

УДК 621.383.41

© 1993

РЕЗОНАНСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД НА МИКРОРЕЛЬЕФНОЙ ПОВЕРХНОСТИ GaAs

Н. Л. Дмитрук, Н. В. Котова, Е. В. Подлисный, Т. Р. Барлас

Методами ИК спектроскопии и растровой электронной микроскопии исследована динамика изменения интенсивности колебательных полос собственного оксида GaAs в зависимости от морфологии микрорельефа поверхности и толщины оксида. Обнаруженное усиление интенсивности колебательных мод предположительно объясняется андерсоновской локализацией ИК света в случайно неупорядоченной поверхностной структуре, образующейся вследствие анизотропного травления.

Создание неплоских (шероховатых, микрорельефных) поверхностей является одним из эффективных способов оптимизации оптических и фотоэлектрических свойств полупроводников. Для получения таких поверхностей используется локальное удаление материала, основанное на анизотропии скоростей растворения и известное как анизотропное травление [1]. Суть его заключается в том, что, пользуясь эффектом избирательного травления, можно придать поверхности полупроводника такую форму, что световые лучи будут претерпевать многократное отражение, вследствие чего суммарное отражение заметно снижается и одновременно увеличивается длина оптического пути в полупроводнике. Это позволяет более эффективно использовать падающее излучение. Кроме того, на таких поверхностях возможно резонансное возбуждение поверхностных электромагнитных волн (поверхностных поляритонов), которое проявляется в увеличении интенсивности отражения и поглощения света при определенных углах падения и усилении многих фотофизических явлений [2-4].

Как было показано в работе [5], в процессе анизотропного травления на микрорельефной поверхности GaAs образуется пленка оксида мышьяка, колебательный спектр которого хорошо проявляется как в спектрах отражения, так и в спектрах пропускания. Однако, как отмечалось в [6], интенсивность колебательных полос на уровне $R \approx 50 \div 60\%$ наблюдается при таких толщинах, при которых на плоской поверхности спектр аналогичных оксидов, полученных другими методами, не проявляется. Этот факт дает основание для предположения о реализации некоторого нового резонансного механизма рассеяния света в поверхностных структурах, образующихся при анизотропном травлении. В таком аспекте в данной работе предпринята попытка выяснить механизм усиления электрического поля при взаимодействии электромагнитной волны с микрорельефной поверхностью, приводящий к многократному увеличению интенсивности поглощательных (отражательных) полос поверхностных оксидов.

1. Формирование микрорельефа и методика эксперимента

Формирование микрорельефа поверхностей GaAs осуществлялось по известной технологии [5] в концентрированной азотной кислоте. Известно, что в процессе анизотропного травления скорости растворения кристалла GaAs в различных

кристаллографически направленными различны. Так, травители на основе концентрированной HNO_3 или ее смесей позволяют получать микрорельефы с различными морфологиями поверхности от неустойчивых полиэдральных до более устойчивых дендритных, причем в формировании микрорельефа взаимосвязанно участвуют такие параметры этого процесса, как температура, состав травителя, время травления, положение образца в объеме травителя и др.

Для создания микрорельефа химически очищенные образцы $n\text{-GaAs}$ марки АГЧО с концентрацией носителей заряда $\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, поверхностной ориентацией (100) подвергались травлению в концентрированной HNO_3 при температурах от -10°C до 20°C , что давало возможность управлять геометрическими параметрами микрорельефа.

Изменение морфологии микрорельефа поверхности и собственного оксида на ней в зависимости от продолжительности травления фиксировалось на растровом электронном микроскопе. Геометрические параметры рельефа определялись с помощью профилометра М-252. Снятие оксида производилось в 0.75% растворе HCl при $T = +45^\circ\text{C}$. Контроль за снятием оксида осуществлялся по ИК спектрам отражения. Кроме собственного, химического, исследовался также анодный окисел GaAs . Анодное окисление (АО) проводилось на химически очищенной поверхности с дендритной морфологией. Непосредственно перед АО с образцов снимался собственный оксид в 20% HCl . Процесс АО проводился в гальваностатическом режиме в электролите, состоящем из 1 ч. 3% водного раствора лимонной кислоты и 3 ч. этиленгликоля; pH раствора контролировался pH -метром pH-673 м и поддерживался равным 2.55. Контроль за процессом АО осуществлялся при помощи графических зависимостей напряжения формирования от времени окисления. Плотности токовой поляризации составляли $0.5\text{--}2 \text{ мА/см}^2$.

