

Оптическая анизотропия поверхностей (100) тройных соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

© В.Л. Берковиц, А.Б. Гордеева, В.М. Лантратов, Т.В. Львова

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

E-mail: berkovits@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 1999 г.)

Получены и исследованы спектры анизотропного отражения чистых поверхностей (100) тройных соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ для концентраций алюминия $0 \leq x \leq 0.5$. Для чистых, стабилизированных мышьяком поверхностей GaAs в спектральном диапазоне от 1.6 до 3.5 eV доминирует сигнал, обусловленный оптическими переходами в димерах As. В тройных соединениях с ростом концентрации алюминия этот сигнал уширяется и сдвигается в сторону меньших энергий, что объясняется появлением добавочных компонент, связанных с оптическими переходами в неэквивалентных димерах As, на объемных связях которых часть атомов Ga замещена атомами Al. Энергия оптического перехода в димере уменьшается с ростом числа замещенных атомов Ga. В работе установлены фундаментальные величины энергий оптических переходов в неэквивалентных димерах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-18144) и частичной поддержке проекта Миннауки "Поверхностные атомные структуры" (проект № 3.7.99).

В последнее время для исследований электронных состояний поверхностей полупроводников весьма широко используется оптическая модуляционная методика — спектроскопия анизотропного отражения [1]. В кубических полупроводниках она позволяет отделять слабые сигналы оптических переходов на поверхности от много более сильных сигналов объемных переходов, используя разницу в поляризационных свойствах. Поверхности (100) полупроводников A_3B_5 обладают в отличие от объема выраженной оптической анизотропией. Чистая поверхность, в частности, становится анизотропной в результате реконструкции, которая понижает ее симметрию. Это приводит к поляризации поверхностных оптических переходов, вследствие чего коэффициенты отражения для света, линейно поляризованного вдоль двух собственных осей поверхности, оказываются различными. Для поверхности (100) методика анизотропного отражения регистрирует спектральную зависимость сигнала

$$\Delta R/R = 2(R_{1\bar{1}0} - R_{110})/(R_{1\bar{1}0} + R_{110}),$$

где $R_{1\bar{1}0}$ и R_{110} — коэффициенты отражения нормально падающего на поверхность света, линейно поляризованного вдоль осей $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ соответственно. Поскольку объем полупроводников A_3B_5 в первом приближении может считаться оптически изотропной средой, то сигнал анизотропного отражения объема равен нулю. Отличный от нуля сигнал может формироваться только в реконструированном слое атомов поверхности.

Чистые поверхности (100) GaAs неоднократно исследовались в последние годы с помощью методики анизотропного отражения в ростовых условиях молекулярной пучковой эпитаксии [2], МОС-гидридной эпитаксии [3], а также при отжиге образцов, пассивированных растворами сульфидов [4]. В результате были установлены

характерные спектры, соответствующие известным реконструкциям поверхности (100). Однако интерпретация полученных спектров вызывает большие трудности, возникающие из-за того, что в них, кроме переходов между поверхностными состояниями, могут также проявляться и сигналы, обусловленные переходами в прилегающей к поверхности и возмущенной ею области объема кристалла. В частности, спектр обогащенной мышьяком поверхности (100) GaAs с реконструкцией $(2 \times 4)/C(2 \times 8)$ [2] обнаруживает сходство со спектром мнимой части диэлектрической проницаемости GaAs и состоит из двух широких линий, лежащих в области объемных переходов E_1 , $E_1 + \Delta_1$ (3 eV) и E'_0 (4.5 eV). Такое совпадение позволило соотнести наблюдаемые спектральные особенности с переходами в приповерхностном слое объема [5].

Согласно другой точке зрения [6–8], спектр анизотропного отражения поверхности (100) GaAs с реконструкцией $(2 \times 4)/C(2 \times 8)$ может быть связан непосредственно с переходами между электронными состояниями димеров мышьяка, являющихся базисными элементами данной реконструкции. Димер образуется из двух ближайших атомов мышьяка поверхности (100) и связан с четырьмя атомами Ga нижележащего слоя кристалла. Между орбиталями димера, имеющими преимущественную ориентацию вдоль оси $[1\bar{1}0]$ -поверхности, могут происходить оптические переходы. Расчеты, проведенные по методу сильной связи [7,8], соотносят спектральную особенность при энергии 3 eV с переходом электрона с заполненной оборванной орбитали на антисвязывающую орбиталь димера As.

