

13.1

Влияние температуры роста на физико-химические свойства слоев низкотемпературного GaAs, созданных методом импульсного лазерного напыления

© Р.Н. Крюков, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, О.В. Вихрова, С.Ю. Зубков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kriukov.ruslan@yandex.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 12 декабря 2022 г.

Принято к публикации 12 декабря 2022 г.

Методом импульсного лазерного напыления получены слои низкотемпературного GaAs приборного качества с высоким удельным сопротивлением. Свойства слоев GaAs чувствительны к температуре процесса. При температуре роста менее 300°C слои характеризуются низкими значениями подвижности электронов и смещением стехиометрии GaAs в область обогащения мышьяком на уровне 1–2 at.%. При температуре выращивания более 300°C слои показывают улучшенное кристаллическое качество. Зависимость относительной интенсивности фотоэлектронной линии As 3d от температуры роста подтверждает указанную тенденцию с изменением температуры роста.

Ключевые слова: импульсное лазерное нанесение, эффект Холла, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.04.54519.19372

Процесс выращивания слоев GaAs при пониженной температуре (low temperature, LT-GaAs) известен с 80-х годов прошлого века [1]. Для формирования LT-GaAs используется практически исключительно молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), при этом в ростовой камере обеспечивается избыточная подача мышьяка [2]. Результатом избытка As в выращенных слоях считают низкое время жизни неравновесных носителей заряда и высокое удельное сопротивление [3]. Эти свойства обеспечили ряд важных приложений LT-GaAs, в частности, в генераторах и детекторах терагерцевого излучения [4], сверхбыстрых фотоприемниках [5]. Также известно использование таких слоев в технологии, например, в качестве дислокационных фильтров для выращивания гетероструктур GaAs/Si [6] и покровных слоев для структур с квантовыми точками [7].

Известны немногочисленные работы по LT-GaAs, полученному методом эпитаксии с использованием металлоорганических соединений [8,9]. Однако отнести этот метод к низкотемпературному выращиванию GaAs можно лишь довольно условно, поскольку при снижении температуры подложки (T_s) скорость роста резко снижается (например, до 0.05 nm/s при 445°C и до нуля при 400°C [8]) из-за падения скорости разложения триметилгаллия. Кроме того, при уменьшении T_s увеличивается концентрация неконтролируемых акцепторов (углерода) в слоях [8]. Указанных сложностей лишен метод импульсного лазерного напыления (ИЛН) в вакууме, в котором скорость нанесения распыляемого материала мало зависит от T_s . И хотя метод ИЛН успешно используется для формирования сильнолегированных примесями переходных элементов (Fe) ферромагнитных

слоев GaAs [10], свойства нелегированного арсенида галлия при использовании этого метода не изучены.

Для выращивания слоев LT-GaAs использовалась установка собственной разработки, представляющая собой цилиндрическую вакуумную камеру из нержавеющей стали, снабженную входным кварцевым окном для ввода лазерного излучения. Базовое давление в камере составляло $7 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ Па. Расстояние между вращающейся мишенью и подложкой составляло около 8 см. В качестве мишени использовался нелегированный GaAs. Излучение импульсного Nd:YAG-лазера (марки LQ-529), работающего на второй гармонике (длина волны 532 nm, энергия импульса ~ 250 mJ, длительность импульса 10 ns), фокусировалось на мишени в пятно размером ~ 1.5 mm². Частота повторения импульсов составляла 10 Hz. Подложки полуизолирующего GaAs(100) (epi-ready) непосредственно перед загрузкой обрабатывались в растворе HF:H₂O=1:10 для удаления естественного окисла, а в ростовой камере перед началом процесса выращивания проходили термообработку при 400°C в течение 30 min. Напыление слоев LT-GaAs производилось в течение 25 min при $T_s = 60 - 450$ °C со скоростью роста ~ 2 nm/min.

На структурах проводилось измерение электрических параметров с использованием эффекта Холла (установка Nanometrics HL5500). Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выполнялись на комплексе Omicron Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия). Для возбуждения эмиссии фотоэлектронов использовалось MgK α -излучение (1253.6 eV). При проведении эксперимента записывались фотоэлектронные линии O 1s, C 1s,

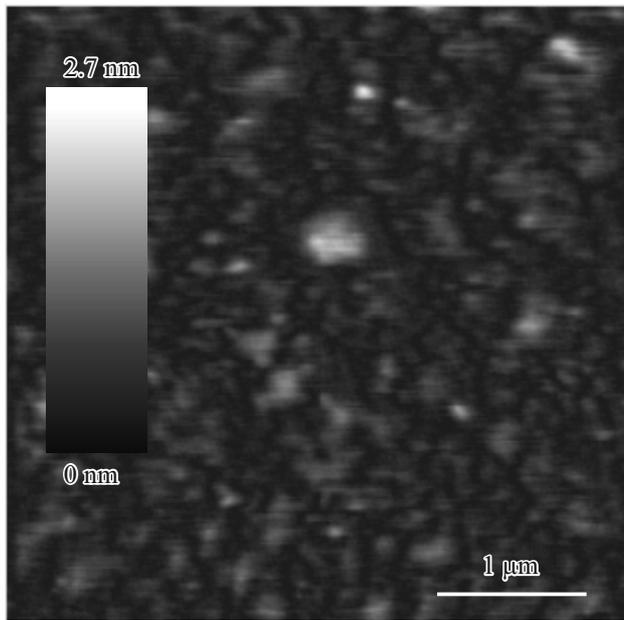


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности слоя LT-GaAs, выращенного при $T_s = 150^\circ\text{C}$.

