Сульфидные пассивирующие покрытия поверхности GaAs(100) в условиях молекулярно-пучковой эпитаксии А^{II}B^{VI}/GaAs

© И.В. Седова[¶], Т.В. Львова, В.П. Улин, С.В. Сорокин, А.В. Анкудинов, В.Л. Берковиц, С.В. Иванов, П.С. Копьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 мая 2001 г. Принята к печати 31 мая 2001 г.)

Методом атомно-силовой микроскопии проведен сравнительный анализ топографии естественно окисленных поверхностей подложек GaAs(100), а также подложек, обработанных в водных растворах сульфида натрия на различных стадиях их подготовки для роста гетероструктур на основе ZnSe методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Обнаружено, что отжиг окисленных подложек вызывает сильное нарушение планарности поверхности и приводит к появлению ямок с плотностью 10^{10} см⁻². Плотность ямок удается уменьшить на 2 порядка с помощью обработки поверхности подложки в водном растворе Na₂S. Методом просвечивающей электонной микроскопии показано, что сульфидирование подложек GaAs позволяет снизить количество дефектов (до ~ $3 \cdot 10^5$ см⁻²), зарождающихся на интерфейсе ZnSe/GaAs, и соответственно улучшить структурные качества выращиваемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии слоев A^{II}B^{VI} и гетероструктур.

1. Введение

Полупроводниковые соединения А^{II}В^{VI} в настоящее время широко используются для создания светоизлучающих и фотоприемных квантово-размерных гетероструктур, работающих в сине-зеленом спектральном диапазоне. Для конструирования гетероструктур с заданными электронными и оптическими свойствами необходимо получение структурно-совершенных эпитаксиальных пленок твердых растворов заданного химического состава. Структурное совершенство гетероэпитаксиальных слоев в значительной мере зависит от плотности дефектов, возникающих на интерфейсе на начальной стадии роста эпитаксиального слоя [1]. Главной причиной появления дефектов на интерфейсе $A^{II}B^{VI}\!/A^{III}B^V$ при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) является химическое взаимодействие подложки с парами элементов VI группы, которое приводит к образованию халькогенидных соединений III группы. Так, при МПЭ соединений на основе ZnSe с использованием GaAs в качестве подложки возникает проблема, связанная с возможностью химического взаимодействия остаточных паров селена с поверхностью подложки до начала эпитаксии. После высокотемпературного отжига поверхности GaAs с естественным окислом она оказывается обогащена галлием, при этом взаимодействие галлиевой фазы с парами селена приводит к формированию некогерентного подложке дефектного слоя, близкого по стехиометрическому составу к Ga_2Se_3 [2].

Значительно снизить плотность ростовых дефектов позволяет введение буферного эпитаксиального слоя GaAs, выращиваемого в отдельной камере МПЭ и передаваемого в камеру роста соединений A^{II}B^{VI} через высоковакуумный трубопровод. Это позволяет без дополнительного отжига получить чистую, As-стабилизированную поверхность, с реконструкцией (2×4) , которая регистрируется с помощью дифракции быстрых электронов (ДБЭ), и снизить вероятность образования слоя Ga₂Se₃ [3].

Альтернативным способом предотвращения взаимодействия подложки GaAs с парами селена является создание на ее поверхности когерентных адсорбционных покрытий из элементов VI группы, т. е. химическая пассивация. В настоящее время активно исследуется пассивация поверхности GaAs водными растворами сульфидов натрия или аммония [4]. В работе [5] подложки GaAs, обработанные растворами (NH₄)₂S, использовались для МПЭ слоев ZnSe. Как указывают авторы [5], образование пассивирующего слоя в сульфиде аммония требует длительного времени (десятки часов), при этом адсорбционные покрытия содержат значительные количества кислорода. Кроме того, присутствие на поверхности толстого физосорбированного слоя серы, образующегося при обработке в растворе сульфида аммония, может привести к нежелательному взаимодействию серы с поверхностью GaAs в процессе отжига и образованию дефектной поверхностной фазы, а также легированию серой приповерхностного слоя подложки.