Очевидно, что в первом случае анизотропия поверхности (100)GaAs связывается с переходами между электронными состояниями, делокализованными в припо-

верхностной области, а во втором — с переходами между локализованными состояниями на поверхности.

Экспериментальное подтверждение одной из данных точек зрения могут дать исследования твердых растворов тройных соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Параметр решетки этих соединений не зависит от концентрации Al. Поэтому можно ожидать, что на поверхности (100) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, стабилизированной мышьяком, будут формироваться димеры As той же конфигурации, что и на поверхности (100)GaAs. Однако в тройном соединении следует ожидать образования неэквивалентных димеров As из-за замещения атомов Ga в ближайшем окружении димера атомами Al. Если спектральная особенность при энергии 3 eV связана с делокализованными переходами в приповерхностном слое, то при увеличении концентрации Al в составе твердого раствора она будет испытывать смещение в область больших энергий, следуя за спектром диэлектрической проницаемости объема [9]. Если же эта особенность связана с переходами между электронными состояниями димера As, то можно ожидать, что она будет уширяться или даже расщепляться вследствие образования димеров с другой энергией оптического перехода.

Задачей настоящей работы является получение и исследование спектров анизотропного отражения чистых, стабилизированных мышьяком поверхностей (100) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Основная цель исследования состоит в том, чтобы выяснить, в какой мере эти спектры обусловлены локализованными на поверхности оптическими переходами в димерах мышьяка.

1. Экспериментальные результаты

Экспериментальная установка для регистрации спектров анизотропного отражения подробно описана в [10]. В экспериментах использовались эпитаксиальные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с $x = 0$ и 0.27 толщиной 6 μm , выращенные методом жидкофазной эпитаксии. Также использовались образцы с $x = 0.35$ и 0.5 толщиной 2.3 μm , выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии. Составы твердых растворов тройных соединений уточнялись по спектрам анизотропного отражения окисленных поверхностей образцов.

На рис. 1, *a-d* представлены спектры анизотропного отражения окисленных поверхностей (100) слоев $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ для нескольких значений x в диапазоне от 0 до 0.5. В спектре GaAs наиболее ярко проявляется спектральная особенность в области объемных переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$. Она возникает вследствие анизотропии линейного электрооптического эффекта, обусловленного электрическим полем слоя объемного заряда у поверхности [10,11]. С увеличением концентрации алюминия в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ эта особенность смещается в сторону больших энергий, отражая увеличение энергии переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ [9]. По положению минимума, которое соответствует энергии перехода E_1 , мы уточняли

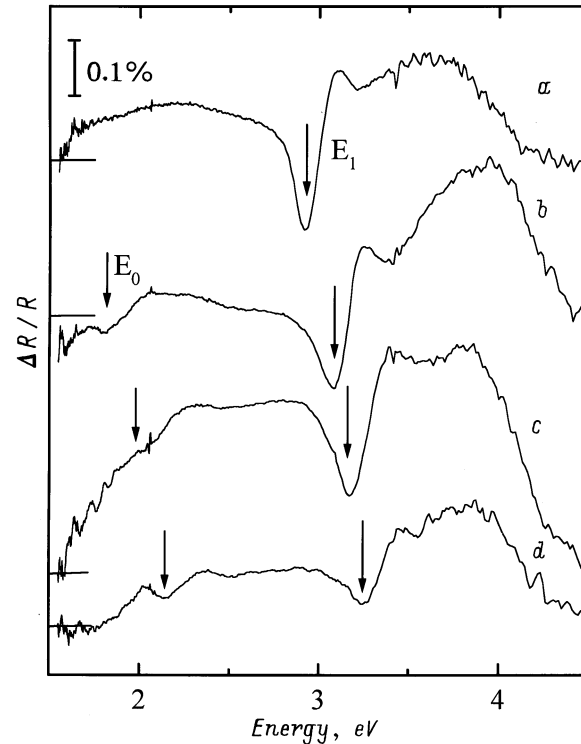


Рис. 1. Спектры анизотропного отражения окисленных поверхностей (100) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с концентрацией алюминия x : *a* — 0, *b* — 0.27, *c* — 0.35, *d* — 0.5. Стрелками указаны энергетические положения объемных переходов E_0 и E_1 . Слева чертой показаны уровни нулевых сигналов.

