

УДК 621.793.162

М. В. Якушев, В. А. Швец, В. Г. Кеслер, Ю. Г. Сидоров

(Новосибирск)

ИЗУЧЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ZnTe
НА ПОДЛОЖКАХ GaAs(310)
МЕТОДАМИ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ И МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методами эллипсометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовалось влияние температуры предэпитаксиального отжига и температуры роста на оптические характеристики и состав пленок ZnTe, выращенных на подложках GaAs(310). Установлено, что при температурах эпитаксии выше 330 °С в растущей пленке наблюдается поглощение на длине волны 1,96 эВ. Величина поглощения зависит от температуры эпитаксии, и при температуре 370 °С коэффициент поглощения k может достигать значения 0,2. Поглощение вызвано сегрегацией Ga в растущую пленку из подложки.

Введение. Эпитаксиальному росту HgCdTe на подложках GaAs и Si в настоящее время уделяется повышенное внимание, так как такие подложки имеют неоспоримое преимущество перед подложками CdZnTe по таким параметрам, как площадь, цена и механическая прочность. Для роста на альтернативных подложках аккомодация большого решеточного несоответствия между эпитаксиальным слоем и подложкой является одной из наиболее необходимых составляющих успешного создания этих гетероструктур. Для решения проблем, связанных с рассогласованием параметров сопрягаемых решеток, в гетероструктуры вводят буферные слои ZnTe и CdTe. Структурное совершенство буферного слоя влияет на качество всей гетероструктуры. В настоящей работе изучаются особенности формирования гетероперехода ZnTe/GaAs.

1. **Эксперимент.** Выращивание гетероструктур ZnTe/GaAs(310) проводилось в многокамерной установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Обь» [1]. Камера подготовки поверхности была оборудована системой дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и молекулярным источником мышьяка. Камера выращивания слоев ZnTe была оснащена системой ДБЭ и автоматическим одноволновым эллипсометром ЛЭФ-701 ($\lambda = 632,8$ нм, $\varphi = 67,5^\circ$) [2]. Все эксперименты выполнены на "epi-ready" подложках. Предэпитаксиальная подготовка поверхности проходила в камере подготовки путем нагрева подложки в потоке мышьяка до температуры 500–600 °С с последующей выдержкой в течение 15 мин. Давление паров As оценивалось при помощи вакуумметра ВМБ-1/8-001, который определял фоновое давление в камере. Так как датчик вакуумметра находился от источника As дальше, чем держатель подложки, и был перекрыт криопанелью манипулятора подложки, можно предположить, что давление As перед поверхностью подложки на порядок выше, чем пока-

зания вакуумметра. Далее в работе будут приведены реальные показания вакуумметра. После предэпитаксиального отжига образец перемещался в камеру выращивания слоев ZnTe. Рост всех образцов происходил при одинаковых плотностях потоков цинка и теллура. Температура эпитаксии менялась от 300 до 400 °С. Толщины выращенных пленок определялись *in situ* автоматическим эллипсометром и составляли 0,4 мкм для большинства образцов. Температура поверхности образца при эпитаксии была прокалибрована при помощи высокочувствительного эллипсометрического метода контроля температуры поверхности [3].

Состав исследуемых образцов определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре с энергоанализатором MAC-2 фирмы "RIBER" (Франция). РФЭС-спектры записаны в одинаковых условиях с использованием монохроматического $MgK_{\alpha 1,2}$ -источника, мощность рентгеновской пушки 300 Вт, диаметр пучка 5 мм, разрешение энергоанализатора 0,5 эВ. В состав установки входила ионная пушка для послойного травления образцов. При профилировании спектры записывались в промежутках между циклами ионного распыления. Каждый образец размещался на отдельном держателе, так что при ионном распылении одного образца подтравливание других исключалось. Ионное распыление выполнялось пучком аргона с энергией 3 кэВ при угле падения 24° к плоскости образца, пучок диаметром 150 мкм сканировал поверхность площадью $\sim 2,3 \text{ см}^2$, ток пучка 400 нА. Скорость ионного распыления составляла $\sim 0,2 \text{ \AA/мин}$. Образцы переносились в камеру спектрометра через атмосферу.