Химические процессы на поверхности GaAs, протекающие в растворах Na_2S и $(NH_4)_2S$, и составы формирующихся покрытий подробно проанализированы в [6]. Согласно [6], обработка в сильнощелочных растворах Na_2S позволяет получить поверхность GaAs(100), покрытую сплошным слоем хемосорбированных атомов серы, занимающих мостиковое положение между атомами мышьяка поверхностного слоя кристалла. Это позволяет предположить, что обработанные в растворах Na_2S кристаллы GaAs(100) могут быть использованы в качестве подложек для МПЭ слоев ZnSe. Ранее нами было установлено, что предварительная пассивация подложек $A^{III}B^V$ в водных растворах сульфида или дисульфида натрия позволяет существенно улучшить качество интерфейсов

[¶] E-mail: irina@beam.ioffe.rssi.ru

в гетероструктурах на основе твердых растворов AlGaAs, выращенных методом жидкофазной эпитаксии [7].

Цель настоящей работы заключается в детальном исследовании физико-химических свойств поверхности подложек GaAs(100), обработанных водными растворами Na₂S, и возможности их использования для МПЭ гетероструктур на основе ZnSe. В рамках этой задачи были выполнены следующие исследования.

а) Методом атомно-силовой микроскопии (ACM) изучена морфология поверхности непассивированных и пассивированных подложек GaAs до и после отжига в условиях сверхвысокого вакуума.

б) Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определены характер и плотность ростовых дефектов в области интерфейсов гетероструктур ZnSe/GaAs, выращенных на пассивированных и непассивированных подложках.

2. Эксперимент

Во всех экспериментах использовались подложки n^+ -GaAs, ориентированные в плоскости (100). С целью выяснения влияния химического состава поверхности подложки и ее морфологии на качество интерфейса ZnSe/GaAs исследовались 2 группы образцов.

Обработка поверхности подложек 1-й группы проводилась только по стандартной методике подготовки арсенида галлия для МПЭ, включающей в себя травление в растворе $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ (6:1:1) для удаления механических нарушений поверхности. 2-я группа подложек, кроме стандартной подготовки, проходила обработку в водных растворах $Na_2S\cdot 9H_2O$. Затем подложки обеих групп наклеивались в атмосфере азота индиевым припоем на молибденовый держатель и отжигались в условиях высокого вакуума в ростовой камере до появления четкой полосковой картины ДБЭ. Для подбора оптимального режима сульфидирования варьировались концентрации растворов и время обработки.

Морфология поверхности образцов обеих групп анализировалась после каждого этапа подготовки методом ACM в атмосферных условиях на отечественном приборе компании HT-MДТ, работающем в контактном режиме, с использованием в качестве зонда Si_3N_4 -микроконсоли с коэффициентом жесткости 0.16 и 0.68 H/м и радиусом кривизны кончика иглы зонда менее 20 нм. Статистическая обработка ACM-топографии проводилась с помощью программы SPM Image Magic [8].

Гетероструктуры на основе ZnSe выращивались методом МПЭ при температуре 270–280°С без использования эпитаксиального буферного слоя на установке ЭП-1203 отечественного производства. В качестве источников использовались Zn, Se, Cd, Mg и ZnS особой чистоты. Процесс эпитаксии начинался с выдержки поверхности GaAs в потоке Zn в течение 2 мин. Затем следовало выращивание 20 нм буферного слоя ZnSe в Se-обогащенных условиях, при картине ДБЭ, соответствующей реконструкции (2×1) .

Для анализа структурного совершенства интерфейса ZnSe/GaAs использовался метод ПЭМ. Измерения были выполнены на микроскопе JEM-100C в геометрии поперечного сечения. Образцы были приготовлены путем химического полирования в растворе $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=3:1:1$ при температуре $T = 40^{\circ}$ C с последующим утончением ионами Ar⁺.

3. Результаты исследований

Исходные подложки GaAs визуально представляют собой зеркально-гладкую поверхность, величина среднеквадратичной шероховатости которых, согласно ACM, составляет 0.15 нм. После травления величина среднеквадратичной шероховатости увеличивается до 0.18 нм, а после травления и пассивации составляет 0.14 нм.