состав твердого раствора. Во всей исследуемой области в спектрах наблюдается также широкий бесструктурный сигнал, одной из возможных причин появления которого является эффект экранирования на границе раздела полупроводник/окисел [12]. В спектре рис. 1, *c* в области энергий, меньших края поглощения, наблюдаются осцилляции, связанные с интерференцией в слое твердого раствора.

На настоящий момент разработанной методики получения чистых поверхностей (100) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с помощью отжига образцов в сверхвысоком вакууме не существует. Ранее было показано, что реконструированную поверхность (100)GaAs можно получать, когда образец находится *in situ* в сульфидном пассивирующем растворе [13]. Разработанная экспериментальная процедура [13] была использована в данной работе применительно к тройным соединениям. Она заключалась в следующем. Образец закреплялся в кварцевой кювете, в которую заливался 1M раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, после чего сразу регистрировался спектр анизотропного отражения. Затем образец изолировался от внешнего освещения и продолжал выдерживаться в растворе в течение 90–120 min. За это время удаляется естественный окисел, вместо которого на поверхности образца формируется пассивирующее покрытие, препятствующее дальнейшему контакту поверхности с раствором. После

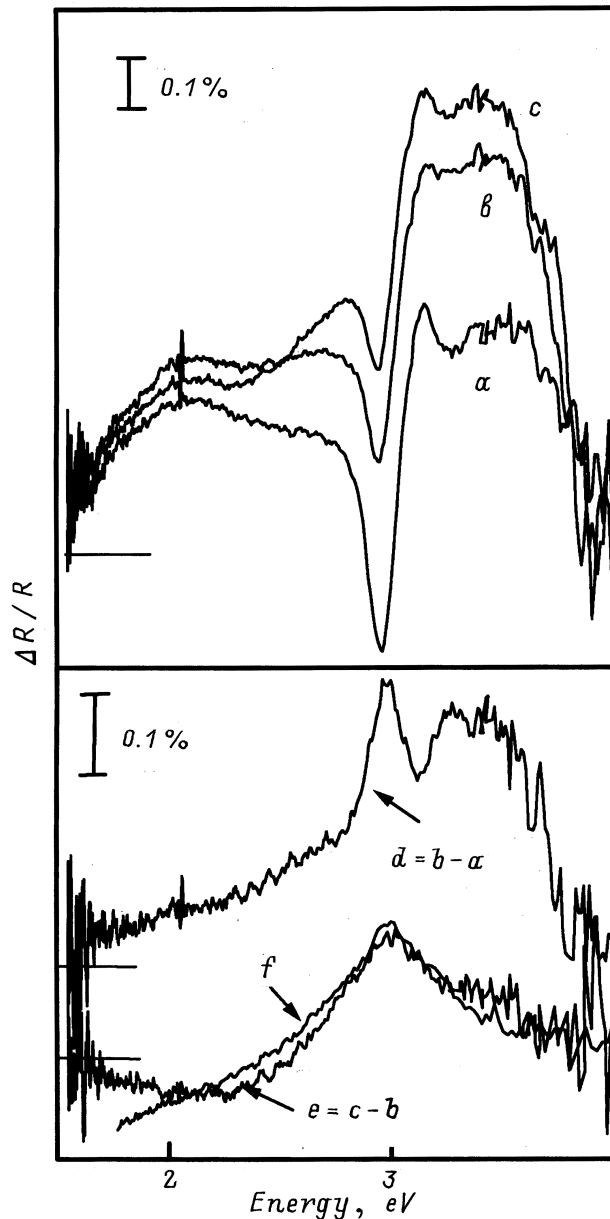


Рис. 2. Спектры анизотропного отражения, полученные от поверхности (100) образца GaAs, находящегося *in situ* в растворе Na_2S . Спектр (a) получен сразу после заливки раствора, спектр (b) — после темновой выдержки в растворе в течение 120 min, спектр (c) — в результате последующего освещения поверхности светом. Разностные спектры (d) и (e) характеризуют анизотропию, индуцированную соответствующей стадией обработки. Спектр (f), полученный в условиях сверхвысокого вакуума [10], является характерным спектром чистой поверхности (100) с реконструкцией (2×4) . Слева чертой показаны уровни нулевых сигналов.