2. Результаты и обсуждение. 2.1. Предэпитаксиальная подготовка. Для наших исследований мы использовали подложки GaAs(310). Поверхность (310) не получила широкого распространения в молекулярно-лучевой эпитаксии, и поэтому в литературе нет никаких сведений о ее свойствах. В настоящей работе впервые приведены данные о структуре поверхности (310), полученные при помощи ДБЭ. Для анализа дифракционных картин, полученных от поверхности (310), мы выбрали две системы азимутов: $[-1 \ 3 \ 5] \times [-1 \ 3 \ -2]$ – базовые азимуты, представленные в справочнике [4]; $[001] \times [-5 \ 15 \ -4]$ – азимуты, соответствующие направлениям вдоль и поперек ступеней, присутствующих на поверхности (310). Было установлено, что при термическом удалении пассивирующего окисла в азимуте $[-1 \ 3 \ 5] \times [-1 \ 3 \ -2]$ наблюдается сверхструктурный переход (1×1) в (1×2) . При этом в остальных азимутах рефлекс вытягиваются и снижается интенсивность диффузного фона. Данный сверхструктурный переход выбран нами в качестве реперной точки, свидетельствующей о получении атомарно-чистой поверхности GaAs(310).

Предэпитаксиальная обработка образцов проводилась двумя способами. Первый способ заключался в нагреве "epi-ready" подложки в вакууме до удаления пассивирующего окисла и появления сверхструктуры (1×2) . Второй способ состоял в удалении пассивирующего окисла в растворе соляной кислоты в изопропиловом спирте [5] с последующим нагревом в вакууме до появления сверхструктуры (1×2) . Второй способ по сравнению с первым позволил нам снизить температуру предэпитаксиального отжига на 70 °С.

За точки отсчета для температуры предэпитаксиального отжига были выбраны температура удаления пассивирующего окисла с "epi-ready" подложки, которую считали равной 580–600 °С, и температура разрушения поверхности GaAs, которую предполагали равной 630–650 °С. Относительные

изменения температуры предэпитаксиального отжига определялись по термопаре манипулятора подложки.

Так как в дальнейших рассмотренных стехиометрия поверхности GaAs после отжига играет важную роль, режимы предэпитаксиального отжига были проверены на подложке GaAs(100). Отжиг до температуры 600 °С при фоновом давлении As в камере $3,2 \cdot 10^{-4}$ Па приводил к появлению стабилизированной мышьяком сверхструктуры (2×4), которая при остывании на 50 °С переходила в сверхструктуру (2×3). Поэтому можно предположить, что отжиг до температуры 500–520 °С при фоновом давлении As в камере $5,6 \cdot 10^{-4}$ Па не должен приводить к появлению элементарного Ga на поверхности подложки GaAs(310).

2.2. Эпитаксия теллурида цинка. Во всех представленных экспериментах при росте исследуемых гетероструктур регистрировались изменения эллипсометрических параметров Ψ и Δ в зависимости от времени роста. Для совершенного монокристалла ZnTe коэффициент поглощения на длине волны 0,63 мкм равен нулю ($k=0$). Поэтому изменение величин Ψ и Δ в зависимости от времени роста пленки должно иметь вид незатухающих осцилляций. Если во время роста амплитуда осцилляций параметров Ψ и Δ уменьшается, это означает, что коэффициент поглощения растущей пленки отличен от нуля (рис. 1). Было установлено, что в пленках ZnTe, выращенных на подложках GaAs, коэффициент поглощения может достигать значения 0,2. Основным параметром, влияющим на поглощение в пленке, является температура эпитаксии. При температуре роста ниже 320–340 °С поглощение не наблюдается. При температуре выше 320–340 °С пленки растут поглощающими, и чем выше температура роста, тем выше показатель поглощения. В представленной серии экспериментов условия предэпитаксиального отжига варьировались от 600 °С при фоновом давлении As $3,2 \cdot 10^{-6}$ Па до 500 °С при фоновом давлении As $5,6 \cdot 10^{-4}$ Па. Несмотря на столь значительные изменения параметров отжига, при одинаковой температуре эпитаксии растущие пленки имели одинаковый коэффициент поглощения. Другими словами, изменяя условия предэпитаксиального отжига, не удалось подавить поглощения в пленках ZnTe, растущих при температуре 340–370 °С.