Спектры зеркального отражения измерялись в естественном свете при комнатной температуре в спектральном диапазоне $12\,000\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ на спектрометрах Perkin Elmer-237 и UR-10 с соответствующими приставками,

2. Спектры отражения и их динамика в процессе анизотропного травления

На рис. 1 (вставка) представлен ИК спектр отражения GaAs с микрорельефной поверхностью относительно спектра плоского образца с полированной поверхностью в широком диапазоне длин волн $\lambda = 7\text{--}50 \text{ мкм}$. Как видно, наиболее интенсивная полоса $\nu_1 = 805 \text{ см}^{-1}$ является характерной для данного колебательного спектра и по изменению ее интенсивности с толщиной оксида и геометрическими параметрами микрорельефа можно изучить динамику процесса и попытаться выяснить механизм усиления. Кривые 1, 2 на рис. 1 соответствуют времени травления 1 и 6 с в концентрированной HNO_3 (охлажденной до температуры -10°C), когда происходит зарождение мелких дендритных фигур с вкраплением между ними точечных островков собственного оксида. Максимальная интенсивность исследованной полосы (кривая 3) соответствует времени травления 1 с при $T = +20^\circ\text{C}$. На этой стадии микрорельеф приобретает дендритную форму (рис. 2, а), собственный оксид имеет островковый характер и усредненная толщина его не превышает $50\text{--}100 \text{ \AA}$. По мере увеличения времени травления толщина оксида возрастает, но интенсивность характерной полосы $\nu_1 = 805 \text{ см}^{-1}$ уменьшается, и при времени травления более 3 мин полоса почти исчезает. За это время микрорельеф претерпевает значительные изменения: происходит растравливание дендритных форм микрорельефа и дальнейшее сглаживание его шероховатости. Собственный оксид, получающийся в процессе такого травления, изменяется от островкового, частично заполняющего пространство между крупными дендритами, до толстой пленки (толщиной до $\approx 2 \text{ мкм}$), покрывающей почти всю поверхность образца (рис. 2, б). Отметим также, что спутанная полоса $\nu_2 = 840 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой маскировалась интенсивной полосой

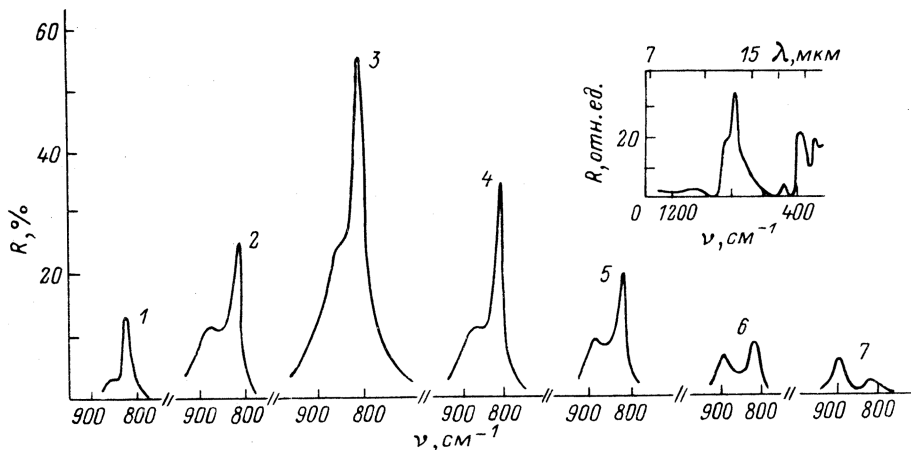


Рис. 1. Зависимость интенсивности отражательных полос $\nu_1 = 805 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 840 \text{ см}^{-1}$ колебательного спектра пленки As_2O_3 на поверхности анизотропно травленного GaAs от времени травления.