чего вновь регистрировался спектр. Разность полученных спектров характеризует анизотропию, связанную с формированием на поверхности пассивирующего покрытия. Затем образец освещался в течение короткого времени (несколько минут) светом с энергией кванта,

большой ширины запрещенной зоны полупроводника, и опять регистрировался спектр анизотропного отражения. Как было показано в случае (100)GaAs, хемисорбционные связи As-S, формирующиеся во время темновой выдержки и доминирующие на поверхности кристалла, распадаются в результате такого освещения. Это приводит к формированию димеров мышьяка на поверхности под пассивирующим покрытием. При этом разность спектров после и до освещения оказывается идентична спектру чистой поверхности с реконструкцией (2×4) [14].

Рис. 2, a–c представляет спектры (100)GaAs, полученные в условиях описанной выше экспериментальной процедуры. При энергиях выше 3.5 eV во всех спектрах наблюдается уменьшение сигнала до нуля, что связано с поглощением света раствором. Спектр d на рис. 2 (разность спектров b и a) характеризует изменение спектров анизотропии, обусловленное темновой обработкой поверхности в растворе. Ниже 3.5 eV этот спектр представляет собой сумму монотонно растущего сигнала, связанного с формированием на поверхности пассивирующего покрытия [13], и узкой особенности около 3 eV, которая отражает изменение приповерхностного электрического поля [10]. Спектр e (разность спектров c и b) представляет собой сигнал анизотропии, индуцированный освещением пассивированной поверхности. Этот сигнал имеет форму спектральной линии с максимумом около 3 eV и совпадает с характерным спектром чистой поверхности (100) GaAs с реконструкцией (2×4) (кривая f) [14].

На рис. 3 представлены спектры анизотропного отражения чистых, стабилизированных мышьяком поверхностей (100) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученные аналогично спектру рис. 2, e. Как видно, линия, наблюдаемая в спектре (100)GaAs около 3 eV, в тройных соединениях с ростом концентрации Al заметно расширяется в сторону меньших энергий, а при $x = 0.5$ максимум сигнала также сдвигается в область меньших энергий.

2. Обсуждение результатов

Спектры анизотропного отражения тройных соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, представленные на рис. 3, очевидно не повторяют смещения спектров мнимой части диэлектрической проницаемости этих соединений в сторону больших энергий с ростом x . В то же время обнаруженные модификации спектров могут быть легко объяснены при условии, если доминирующий вклад в сигналы анизотропии в спектральном диапазоне 1.6–3.5 eV вносят локализованные на поверхности оптические переходы в димерах As. В спектре GaAs этому вкладу соответствует одиночная линия при энергии 3 eV. Расширение и смещение в сторону меньших энергий спектров анизотропного отражения тройных соединений с ростом x логично объяснить расщеплением этой линии из-за образования неэквивалентных димеров мышьяка, возникающих при замещении атомов Ga на объемных связях димера ато-