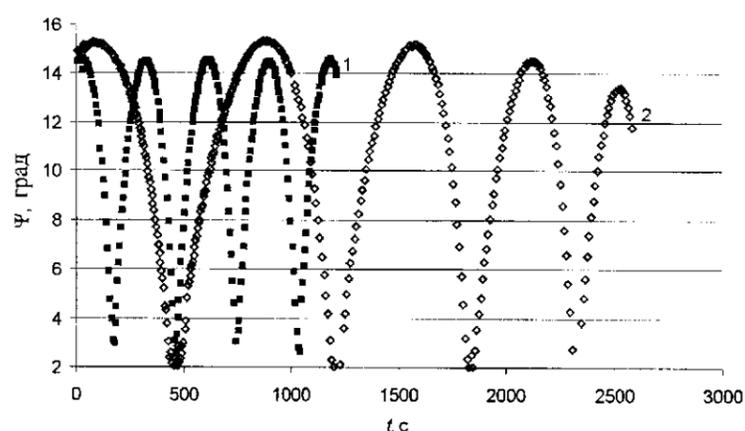


Рис. 1. Изменения параметра Ψ во время роста гетероструктуры ZnTe/GaAs(310) при различных температурах эпитаксии: 1 – 300, 2 – 370 °С

Таблица 1

Зависимость коэффициента поглощения и содержания Ga в пленке от температуры эпитаксии

Номер образца	Температура эпитаксии, °С	Коэффициент поглощения	Содержание Ga, %
КТ000228	300	0	0
КТ000221	355	0,019	2,5
КТ000222	370	0,04	7,2

2.3. РФЭС. Методом РФЭС были исследованы три образца ZnTe/GaAs, выращенные при различных температурах эпитаксии. Пленки ZnTe имели одинаковую толщину (0,4 мкм) и различались между собой коэффициентом поглощения. РФЭС-анализ показал, что поглощение в структуре ZnTe/GaAs напрямую связано с количеством галлия, внедрившегося в растущую пленку из подложки (табл. 1).

Образец КТ000221 был исследован более тщательно. Для этого его нагревали в вакууме до температуры 300 °С, записывая детальные спектры всех элементов, присутствующих на поверхности образца до и после нагрева; затем поверхность образца подвергали ионному травлению, ведя запись детальных спектров после каждого цикла травления.

На рис. 2 приведены детальные спектры пика Ga 2p для образцов с разным поглощением, а также пика Ga 2p образца КТ000221 после нагрева в

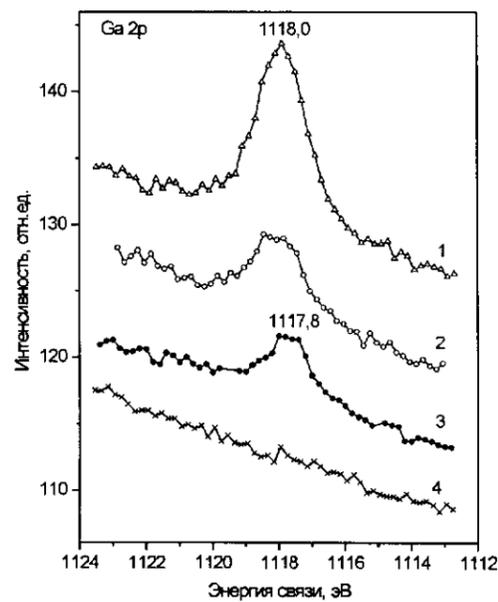


Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры Ga 2p с поверхности образцов, выращенных при различных температурах эпитаксии: 1–370, 2, 3–355, 4–300 °С (3–после прогрева в камере спектрометра при температуре 300 °С)