На рис. 1 представлены типичные изображения, полученные методом АСМ, топографии поверхности исследуемых подложек после их отжига в сверхвысоком вакууме до появления четкой картины ДБЭ. Как видно, в результате отжига наблюдается существенное изменение топографии поверхности образцов как 1-й, так и 2-й групп. На поверхности образцов 1-й группы (рис. 1, a) образуются вытянутые ямки глубиной до 10 нм и плотностью $n \approx 10^{10}$ см⁻². При этом следует отметить, что топографические изображения отожженных поверхностней образцов 1-й группы и исходных подложек без предварительной обработки практически идентичны. На поверхности образцов 2-й группы (рис. 1, b) также присутствуют ямки, однако их плотность в 3 раза меньше, а глубина уменьшилась до 5 нм, при этом форма ямок — не вытянутая, как у образцов первой группы, а округлая. Отдельно исследовалось влияние травления перед пассивацией на топографию поверхности после отжига. С этой целью были изготовлены образцы, которые подвергались только обработке в сульфидном растворе, но не травились. В этом случае плотность ямок уменьшается на 2 порядка и составляет 10^8 см⁻², глубина ямок становится не более 3 нм, и имеют они округлую форму (рис. 1, *c*).

Необходимо отметить, что температура отжига T_{ann} в вакуумной камере до появления четкой картины ДБЭ для образцов 1-й группы ($T_{ann} = 530-540^{\circ}$ C) существенно выше температуры отжига сульфидированных образцов ($T_{ann} = 500-510^{\circ}$ C). Заметим также, что отжиг образцов, проходивших сульфидную обработку в течение длительного времени (более 10 мин), не давал четкой дифракционной картины.

Таким образом, отжиг подложки перед эпитаксией вызывает нарушение планарности поверхности, наиболее сильное в случае, когда поверхность подложки является окисленной. Можно ожидать, что такие подложки окажутся наименее пригодны для МПЭ.



Рис. 1. АСМ-изображения поверхности подложек, отожженных в условиях высокого вакуума до четкой полосковой картины ДБЭ: *a* — подложка GaAs, обработанная по стандартной методике, *b* — подложка, обработанная как в сернокислом травителе, так и в растворе сульфида натрия, *c* — после обработки только в пассивирующем растворе. Единицы измерения на рис. *a*, *b*, *c* — нанометры.



Рис. 2. ПЭМ-изображения поперечного скола интерфейса гетероструктур ZnSe/GaAs на основе ZnSe, выращенных методом МПЭ на подложке GaAs: a — обработанной по стандартной методике, b — обработанной как в сернокислом травителе, так и в растворе сульфида натрия, c — после обработки только в пассивирующем растворе.

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения поперечного скола интерфейса структур ZnSe/GaAs, выращенных на подложке после сернокислотного травления (рис. 2, *a*), на подложке, обработанной после травления в течение 5 мин в 1М растворе Na₂S (рис. 2, *b*), и на подложке, обработанной только в растворе сульфида натрия, без предварительного травления (рис. 2, *c*). На рис. 2, *a* явно наблюдаются ямки на поверхности подложки, из которых в слое ZnSe развиваются микротрещины и дефекты упаковки (ДУ). Общая плотность дефектов значительно превышает 10^8 см^{-2} . На рис. 2, *b* видны только лунки, склоны которых прорастают в слой дефектами упаковки, при этом плотность дефектов уменьшается до величины $7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

На рис. 2, с показано ПЭМ-изображение скола структуры, которая образована 3 квантовыми ямами ZnCdSe различной толщины, заключенными между слоями ZnMgSSe. Температура отжига составляла 500°C, реконструкция исходной поверхности подложки, согласно картине ДБЭ, была (4 \times 1), начальная стадия роста протекала по двумерному послойному механизму. ПЭМ-изображение демонстрирует планарный интерфейс без каких-либо центров зарождения ДУ или дислокаций. Измеренная методом катодолюминесценции [9] плотность дефектов упаковки данного образца составила величину $\sim 3 \cdot 10^5$ см⁻².