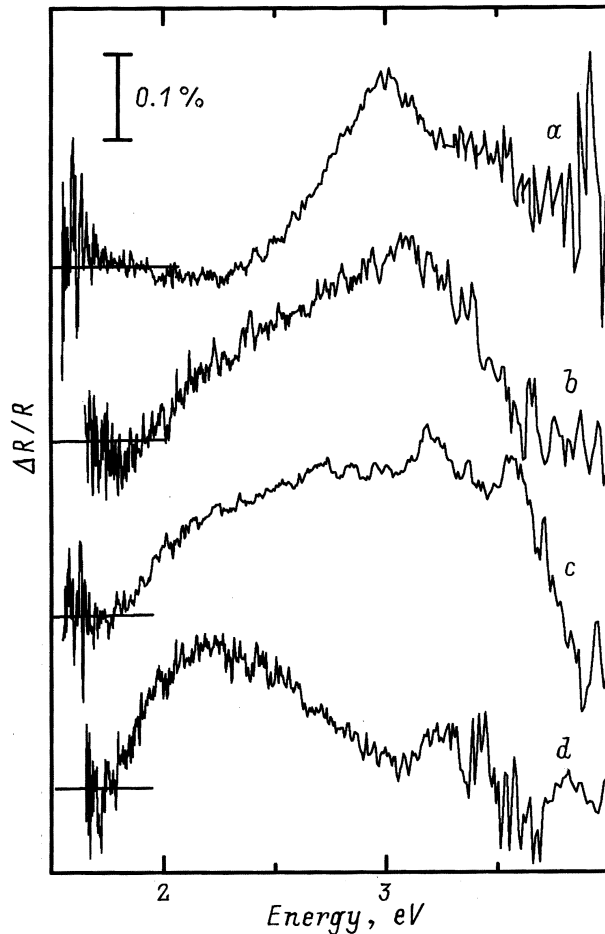


Рис. 3. Спектры анизотропного отражения чистых, стабилизированных мышьяком поверхностей (100) $Al_xGa_{1-x}As$ с концентрацией алюминия x : $a - 0$, $b - 0.27$, $c - 0.35$, $d - 0.5$. Слева чертой показаны уровни нулевых сигналов.

мами Al. При этом, как видно из спектров, энергия оптического перехода в неэквивалентных димерах должна уменьшаться с ростом числа замещенных атомов Ga. Это уменьшение качественно можно объяснить следующим образом. При замене атома Ga на более электроположительный атом Al электронная плотность на атоме As димера возрастет. При этом энергетический уровень электрона на оборванной орбитали димера, с которого происходит оптический переход, смещается в сторону уровня электрона в вакууме. Уровень антисвязывающего состояния димера также смещается вверх, однако поскольку это состояние более делокализовано, величина смещения меньше. В итоге энергия оптического перехода, регистрируемого в спектре анизотропного отражения, сдвигается в сторону меньших энергий. Точный расчет энергий оптических переходов в димерах As разных типов может быть выполнен в приближении метода сильной связи.

На рис. 4, *a* представлено разложение спектра анизотропного отражения поверхности (100)GaAs с ре-

конструкцией (2×4) с рис. 3, *a*. Согласно [14], в спектральном интервале от 1.6 до 3.5 eV этот спектр может быть представлен в виде суммы спектральной линии, описываемой контуром Гаусса с максимумом на 3 eV, и монотонно растущего, бесструктурного сигнала. Поскольку, как показывают эксперименты [15], последний сигнал сохраняется после полного окисления поверхности, можно предположить, следуя [16], что он отражает вклад приповерхностной области объема в сигнал анизотропии.

Разложение спектра чистой поверхности (100) $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ (рис. 3, спектр *d*) можно выполнить аналогично рис. 4, *a*, руководствуясь следующими простыми соображениями. Во-первых, широкий бесструктурный сигнал, индуцированный анизотропией объема, будет сильно смещен в сторону больших энергий из-за увеличения энергии объемных переходов в тройном соединении и почти не будет перекрываться