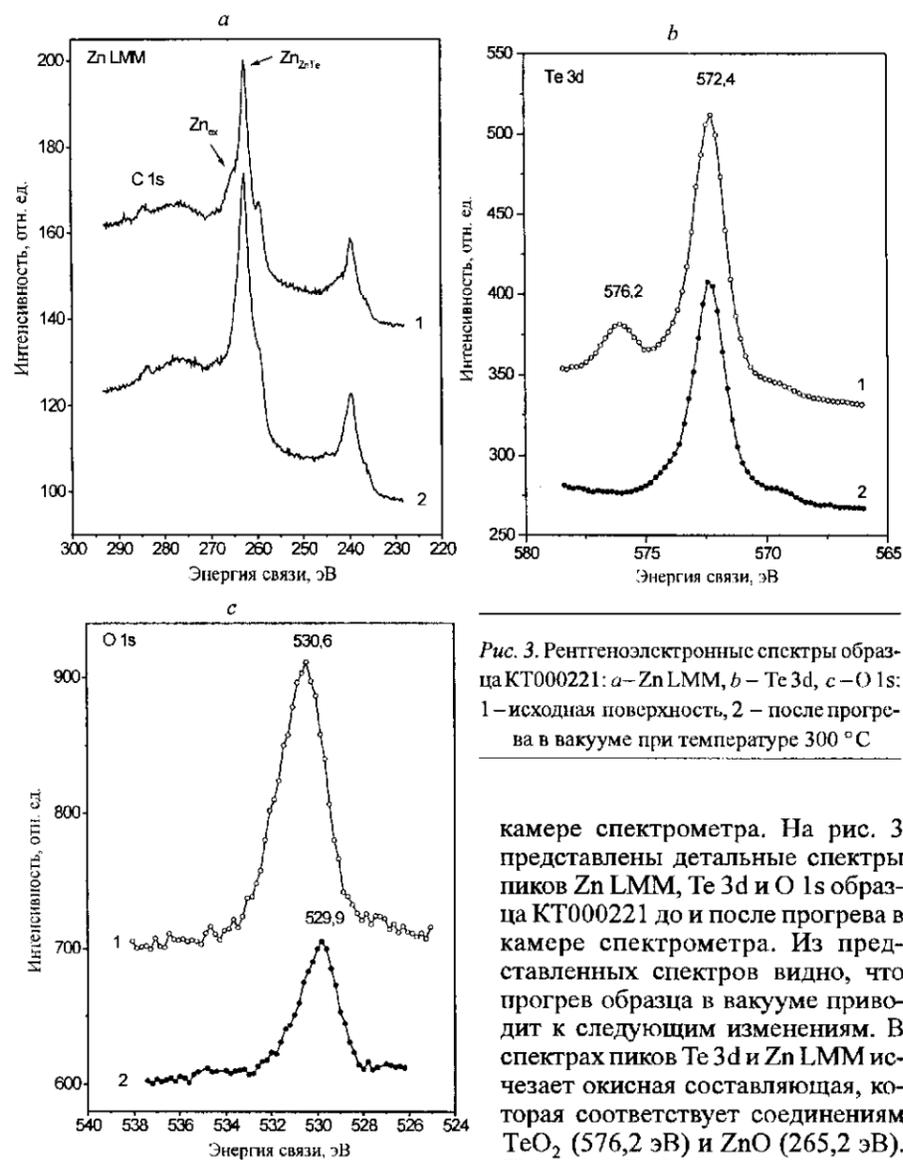


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры образца КТ000221: *a* – Zn LMM, *b* – Te 3d, *c* – O 1s: 1 – исходная поверхность, 2 – после прогрева в вакууме при температуре 300 °С

