поверхности GaAs хорошо изучен [7], поэтому с достаточной долей уверенности можно трактовать наблюдаемые особенности на кривых. Известно, что в низкотемпературном диапазоне идет разложение окислов As и имеет место следующая реакция:



В высокотемпературном диапазоне происходит реакция диссоциации наиболее устойчивого оксида Ga_2O_3 :



На рис. 1 видно, что при температуре около 560°C начинается резкое уменьшение сигнала НО и увеличение

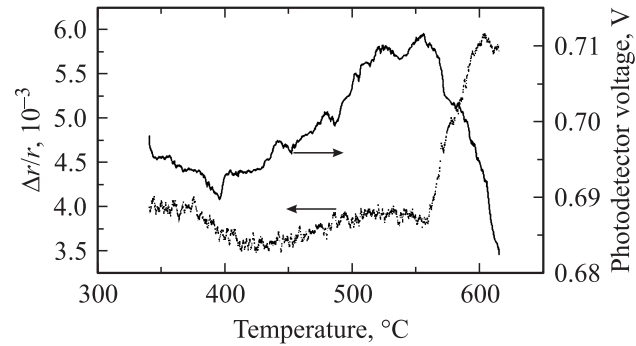


Рис. 1. Температурные зависимости сигналов отражения (сплошная линия) и анизотропия отражения (пунктирная линия) от поверхности подложки GaAs при десорбции окисла ($\lambda = 500 \text{ нм}$).

сигнала АО, что свидетельствует о возрастании шероховатости поверхности. Развитие поверхностного рельефа подложки является результатом разложения соединения GaAs и образования летучего оксида Ga_2O по реакции (3). На картинках ДБЭ в этот момент наблюдалось потемнение фона и увеличение яркости рефлексов. На кривых рис. 1 имеются и другие особенности, что является отражением более сложных химических превращений при нагреве окисленной поверхности подложки, чем упрощенно представлено уравнениями (1) и (2).

Было установлено, что температура подложки при десорбции окисла не должна превышать 580°C . Тогда ее поверхность после схода окисла остается достаточно ровной. При температурах более 620°C наблюдается значительное огрубление поверхности.

Несмотря на то что процедура десорбции естественного окисла считается рутинной, статьи, посвященные этому вопросу, не перестают появляться до сих пор. Такое внимание вызвано тем, что качество выращиваемых гетероструктур напрямую зависит от состояния исходной поверхности подложки и, в особенности, ее микрорельефа. Каждый технолог имеет свои представления относительно процедуры десорбции окисла и по своему решает вопрос о том, как при минимальном огрублении поверхности подложки надежно очистить ее от окисла. Эта задача осложнена тем, что температура десорбции зависит от толщины окисла [8] и его состава, определяемого процедурой окисления и условиями хранения подложки.

Обычно процедура десорбции окисла контролируется с помощью ДБЭ. Однако дифракционная картина от окисленной поверхности довольно размытая и поэтому малоинформативная. Дополнительный контроль поверхности по измерениям НО и АО оказывается весьма кстати, тем более что измерения интенсивности рефлексов ДБЭ осложняются смещением дифракционной картины под воздействием меняющегося магнитного поля, наведенного током нагревателя подложки.

Достаточно показательным критерием шероховатости подложки после схода окисла является длительность

процесса выглаживания поверхности при последующем выращивании буферного слоя.

3.2. Буферный слой

Поведение сигнала НО при выращивании буферного слоя зависело от состояния поверхности подложки после десорбции окисла (рис. 2). Сплошная кривая на рис. 2 соответствует подложке, на которой процесс десорбции окисла завершился при температуре 620°C. Видно, что в начальный момент происходило резкое уменьшение сигнала НО, значения которого лишь только через 5000 с возвращались к исходному уровню. Спад сигнала НО сопровождался появлением наклонных рефлексов на картинах ДБЭ, что указывало на формирование фасеток. Со временем наклонные рефлексы исчезали и формировались тяжи, которые постепенно удлинялись. Такой ход кривой НО характерен для выращивания буферного слоя на подложке с сильно шероховатой поверхностью.

Если температура десорбции окисла не превышала 580°C, падение сигнала НО в начальные моменты роста буферного слоя было гораздо слабее (рис. 2, пунктирная кривая). Сигнал НО быстро проходил минимум и уже превышал начальный уровень примерно через 400 с. Таким образом, наблюдалось эффективное сглаживание исходного рельефа поверхности подложки. На всех стадиях этого процесса на картинах ДБЭ присутствовали вытянутые тяжи, что характерно для атомарно-гладких поверхностей.