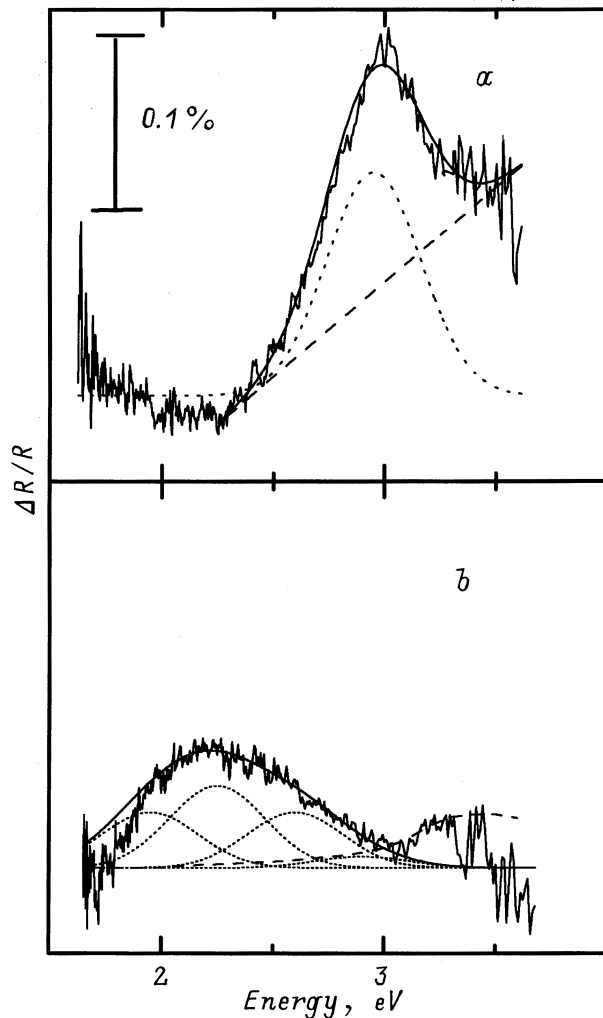


Рис. 4. Разложение спектров анизотропного отражения чистых поверхностей: $a - GaAs$, $b - Al_{0.5}Ga_{0.5}As$. Пунктирными кривыми показаны спектральные линии, соответствующие оптическим переходам в неэквивалентных димерах As. Штриховые кривые — вклад объема в сигнал анизотропного отражения.

Параметры спектров оптических переходов в неэквивалентных димерах As на поверхности (100) Al_{0.5}Ga_{0.5}As

Атомы на объемных связях димеров As	4Ga	3Ga+1Al	2Ga+2Al	1Ga+3Al	4Al
Энергетическое положение линий оптических переходов, eV	2.9	2.6	2.25	1.95	(1.6–1.65)?
Нормированная интегральная интенсивность (эксперимент)	0.06	0.255	0.38	0.255	
Относительная концентрация димеров As (расчет)	0.0625	0.25	0.375	0.25	0.0625

со спектральной особенностью, связанной с переходами в димерах As. Во-вторых, можно предположить, что компоненты разложения, соответствующие оптическим переходам в неэквивалентных димерах, имеют ту же полуширину, что и контур Гаусса на рис. 4, *a*. Поскольку при $x = 0.5$ процентное содержание атомов Ga и Al одинаково, то с наибольшей вероятностью на чистой поверхности Al_{0.5}Ga_{0.5}As должны образовываться димеры As с двумя атомами Ga и двумя атомами Al в ближайшем окружении. Следовательно, энергия соответствующего оптического перехода должна совпадать с положением максимума сигнала в спектре анизотропного отражения поверхности (100)Al_{0.5}Ga_{0.5}As. Полное число компонент расщепления линии димеров As, при условии, что энергия оптического перехода зависит только от числа замещенных атомов Ga, равно 5. На рис. 4, *b* часть спектра, соответствующая переходам в димерах, представлена в виде суммы четырех компонент, соответствующих четырем типам неэквивалентных димеров. Соседние компоненты разложения отстоят друг от друга по энергии на 0.3–0.35 eV. Это позволяет предположить, что пятая компонента разложения, соответствующая переходам в димерах As с четырьмя атомами Al в ближайшем окружении, должна лежать в области энергий 1.6–1.65 eV, что находится на краю рабочего диапазона установки. Энергетическое положение и нормированные интегральные интенсивности компонент разложения приведены в таблице.

Очевидно, что интенсивность каждой компоненты разложения должна быть пропорциональна концентрации димеров данного типа на поверхности. Относительная концентрация для каждого типа неэквивалентных димеров As на поверхности Al_{0.5}Ga_{0.5}As может быть оценена из вероятностных соображений. При условии, что общая концентрация димеров равна 1, искомые концентрации равны $C_4^k x^k (1-x)^{4-k}$, где k — число атомов Al в ближайшем окружении, а x — концентрация Al в твердом растворе. Рассчитанные по этому выражению концентрации неэквивалентных димеров для случая $x = 0.5$ приведены в таблице. Как видно из таблицы, вычисленные значения хорошо коррелируют с нормированными интегральными интенсивностями линий неэквивалентных димеров.