Значения времени травления: 1, 3 — 1 с; 2 — 6 с; 4 — 10 с; 5 — 30 с; 6 — 1 мин; 7 — 3 мин. $T_{\text{травл}} = -10$ (1, 2), 20°C (3, 7). На вставке — ИК спектр отражения анизотропно травленной поверхности GaAs.

$\nu_1 = 805 \text{ см}^{-1}$, по мере возрастания толщины оксида проявляется более четко и, даже когда полоса ν_1 почти исчезает, полоса ν_2 остается заметной.

Такое поведение полосы $\nu_1 = 805 \text{ см}^{-1}$, т. е. уменьшение ее интенсивности с возрастанием толщины оксида, указывает на необычную природу спектров отражения. Для подтверждения данного предположения был проведен эксперимент с анодным окислением. На исходных пластинах GaAs с плоской и микрорельефной поверхностями (микрорельефные поверхности были двух типов с оксидом и без оксида, методика снятия оксида описана выше) был выращен анодный окисел и измерены спектры отражения и пропускания в спектральной области $\lambda = 5 \div 25 \text{ мкм}$ поэтапно по мере увеличения толщины анодного окисла. Однако вплоть до толщины окисла $\approx 1500 \text{ \AA}$ характерные полосы ν_1 и ν_2 в спектрах отражения и пропускания не обнаружены. Это свидетельствует о том, что наблюдаемое усиление не может быть объяснено многократными внутренними отражениями, приводящими к увеличению интенсивности полос не более чем в $2n^2$ раз [7] (n — показатель преломления GaAs). Остается необъясненным усиление

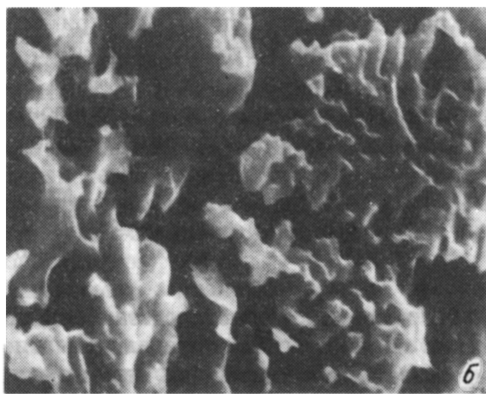


Рис. 2. Морфологические изменения микрорельефа на GaAs (100) в процессе анизотропного травления. Время травления: а — 1с, б — 3 мин.

интенсивности полос примерно в 1.5—2 порядка величины. Следует подчеркнуть, что, по данным растровой электронной и оптической микроскопии, наибольшая интенсивность колебательных полос наблюдается, когда собственный оксид состоит из островков, а может быть скопление молекул. По мере формирования оксида как сплошной пленки интенсивность указанной характерной полосы уменьшается. Таким образом, приходится констатировать, что в условиях данных экспериментов не работают законы классической оптики: с увеличением толщины поглощающей (отражающей) среды коэффициент поглощения (отражения) не возрастает, а уменьшается, т. е. работает другой механизм.

3. Динамика геометрических параметров микрорельефа

Для количественного определения геометрических параметров и оценки характера поверхностного рельефа монокристалла GaAs в процессе постадийного анизотропного травления были сняты профилограммы и проведен их статистический анализ [8]. Были построены автокорреляционные функции поверхности $G(x)$ и определены средняя корреляционная длина σ и среднеквадратичное отклонение от плоскости δ для исследуемых стадий сформированного дендритного микрорельефа. Автокорреляционные функции строились как второй статистический момент функции профиля, т. е.

$$G(x) = \langle S(x') - \langle S(x) \rangle, S(x' + x) - \langle S(x) \rangle \rangle,$$

где $S(x)$ — профиль поверхности, а $\langle S(x) \rangle$ — соответственно средняя линия.

Для практических целей использовалась формула

$$G(x_m) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N H(x_i) H(x_i + x_m),$$

где

$$H(x_i) = S(x_i) - \langle S(x) \rangle$$

— отклонение от среднего в узле i , N — число узлов.