Измерения на атомно-силовом микроскопе, проведенные сразу после выращивания гетероструктуры, в случае десорбции окисла при 580°C показали атомарно-гладкую поверхность (рис. 3, *a*), на которой присутство-

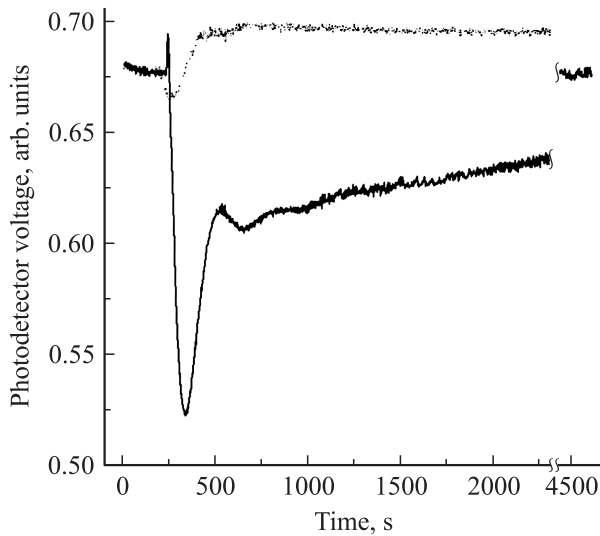


Рис. 2. Зависимость сигналов отражения ($\lambda = 500$ нм) от времени при выращивании буферных слоев GaAs после десорбции окисла при различных температурах: 620°C — сплошная линия, 580°C — пунктирная линия.

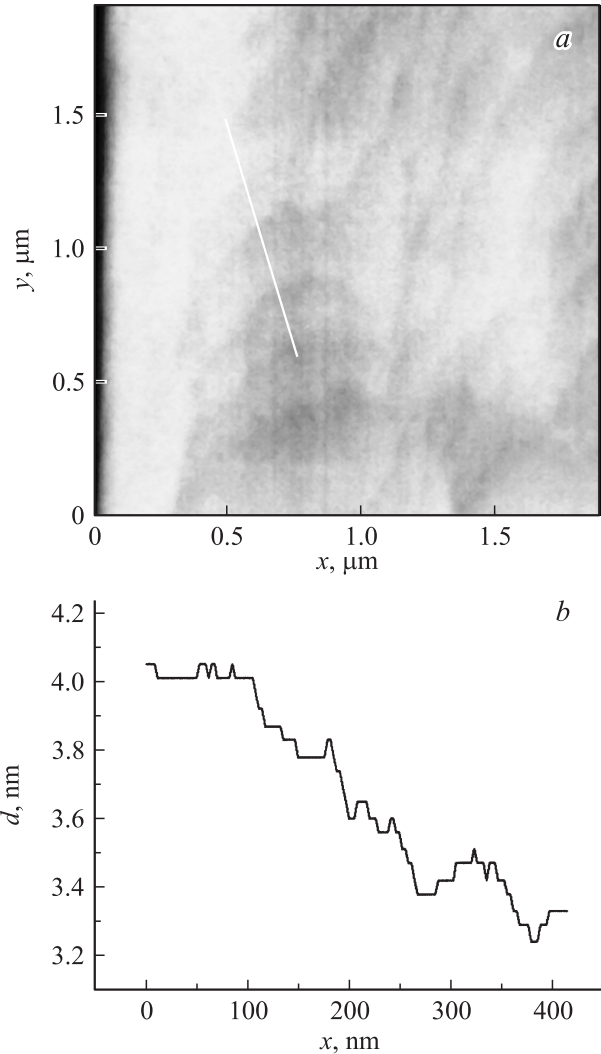


Рис. 3. *a* — изображение монослойных ростовых ступеней на поверхности гетероструктуры РТД, полученное на атомно-силовом микроскопе. Линия указывает направление сканирования при измерении профиля поверхности, показанного на рис. 3, *b*. *b* — профиль поверхности, полученный вдоль линии, изображенной на рис. 3, *a*.

вали монослойные ростовые ступени (рис. 3, *b*). Некоторая нечеткость рельефа ступеней может быть вызвана окислением поверхности, так как измерения проводились в атмосферных условиях сразу после извлечения образца из установки Цна-25.