Таким образом, в результате работы установлены и исследованы спектры анизотропного отражения поверхностей (100) тройных полупроводниковых соединений

Al_xGa_{1-x}As. Спектры окисленных поверхностей тройных соединений подобны спектру GaAs. Это позволяет считать, что анизотропия отражения в случае тройного соединения также, как для GaAs, может быть представлена в виде суммы двух вкладов, один из которых вызывается приповерхностным электрическим полем, а другой связан с эффектом экранирования на границе раздела полупроводник/окисел. Спектры чистых, обогащенных мышьяком поверхностей Al_xGa_{1-x}As были получены с использованием невакуумной методики в условиях, когда образцы находились в растворах сульфида натрия. Обнаружено, что в спектральной области 1.6–3.5 eV сигналы анизотропного отражения обусловлены главным образом локализованными оптическими переходами в неэквивалентных димерах мышьяка, различающихся по числу атомов Al на объемных связях (от 0 до 4). С увеличением числа атомов Al на 1 энергия оптического перехода в димере падает примерно на 0.3 eV. Установлены фундаментальные величины энергий оптических переходов для четырех типов неэквивалентных димеров.

Кроме того, в спектрах чистых поверхностей Al_xGa_{1-x}As, так же как и в спектрах GaAs, присутствует бесструктурный, монотонно растущий сигнал, обусловленный переходами в приповерхностном, возмущенном слое объема полупроводника. С ростом x сигнал смещается в сторону больших энергий, примерно следуя за спектром мнимой части диэлектрической функции тройного соединения.

Авторы выражают признательность В.П. Улину за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] P. Chiaradia, G. Charotti. Chapter 3 in Photonic Probes of Surface. Elsevier Science, Holland (1995). P. 98.
- [2] M. Wassermeier, I. Kamiya, D.E. Aspnes, L.T. Flores, J.P. Harbison, P.M. Petroff. J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 2263 (1991).
- [3] I. Kamiya, D.E. Aspnes, H. Tanaka, L.T. Flores, J.P. Harbison, R. Bhat. Phys. Rev. Lett. **68**, 5, 627 (1992); O. Acher, S.M. Koch, F. Omnes, M. Defour, M. Razeghi, B. Drevillon. J. Appl. Phys. **68**, 3564 (1990).
- [4] V.L. Berkovits, D. Paget. Thin Solid Films **233**, 9 (1993).
- [5] R. Eryigit, I.P. Herman. Phys. Rev. **B56**, 15, 9263 (1997).
- [6] I. Kamiya, D.E. Aspnes, L.T. Flores, J.P. Harbison. Phys. Rev. Lett. **B46**, 15 894 (1992)

- [7] M. Murayama, K. Shirashi, T. Nakayama. Jpn. J. Appl. Phys. **Part 1, 37**, 4109 (1998).
- [8] Yia-Chung Chang, Shang-Fen Ren, D.E. Aspnes. J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 4 (1992); Shang-Fen Ren, Yia-Chung Chang. Phys. Rev. **B44**, 24 (1991).
- [9] D.E. Aspnes, S.M. Kelso, R.A. Logan, R. Bhat. J. Appl. Phys. **60**, 754 (1986).
- [10] В.Л. Берковиц, В.Н. Бессолов, Т.В. Львова, Е.В. Новиков, В.И. Сафаров, Р.В. Хасиева, Б.В. Царенков. ФТП **25**, 1406 (1991).
- [11] S.E. Acosta-Ortiz, A. Lastras-Martinez. Phys. Rev. **B40**, 1426 (1926).
- [12] U. Rossow, L. Mantese. D.E. Aspnes. Appl. Surf. Sci. **123/124**, 237 (1998).
- [13] V.L. Berkovits, A.O. Gusev, V.M. Lantratov, T.V. L'vova, A.B. Pushniy, V.P. Ulin, D. Paget. Phys. Rev. **B54**, R8369 (1996).
- [14] D. Paget, V.L. Berkovits, A.O. Gusev. J. Vac. Sci. Technol. **A13**, 2368 (1995).
- [15] V.B. Berkovits, P. Chiaradia, D. Paget, A.B. Gordeeva, C. Goletti. Surf. Sci. (1999), in press.
- [16] T. Nakayama. Phys. Stat. Sol. **b202**, 741 (1997).