Таким образом, слои наилучшего структурного качества были получены на подложках GaAs, обладающих наименьшей плотностью ямок, т.е. на подложках, которые обрабатывались только в сульфидном растворе без предварительного травления. Это дает основание считать, что ямки, образующиеся при отжиге образцов, являются источниками дефектов, прорастающих в объем эпитаксиального слоя.

Обсуждение результатов исследований

В настоящем разделе мы на качественном уровне обсудим механизмы, вызывающие нарушение планарности поверхности (100) при отжиге пассивированных и непассивированных подложек. На поверхности GaAs после травления, как известно [10,11], присутствует аморфный окисный слой толщиной 12-30 Å, который представляет собой смешанный оксид $As_2O_3 \cdot Ga_2O_3$. При нагревании до 300° C слой окисла распадается на две компоненты: летучую As_2O_3 и нелетучую Ga_2O_3 . Последняя компонента является термически устойчивым соединением и удаляется с поверхности при более высоких температурах в виде моноокиси (Ga_2O), образующейся при взаимодействии Ga_2O_3 с материалом подложки согласно реакции

$$Ga_2O_3 + 4GaAs \rightarrow 3Ga_2O\uparrow + As_4\uparrow$$
. (1)

Реакция (1) приводит к реактивному травлению подложки и вызывает появление начального микрорельефа на поверхности (100). Поскольку полное удаление Ga₂O₃ в вакууме с поверхности GaAs происходит при температуре большей, чем температура конгруэнтного испарения GaAs, поверхностный слой подложки обедняется As. При длительном отжиге появляются кластеры галлия, ассоциирующиеся затем в микрокапли, в которых растворяется мышьяк. Важно отметить, что скорость испарения мышьяка из капли превышает скорость совместного испарения мышьяка и галлия с поверхности GaAs. Данный процесс приводит к дальнейшему развитию микрорельефа поверхности и формированию ямок с фасетированными стенками. Глубина этих ямок возрастает с повышением температуры и продолжительности отжига. Ямки термического травления вытянуты вдоль направлений (010), что отражает анизотропный характер растворения GaAs в микрокаплях жидкого Ga.

Рассмотрим теперь процессы, происходящие на поверхности кристаллов GaAs(100) в процессе сульфидирования и последующей термообработки.

4.1. Процессы при экспозиции кристаллов в водном растворе сульфида натрия

Нами было показано [6], что при обработке кристаллов GaAs(100) в сильнощелочных растворах Na₂S параллельно протекают два процесса — послойное травление и пассивация, происходящая путем медленного накопления адатомов серы, занимающих мостиковое положение между атомами As на мышьяковых террасах. Послойное травление идет по торцам элементарных ступеней, образованных атомами Ga с адсорбированными на них гидроксильными группами ОН-. Увеличение выдержки поверхностей (100) в сульфидном растворе повышает плотность элементарных ступеней и увеличивает микрошероховатость поверхности кристалла. Сведение этого эффекта к минимуму требует сокращения времени обработки. Тем не менее удаление окисла и образование первичного адсорбционного покрытия, состоящего из групп SH, адсорбированных на атомах As, занимает время порядка нескольких минут. В процессе сушки и низкотемпературного отжига в таком адсорбционном слое происходит реакция, также приводящая к формированию пассивирующего сульфидного покрытия:

$$2 \operatorname{SH}_{\mathrm{ad}} \to \operatorname{S}_{\mathrm{ad}} + \operatorname{H}_2 \operatorname{S} \uparrow . \tag{2}$$

Возникающий в результате реакции (2) монослой хемосорбированных недимеризованных атомов серы образует на поверхности террас (100)Аs двумерную решетку с симметрией (1×1). Как показывают наши исследования, время обработки в водном растворе Na₂S должно быть небольшим (5 мин), что позволяет максимально снизить микрошероховатость обрабатываемой поверхности.