3.3. Активная область

Рост активной области РТД (см. таблицу, слой 3–5) контролировался методом АО. На рис. 4 видно, что на кривой временной зависимости сигнала АО на гетерограницах наблюдаются скачки, которые вызваны изменением анизотропии при смене элемента третьей группы в составе слоев: Ga → Al → Ga. Гетерограницы GaAs/AlAs четко разрешаются на кривых АО, несмотря на малую толщину слоев активной области, составляю-

шую единицы МС. По наблюдением картин ДБЭ реконструкция поверхности типа 2×4 оставалась неизменной при переходах GaAs \rightarrow AlAs \rightarrow GaAs. Поскольку симметрия поверхности от слоя к слою не менялась, наиболее вероятной причиной возникновения наблюдаемых скачков сигнала АО следует считать изменение состава.

Как следует из рис. 4, скачок сигнала АО на прямых гетерограницах GaAs/AlAs происходил на толщине, равной 1–2 МС, что укладывается в представление об атомарно-гладкой поверхности раздела. Данные атомно-силовой микроскопии (рис. 3, *a, b*) также подтверждают, что поверхность слоев GaAs в процессе выращивания гетероструктуры была атомарно-гладкой.

Спад сигнала АО на обратных гетерограницах AlAs/GaAs гораздо более пологий, что не удается объяснить только увеличением их шероховатости. Необходимо учитывать два обстоятельства. Во-первых, возникает так называемая поверхностная квантовая яма GaAs, заключенная между границей раздела „поверхность–вакуум“ и барьером AlAs. Как показано в работе [9], состояния в яме модифицируются под воздействием деформации, возникающей в результате реконструкции поверхности [10], что дает вклад в анизотропию. В более тонких поверхностных ямах эта модификация проявляется сильнее, так как влияние поверхности возрастает. С увеличением толщины ямы эффект ослабевает. Такое изменение анизотропии в процессе роста слоев 4 и 6 (см. таблицу) как раз и может происходить. Во-вторых, сигнал АО во время роста слоя AlAs имеет составляющую по крайней мере от еще одной гетерограницы GaAs/AlAs, так как расстояние между слоями меньше глубины проникновения света, равной в GaAs примерно 100 нм при $\lambda = 500$ нм. Влияние этого фактора, по-видимому, не слишком велико, так как формы сигналов АО от первого и второго барьеров AlAs в целом достаточно схожи.

Следует подчеркнуть, что поверхностные квантовые ямы мало исследовались методом АО. Эксперименты в

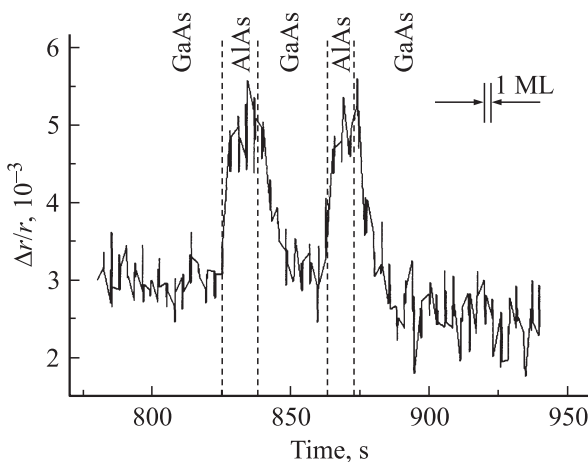


Рис. 4. Сигнал анизотропного отражения ($\lambda = 500$ нм) в процессе выращивания активной области РТД (см. таблицу, слои 3–5).

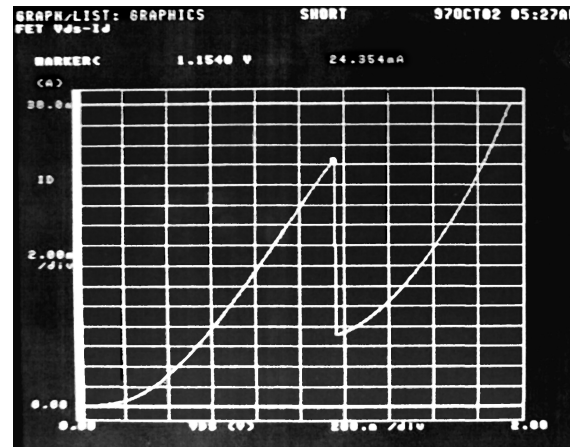


Рис. 5. ВАХ гетероструктур РТД, полученные на мезаструктурах площадью 6×6 мкм² при комнатной температуре. Отношение „пик–долина“ равно 3.3, плотность пикового тока — $6.6 \cdot 10^4$ А/см².