В этом случае $\delta = \sqrt{G(0)}$ и характеризует, как обычно, среднеквадратичное отклонение профиля от средней линии (характеристика рельефа по вертикали). На рис. 3 представлены экспериментально полученные автокорреляционные функции для пяти стадий травления. Вид их начальной стадии $G(x) > 0$ можно описать гауссианом $G(x) = \delta^2 \exp(-x^2/\delta^2)$, а величину σ использовать как автокорреляционную длину («горизонтальная» характеристика рельефа).

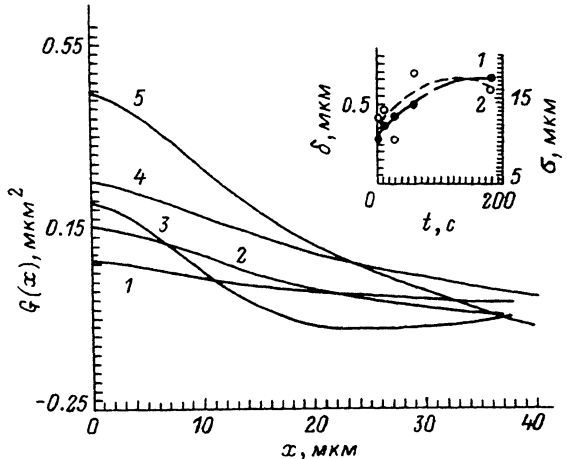
Для вычисления σ была использована формула

$$\sigma = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{1}{\delta^2} \int_0^{\infty} G^2(x) dx.$$

На вставке к рис. 3 представлены полученные величины σ и δ для различных стадий обработки. Из определения этих величин ясно, что если определение δ , так сказать, абсолютно, то величина σ , вообще говоря, определена в некоторой степени произвольно, о чем свидетельствует сильный разброс данных. Следует также отметить, что горизонтальное разрешение профилометра значительно хуже, чем вертикальное, и некоторая часть «мелкого» рельефа исключается из рассмотрения, что сказывается на точности определения корреляционной длины σ .

Рис. 3. Автокорреляционные функции $G(x)$ для различных стадий травления.

Время травления: 1 — 1 с, 2 — 10 с, 3 — 30 с, 4 — 1 мин, 5 — 3 мин. На вставке — зависимости среднеквадратичного отклонения δ (1) и автокорреляционной длины σ (2) от времени травления.



Приведенные результаты показывают, что в процессе анизотропного травления происходит увеличение высоты микрорельефа. Отношение δ/σ , характеризующее морфологию рельефа, приблизительно одинаково на начальных стадиях, когда рельеф имеет четко выраженный дендритнообразный характер, а затем изменяется на последних стадиях, что соответствует искаженному, растравленному рельефу. Кроме того, характер рельефа искажает окисел, оседающий не равномерно, а преимущественно во впадинах рельефа.

4. Обсуждение возможного механизма усиления колебательных полос

Итак, обнаружены аномально интенсивные колебательные полосы в спектрах отражения микроостровковой пленки As_2O_3 на микрорельефной поверхности GaAs. As_2O_3 представляют собой полярный диэлектрик, имеющий осциллятор с наибольшей силой в окрестности частоты ν_1 . GaAs — также полярный кристалл, область остаточных лучей которого расположена в диапазоне $268-290 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, микрорельефную поверхность GaAs со слоем собственного оксида можно смоделировать системой микрочастиц As_2O_3 в некоторой композитной матрице с диэлектрической проницаемостью $1 < |\epsilon(\omega)| < |\epsilon_{GaAs}(\omega)|$, причем области остаточных лучей, в которых диэлектрическая проницаемость отрицательна, не перекрываются. В таком случае системе микрочастиц в матрице свойственны две ветви граничных (локальных) фонон-поляритонов, причем верхняя из них расположена в окрестности частоты ν_1 (резонанс Ми). Из-за возбуждения локальных поляритонов напряженность поля падающей электромагнитной волны приобретает локальную добавку, пропорциональную отношению ϵ'/ϵ'' , а интенсивность линейных фотофизических явлений возрастает в $(\epsilon'/\epsilon'')^2$ раз [9]. Реализуемое на опыте усиление поля определяется конкуренцией двух процессов: вероятность возбуждения локального поляритона, т. е. превращения падающей плоской электромагнитной волны в поверхностную, и время жизни поверхностного возбуждения, т. е. вероятность радиационного распада и рассеяния на несовершенствах структуры. Из-за усиления поля вблизи резонанса Ми (частоты Фрелиха $\omega_F = \epsilon(\omega_F) + 2\epsilon_M(\omega_F) = 0$) сечение рассеяния фотонов резко возрастает (даже от одной микрочастицы) и длина свободного пробега l становится достаточно малой даже при малом заполнении матрицы микрочастицами $f \ll 1$.