4.2. Процессы на поверхности кристалла при отжиге в вакуумной камере

Прогрев сульфидированной поверхности в вакууме при повышенных температурах (> 400°C) приводит к реакции замещения в приповерхностном слое, в ходе которой атомы серы замещают подлежащие атомы мышьяка с образованием новых адсорбционных связей Ga–S. При этом атомы мышьяка замещаемого слоя, которые изначально имели насыщенные гибридизованные sp^3 -связи, переходят в молекулярную форму, приобретая структуру с 5 электронами на атом, и десорбируются. При этом атомы серы теряют один из шести валентных электронов и образуют димеры с 5 электронами на атом. Общий заряд кристалла при этом не изменяется. Процесс замещения по рассматриваемому механизму термодинамически выгоден, так как приводит к образованию суммарно более прочных химических связей [12]:

$$4E_{\text{Ga}-\text{As}} + 4E_{\text{As}-\text{S}} < 4E_{\text{Ga}-\text{S}} + 3E_{\text{As}-\text{As}} + E_{\text{S}-\text{S}}$$

 $\approx (4 \cdot 37.8 + 4 \cdot 61.6 < 4 \cdot 57.9 + 3 \cdot 40 + 63)$ ккал/моль.

Таким образом, в ходе отжига сульфидированные кристаллы GaAs(100) должны приобретать поверхность, которая оканчивается атомами Ga, связанными с адатомами S. Картина ДБЭ от такой поверхности в этом случае соответствует реконструкции (2×1) .

В местах разрыва сульфидной пленки на торцах элементарных ступеней и образованных ими фасеток сохраняется связанный с галлием кислород. Это приводит при отжиге к формированию лунок на поверхности GaAs по тому же механизму, что и в случае окисленной поверхности. Однако на пассивированных поверхностях развитие лунок ограничивается наличием вокруг них сульфидной пленки. В результате снижается плотность и глубина ямок, а их форма становится округлой, а не вытянутой (рис. 1, *b*).

Отметим, что увеличение времени пассивации (более 10 мин) ведет к нарастанию на исходных поверхностях толстых слоев физосорбированных атомов серы. В процессе отжига взаимодействие неуспевающей десорбироваться элементарной серы с GaAs приводит к формированию объемного слоя Ga₂S₃, некогерентного материалу подложки. Результатом этого становится отсутствие четкой картины ДБЭ. Уменьшение времени обработки позволяет снизить эффект накопления на поверхности полисульфидных группировок в адсорбционном слое и осаждение аморфного покрытия из элементарной серы и тиомышьяковистой кислоты (продукта травления GaAs).

В то же время отжиг поверхностей GaAs(100), прошедших непродолжительную обработку в растворе сульфида натрия и лишенных непрерывного слоя физосорбированной серы, может не обеспечить формирование сплошного монослойного покрытия Ga–S, поскольку вследствие эффекта фотостимулированной диссоциации связей As–S на поверхности GaAs [13] часть хемосорбированных атомов S успевает десорбироваться и не участвует в реакции замещения. В этом случае возможно образование на отожженных поверхностях смешанного монослоя Ga–(S_xAs_y), что должно отражаться в появлении более сложных реконструкций поверхности типа ($n \times 1$).

5. Заключение

Методом ACM проведен сравнительный анализ топографии естественно окисленных поверхностей подложек GaAs(100), а также подложек, обработанных в водных растворах сульфида натрия на различных стадиях их подготовки к МПЭ слоев $A^{II}B^{VI}$. Установлено, что стандартный отжиг непассивированных подложек без потока мышьяка приводит к весьма сильному нарушению планарности поверхности. Появление множественных ямок на таких поверхностях связывается с реактивным травлением GaAs в ходе удаления оксида галлия и последующим термическим травлением галлием поверхности подложки. Обработка подложки в сульфиде натрия позволяет существенно снизить плотность и глубину возникающих при отжиге ямок, а также снизить температуру предэпитаксиального отжига.

Методом ПЭМ установлена прямая зависимость между количеством дефектов в выращенных слоях и плотностью ямок. Наилучшие по своим структурным качествам слои и гетероструктуры получены при эпитаксии на подложках GaAs, обработанных в течение 5 мин в 1М растворе Na₂S без предварительного травления. Проделанные исследования однозначно подтверждают, что сульфидирование подложек GaAs значительно снижает количество дефектов, зарождающихся на гетерогранице ZnSe/GaAs.