основном проводились в статических условиях [9], когда рост структуры остановлен, а ее температура снижена до комнатной. В единственной работе [11], которую удалось найти, исследовалось АО от поверхностной квантовой ямы AlAs/GaAs во время роста. В диапазоне энергий 2.4–2.6 эВ, что соответствует нашей длине волны $\lambda = 500$ нм, наблюдался примерно такой же затянутый спад сигнала (~ 7 МС) в процессе роста слоя ямы GaAs, как и в наших экспериментах (~ 10 МС). Понятно, что по спаду сигнала АО резкость гетерограницы AlAs/GaAs можно будет оценить только после того, как вклад указанных выше факторов удастся вычленил [5]. Таким образом, можно заключить, что используемый метод оптического мониторинга позволяет регистрировать изменение состава на прямой гетерогранице GaAs/AlAs с разрешением по толщине около 1 МС. Причины уширения области изменения сигнала АО при формировании обратной гетерограницы AlAs/GaAs в гетероструктурах типа РТД требуют дальнейшего изучения.

3.4. Вольт-амперные характеристики

Как видно из рис. 5, качество изготовленных образцов РТД было достаточно высоким, поскольку даже при комнатной температуре они обладали хорошо выраженной *N*-образной ВАХ. Значение отношения „пик–долина“ достигало значения 3.3 у лучших образцов. Плотность пикового тока, определенная по ВАХ, представленной на рис. 5, равнялась $6.6 \cdot 10^4$ А/см², что вполне достаточно для практических применений.

3.5. Заключение

В настоящей работе показано, что методы измерения НО и АО могут эффективно применяться для контроля всех стадий процесса выращивания гетероструктур РТД на основе GaAs/AlAs: десорбции окисла с подложки,

выращивания буферного слоя, формирования активной области. Изменение состава слоев на прямых гетерограницах GaAs/AlAs активной области РТД зарегистрировано с разрешением по толщине ~ 1 МС при рабочей длине волны $\lambda = 500$ нм. На основе GaAs/AlAs получены гетероструктуры РТД с соотношением „пик-долина“ и плотностью пикового тока, равными при комнатной температуре 3.3 и $6.6 \cdot 10^4$ А/см² соответственно.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 08-02-00451а, № 09-02-12438-офи_м).

Список литературы

- [1] В.Л. Берковиц. Письма ЖЭТФ, **41**, (1985).
- [2] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Phys. Rev. Lett., **54**, 1956 (1985).
- [3] F.G. Celii. J. Vac. Sci. Technol. A, **13** (3), 733 (1995).
- [4] J.P. Harbison, D.E. Aspnes, A.A. Studna, L.T. Florez, M.K. Kelly. Appl. Phys. Lett., **52** (24), 2046 (1988).
- [5] O. Hunderli, J.-T. Zettler, K. Haberland. Thin Sol. Films, **472** (1–2), 261 (2005).
- [6] T.P.E. Broekaert, W. Lee, C.G. Fonstad. Appl. Phys. Lett., **53**, 1545 (1988).
- [7] A. Guill'en-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. L'opez-L'opez, E. L'opez-Luna, I. Hern'andez-Calder'on. Thin Sol. Films, **373**, 159 (2000).
- [8] T. Van Buuren, M.K. Weilmeier, I. Athwal, K.M. Colbow, J.A. Mackenzie, T. Tiedje, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell. Appl. Phys. Lett., **59** (4), 464 (1991).
- [9] L.F. Lastras-Marti'nez, D. Ronnow, P.V. Santos, M. Cardona, K. Eberl. Phys. Rev. B, **64**, 245 303 (2001).
- [10] J.P. Silveira, F. Briones. J. Cryst. Growth, **201/202**, 113 (1999).
- [11] D.E. Aspnes, J.P. Harbison, A.A. Studna, L.T. Florez, M.K. Kelly, J. Vac. Sci. Technol. B, **6** (4), 1127 (1988).

Редактор Л.В. Беляков

Optical diagnostics of nano-heterostructures surfaces during growth

I.P. Kazakov, E.V. Glazyrin, S.A. Savinov,
V.I. Tsekhosh, S.S. Shmelev

Lebedev Physical Institute,
119991 Moscow, Russia

Abstract It is shown that all growth of heterostructures with ultrathin GaAs and AlAs lalyers of a few monolayers thick- nesses can be efficiently monitored by real-time reflection and reflection anisotropy measurements *in situ*. Layers composition change for normal GaAs/AlAs interfaces is registered with ~ 1 monolayer thickness resolution. Resonant-tunnelling diodes are grown with peak-to-valley ratio and peak current density of 3.3 and $6.6 \cdot 10^4$ А/см² respectively.