Длина l была рассчитана в [10] применительно к диэлектрическим сферам рутила TiO_2 в полярном полупроводнике GaP, причем в этом случае аналогично нашему области остаточных лучей не перекрываются и соответственно разнесены частоты верхней и нижней граничных фонон-поляритонных ветвей. Кроме того, характерные TO и LO частоты осцилляторов в обеих системах близки по величине, что позволяет результаты [10] качественно применить к нашей системе. Согласно [10], при выполнении неравенства $l \leq \lambda/2\pi$ и $l \ll 1/\alpha$ (α — коэффициент

диссипативного поглощения в матрице) имеет место андерсоновская локализация фонон-поляритонов, т. е. их движение в неупорядоченной системе становится диффузионно-подобным и коэффициент диффузии стремится к нулю. Такая локализация света (фонон-поляритонов) на включениях As_2O_3 во впадинах микро-рельефа GaAs приводит к усилению поглощения до величины порядка $1/l_{лок}$, $l_{лок}$ — длина локализации (она рассчитана в [10] методом функций Грина для системы TiO_2 в GaP).

Контур области локализации в системе координат a, ω (a — радиус микро-частицы, ω — частота ИК света) представляет собой замкнутую кривую в диапазоне $a \approx 0.1 \div 1.0$ мкм. Это согласуется с нашими данными по характерному размеру микровключений As_2O_3 , когда эффект усиления ИК поглощения максимален, т. е. $\delta \approx 0.3 \div 0.5$ мкм.

Таким образом, обнаруженное аномальное поглощение света колебательными модами собственного оксида на микрорельефной поверхности GaAs предположительно может быть объяснено возбуждением локализованных полярных мод или андерсоновской локализацией фонон-поляритонов в случайно неупорядоченной системе.

Список литературы

- [1] Луфт Б. Д. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.
- [2] Агранович В. М., Миллс Д. А. Поверхностные поляритоны. М.: Наука, 1985. 522 с.
- [3] Дмитрук Н. Л., Литовченко В. Г., Стрижевский В. Л. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. Киев: Наукова думка, 1989. 374 с.
- [4] Дмитрук Н. Л. // Препринт ИП АН УССР. 1989. № 13-89.
- [5] Горбач Т. Я., Пидлисний Е. В., Свечников С. В. // ОПТ. 1988. Вып. 13. С. 34—39.
- [6] Горбач Т. Я., Подлисний Е. В., Свечников С. В. // Тез. доклада VI Респ. конф. по физическим проблемам МДП — интегральной электроники. Севастополь, 1990. С. 64.
- [7] Jablonowich E., Gody G. D. // JEEE Trans. Electron Devices. 1982. 29. N 2. P. 300—305.
- [8] Rasigni G., Rasigni M., Palmari J., Dussert C., Valmer F., Liebaria A. // JOSA A. 1988. V. 5. N 1. P. 99—103.
- [9] Кособукин В. А. // Поверхность. 1983. № 12. С. 5—21.
- [10] Ze Cheng, Shi-Wei Gu, Jun-Xin Fang // Phys. Letters A. 1988. V. 131. N 9. P. 524—528.

Институт полупроводников
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
9 апреля 1992 г.