Таким образом, сульфидная пассивация подложек GaAs позволяет значительно снизить уровень дефектности интерфейсов и повысить кристаллическое совершенство эпитаксиальных слоев ZnSe. Выполненные исследования показывают, что использование пассивирующих хемосорбционных покрытий может являться альтернативой выращиванию буферного слоя GaAs с мышьяковым покрытием в отдельной камере для МПЭ.

Работа выполнена при поддержке гранта Программы Министерства науки "Физика твердотельных наноструктур" № 99-2035, гранта РФФИ № 99-02-17097 и Фонда Фольксваген.

Авторы благодарят А.Н. Титкова за содействие проведению АСМ-экспериментов, А.А. Ситникову и Р.В. Золотареву за ПЭМ-измерения, А.Г. Копьеву за помощь в химической подготовке подложек.

Список литературы

- S. Guha, H. Munekata, F.K. LeGoues, L.L. Chang. Appl. Phys. Lett., 60, 3220 (1992).
- [2] A. Krost, W. Richter, D.R.T. Zahn. Appl. Surf. Sci., 56–58 (1–4), pt B, 691 (1992).
- [3] R.L. Gunshor, L.A. Kolodziejski, M.R. Melloch, M. Vaziri, C. Choi, N. Otsuka. Appl. Phys. Lett., 50, 200 (1987).
- [4] V.H. Wu, T. Toyda, Y. Kawakami, Sr. Fujita, Sq. Fujita. Jpn. J. Appl. Phys., 29, L1441 (1990).
- [5] J. Wang, X.H. Liu, Z.S. Li, R.Z. Su, Z. Ling, W.Z. Cai, X.Y. Hou, Xun Wang. Appl. Phys. Lett., 67, 2043 (1995).
- [6] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, D. Paget, J.E. Bonnet, T.V. L'vova, P. Chiaradia, V.M. Lantratov. J. Vac. Sci. Technol. A, 16 (4), 2528 (1998).
- [7] V.L. Berkovits, V.M. Lantratov, T.V. L'vova, G.A. Shakiashvili, V.P. Ulin. Appl. Phys. Lett., 63, 970 (1993).
- [8] http://members.xoom.com/AlexKryzh
- [9] V.A. Solov'ev, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, G. Mosina, S.V. Ivanov, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, A. Waag, G. Landwehr. J. Cryst. Growth, **200/201**, 481 (1999).
- [10] W. Monch. Semiconductor Surfaces and Interfaces (Berlin, Springer, 1993) pt. 17, p. 276.

- [11] А.В. Анкудинов, В.П. Евтихиев, В.Е. Токранов, В.П. Улин, А.Н. Титков. ФГП, **33**, 594 (1999).
- [12] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник под ред В.П. Глушко (М., 1971) вып. 5.
- [13] V.L. Berkovits, A.O. Gusev, V.M. Lantratov, T.V. L'vova, D. Paget, A.B. Pushnyi, V.P. Ulin. Low-Dim. Structur., 12, 293 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

Sulfide passivating coatings of GaAs(100) surfaces under conditions of molecular beam epitaxy growth of II–VI/GaAs

I.V. Sedova, T.V. L'vova, V.P. Ulin, S.V. Sorokin, A.V. Ankudinov, V.L. Berkovits, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev

loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A comparative analysis of the surface morphology of naturally oxidized GaAs(100) substrates and of those treated by water sodium sulfide solutions has been performed by the atomic force microscopy at different stages of their pre-epitaxial treatment before molecular beam epitaxy growth of ZnSe-based heterostructures. It has been found that the annealing of the oxidized GaAs substrate produces a strong disturbance of surface planarity accompanied by occurrence of small pits with the high density of 10^{10} cm⁻². The pit density can be lowered by two orders of magnitude as a result of the pre-epitaxial wet chemical treatment of GaAs substrates in a Na2S-water solution. A cross-sectional transmission electron microscopy has been used to show that the developed substrate passivating procedure makes it possible to lower the stacking fault density at the ZnSe/GaAs interface down to $\sim 3 \cdot 10^5 \, \mathrm{cm}^{-2}$ and to improve the structural quality of II-VI epilayers and heterostructures.