камере спектрометра. На рис. 3 представлены детальные спектры пиков Zn LMM, Te 3d и O 1s образца КТ000221 до и после прогрева в камере спектрометра. Из представленных спектров видно, что прогрев образца в вакууме приводит к следующим изменениям. В спектрах пиков Te 3d и Zn LMM исчезает окисная составляющая, которая соответствует соединениям TeO_2 (576,2 эВ) и ZnO (265,2 эВ). Для пика Zn 2р энергия связи соединений ZnTe и ZnO отличается

на 0,5 эВ и на спектре неразличима. Значительно уменьшается интенсивность пика теллура (отношение площади пика Te 3d к площади пика Zn 2р уменьшается в 1,5 раза). Уменьшаются и сдвигаются пики галлия и кислорода в сторону меньших энергий связи.

Объемная концентрация Ga в поверхностном слое образца КТ000221 составляет около 2,5 %. При ионном распылении концентрация галлия резко падает с глубиной (рис. 4). Скорость уменьшения концентрации Ga превышает скорость уменьшения концентрации Zn, несмотря на близкие массы этих элементов и примерно одинаковые скорости их распыления. Уменьше-

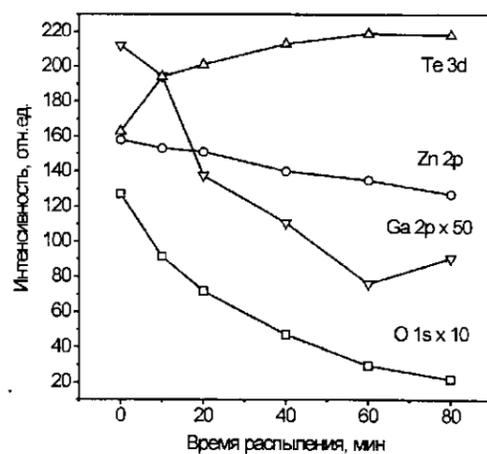


Рис. 4. РФЭС-профиль приповерхностной области образца КТ000221: скорость распыления $\sim 0,2 \text{ \AA}/\text{мин}$

ние концентрации Zn и нарастание концентрации Te с глубиной распыления, по-видимому, связаны с преимущественным распылением атомов цинка.

Химическое состояние галлия однозначно проанализировать трудно по ряду причин. Выделить соединение теллура с галлием в спектре теллура невозможно, поскольку пик Te 3d для соединения Ga_2Te_3 имеет энергию связи 572,4 эВ и совпадает по энергии с пиком теллура в соединении ZnTe, при этом из-за малой концентрации галлия вклад в общий пик составляет также очень малую величину. Данных по значению оже-параметра Ga и положению пика Ga 2p в соединениях Ga–Te в известных нам справочниках нет. Измеренные для образца КТ000222 с максимальным содержанием Ga оже-параметр (1083,0) и энергия связи пика Ga 2p (1118,0 эВ) соответствуют соединению Ga_2O_3 (1082,9 и 1117,9 эВ соответственно). В связи с этим представляет интерес анализ химического состояния кислорода на поверхности образца КТ000221 до и после прогрева. Из рис. 2 видно, что кислород, связанный с Zn и Te, десорбирует с поверхности образца при прогреве. По-видимому, весь оставшийся кислород связан с Ga, так как температуры 300 °C недостаточно для полного разрушения окислов галлия. Наблюдаемый незначительный сдвиг фотоэлектронного пика Ga 2p в сторону меньших энергий связи при прогреве может свидетельствовать лишь о частичном восстановлении окисла галлия (энергия связи пика Ga 2p для металлического галлия составляет 1116,5 эВ). Окисление галлия могло произойти только в лабораторной атмосфере при передаче образца в камеру РФЭС-спектрометра. Обобщив вышесказанное, можно предположить, что галлий, наблюдаемый в спектрах гетероструктуры ZnTe/GaAs, находится, в основном, в приповерхностном слое и не образует соединений с компонентами пленки.

2.4. *Эллипсометрия.* Детальный анализ измеренных *in situ* зависимостей эллипсометрических параметров от времени позволил установить адекватную оптическую модель, описывающую процесс роста слоев ZnTe. Из этой модели следует, что никакие морфологические и сверхструктурные перестройки поверхности не могут вызвать затухание осцилляций эллипсомет-

рических параметров. Это затухание определяется только поглощением в объеме растущего материала.

Известно, что с увеличением толщины поглощающего слоя эволюция эллипсометрических параметров в плоскости $\Psi-\Delta$ представляет собой сворачивающуюся спираль. Чем выше поглощение, тем быстрее сворачивается спираль. Поэтому «шаг» спирали, т. е. изменение одного из эллипсометрических параметров (например, Ψ) при увеличении толщины на интерференционный период, служит надежной характеристикой величины поглощения. В качестве такого критерия удобно брать максимальное значение Ψ на каждой витке спирали. По мере роста поглощающего слоя ZnTe величина Ψ_{\max} уменьшается. Численным моделированием был установлен следующий факт: смещение Ψ_{\max} от своего начального положения определяется не распределением показателя поглощения в слое $k(z)$, а его интегральной характеристикой, т. е. зависит только от интеграла $K = \int k(z) dz$. Можно сказать, имеет место эффект накопления поглощения. При этом неясно, распределено ли поглощение однородно по слою, или оно возникает на какой-то глубине, например вблизи поверхности или подложки.

В табл. 2 приведены данные по четырем образцам ZnTe/GaAs. Столь высокое поглощение на длине волны 0,63 мкм (1,96 эВ) в теллуриде цинка, ширина запрещенной зоны которого 2,26 эВ, указывает на то, что в материале должна присутствовать сильно поглощающая фаза. Опираясь на данные РФЭС, можно предположить, что это могут быть включения Ga. Оценка для показателя поглощения смеси ZnTe и Ga по модели Бругемана дает следующее приближенное соотношение (для $q \ll 1$): $k = 34q^2 + 1,14q$, где q – объемное содержание Ga. На основании этой формулы можно оценить интегральное содержание включений Ga в ZnTe. В таблице приведены такие данные (в объемных процентах) для усредненного по всему слою количества Ga.

Таблица 2
Зависимость интегрального поглощения K (в \AA) среднего показателя поглощения в слое ZnTe и среднего содержания Ga от числа интерференционных периодов (витков спирали)

Номер периода	Образец											
	КТ000221			КТ000222			КТ000301			КТ000314-1		
	K	k	$q, \%$	K	k	$q, \%$	K	k	$q, \%$	K	k	$q, \%$
1	4	0,003	0,2	0	0	0	0	0	0	140	0,14	4,9
2	14	0,006	0,4	7	0,003	0,2	19	0,01	0,7	130	0,065	3,1
3	11	0,003	0,2	60	0,02	1,2	86	0,026	1,6	190	0,06	2,9
4	75	0,019	1,2	165	0,04	2,2	197	0,05	2,5	180	0,045	2,4
5	–	–	–	–	–	–	397	0,1	4	–	–	–
6	–	–	–	–	–	–	2000	0,2	6	–	–	–

Примечание. Все образцы выращены при температуре 350–370 °С.

Полученные при этом оценки коррелируют с данными РФЭС, хотя оказываются в несколько раз ниже. Последнее легко объяснить, если предположить, что вблизи поверхности содержание Ga выше. Следует заметить, что на поглощение влияет только элементарный галлий, так как соединения Ga с мышьяком, теллуридом, кислородом являются полупроводниками или диэлектриками, для которых коэффициент поглощения во много раз меньше, чем для металлического галлия.

Очень интересным представляется вопрос, что является источником Ga при росте пленки. Таким источником могут быть как капли галлия, образовавшиеся на поверхности подложки при предэпитаксиальной подготовке, так и непосредственно сама гетерограница ZnTe/GaAs. Появление капель галлия при предэпитаксиальной подготовке может быть вызвано высокой температурой отжига и низким давлением мышьяка. Как уже говорилось выше, в представленных экспериментах поглощение в пленках теллурида цинка не зависит от условий предэпитаксиального отжига, а определяется только температурой эпитаксии. В частности, поглощение было зарегистрировано в образце, предэпитаксиальный отжиг которого проводился при температуре 500–520 °С и давлении As $5,6 \cdot 10^{-4}$ Па. В работе [6] авторы сообщают, что при температуре отжига 500–520 °С стехиометрия поверхности арсенида галлия сохраняется даже в отсутствие паров мышьяка. Калибровочные эксперименты с поверхностью GaAs(100) показывают, что давления As $5,6 \cdot 10^{-4}$ Па достаточно, чтобы даже при температуре отжига 600 °С получалась стабилизированная мышьяком поверхность. Поэтому мы считаем, что, варьируя режимы предэпитаксиального отжига, мы заведомо перекрывали условия, в которых сохраняется стехиометрия поверхности GaAs. Исходя из этого можно сделать вывод, что при определенных условиях эпитаксии гетеропереход ZnTe/GaAs является источником Ga в растущей пленке. По-видимому, причиной этого является образование в гетеропереходе соединения Ga_2Te_3 . Как показано в работе [7], такое соединение за счет введения вакансий в подрешетку металла сохраняет тетраэдрическую конфигурацию связей, присущих материалам пленки и подложки. В результате может выделяться элементарный галлий, который накапливается на поверхности растущей пленки.

ВЫВОДЫ

При эпитаксии ZnTe на подложках GaAs при повышенных температурах роста наблюдается поглощение на длине волны 1,96 эВ. Величина поглощения зависит от температуры эпитаксии. Поглощение вызвано сегрегацией Ga в растущую пленку из подложки. Часть Ga находится в мелкодисперсной металлической фазе, не образуя никаких соединений с компонентами пленки, и именно эта фаза ответственна за поглощение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Ю. Г., Дворецкий С. А., Михайлов Н. Н. и др. Молекулярно-лучевая эпитаксия узкозонных соединений $Cd_xHg_{1-x}Te$. Оборудование и технология // Опт. журн. 2000. 67, № 1. С. 39.
2. Алгазин Ю. Б., Иощенко Н. Н., Леоненко А. Ф. и др. Автоматическая эллипсометрическая аппаратура // Эллипсометрия: теория, методы, приложения. Новосибирск: Наука, 1991. С. 117.

3. **Якушев М. В., Швец В. А.** Высокочувствительный эллипсометрический метод контроля температуры поверхности // Письма в ЖТФ. 1999. Вып. 14. С. 65.
4. **An Atlas of Models of Crystal Surfaces** /Ed. J. F. Nicholas. New York: London: Paris: Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., 1965.
5. **Галицын Ю. Г., Мансуров В. Г., Пошевнев В. И., Терехов А. С.** Пассивация поверхности GaAs в спиртовых растворах HCl // Поверхность. 1989. № 10. С. 140.
6. **Мигаль Н. Н., Ваулин Ю. Д., Лубышев Д. И., Мигаль В. П.** Факторы, влияющие на получение атомарно-чистой поверхности GaAs // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы. 1989. 25, № 11. С. 1775.
7. **Якушев М. В., Сидоров Ю. Г., Соколов Л. В.** Двойникование на начальных стадиях эпитаксии полупроводниковых соединений A^2B^6 на подложках GaAs // Поверхность. 1996. № 10. С. 35.

*Институт физики полупроводников СО РАН,
Томский государственный университет,
E-mail: yakushev@isp.nsc.ru*

*Поступила в редакцию
21 марта 2001 г.*

Реклама продукции в нашем журнале – залог Вашего успеха!