As 3d и Ga 3d. Глубина анализа при этом составляла $3\lambda \sim 5\text{ nm}$. Значение λ (глубина свободного пробега фотоэлектрона) вычислено по методике, описанной в [11]. Диаметр области анализа составлял 3 nm. В камере удерживалось давление остаточных газов $5 \cdot 10^{-7}$ Па. Послойное профилирование осуществлялось травлением ионами Ar^+ с энергией 1 kV. При проведении этой процедуры давление в камере составляло $4 \cdot 10^{-4}$ Па. Угол между осью ионной пушки и нормалью к поверхности образца составлял 45° . Ионный ток, зарегистрированный на образце при травлении, составлял $3.8\ \mu\text{A}$. Температура образца при проведении всего эксперимента не превышала $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Спектральный анализ осуществлялся с использованием программных пакетов SDP v. 4.3 и CasaXPS по алгоритму коррекции спектров, описанному в [12].

С использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro (НТ-МДТ, Россия) были проведены исследования поверхности слоев (рис. 1). Шероховатость (среднеквадратичное отклонение RMS) поверхности слоев после роста составляла $0.1\text{--}0.2\text{ nm}$. Анализ топографии поверхности после ионного травления показал, что при использованных режимах профилирования значительной модификации не происходило.

Из измерений эффекта Холла следует, что поверхностное сопротивление (R) структуры LT-GaAs/подложка несколько уменьшается по сравнению с R_s для подложки без выращенного слоя ($5.4 \cdot 10^9\ \Omega/\text{sq}$). Как подложка, так и LT-GaAs показали n -тип проводимости. Расчет сопротивления слоя LT-GaAs (R_1) проводился по

двухслойной модели [13]:

$$R_1 = RR_s / (R_s - R),$$

$$\mu_1 = (\mu - \mu_s / (1 + \beta^{-1})) (1 + \beta) \text{ при } \beta = R_1 / R_s,$$

где R_1 — сопротивление слоя, R_s — сопротивление подложки, R — измеренное с использованием эффекта Холла сопротивление структуры, μ_1 — эффективная подвижность электронов в слое, μ — измеренное значение подвижности, μ_s — подвижность носителей заряда в подложке ($4810\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$). Результаты расчета представлены на рис. 2 для различных температур выращивания. Удельное сопротивление LT-GaAs ($5 \cdot 10^3\text{--}4 \cdot 10^4\ \Omega \cdot \text{cm}$) сравнимо со значениями, полученными в методе МЛЭ [2].

Подвижность электронов в слоях LT-GaAs, выращенных при температурах ниже 250°C , составляла $\sim 20\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. При $T_s = 300^\circ\text{C}$ и выше наблюдается резкое увеличение этого параметра, после чего величина стремится к значению подвижности, характерному для подложки (рис. 2). Вид зависимости $R_1(T_s)$ (рис. 2) позволяет говорить, что температура $T_s = 300^\circ\text{C}$ является критической. Выращивание при более высокой температуре приводит к увеличению подвижности электронов, вызванному улучшением кристаллического качества слоев, и соответствующему снижению слоевого сопротивления.

Анализ профилей распределения Ga и As, примеры которых представлены на рис. 3, *a* и *b*, позволяет утверждать, что слои, выращенные при $T_s < 300^\circ\text{C}$, имеют неоднородный состав по глубине. Независимо от T_s приповерхностные слои (до глубин $\sim 10\text{ nm}$) обогащены As. Вблизи границы раздела LT-GaAs/GaAs наблюдаются заметные флуктуации концентрации Ga и As. Спектры фотоэлектронной линии As 3d, записанные при исследовании слоев LT-GaAs, выращенных при температурах ниже 150°C (рис. 3, *c*), аппроксимированы тремя компонентами: основная при 41.5 eV (As–Ga), компонента с химическим сдвигом $+0.9\text{ eV}$ (ассоциируется с элементом As^0 [14]) и компонента со сдвигом

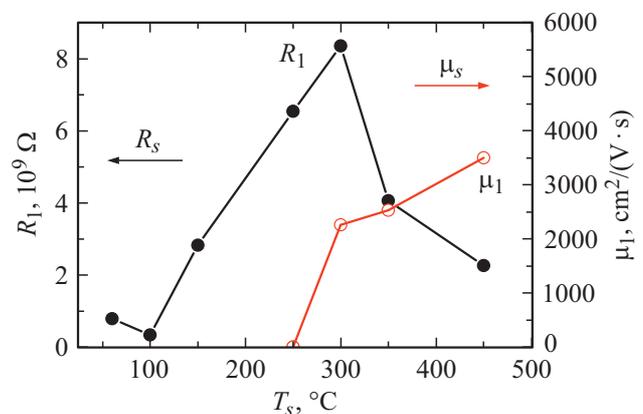


Рис. 2. Зависимости сопротивления R_1 и подвижности μ_1 электронов в слоях LT-GaAs от температуры выращивания.

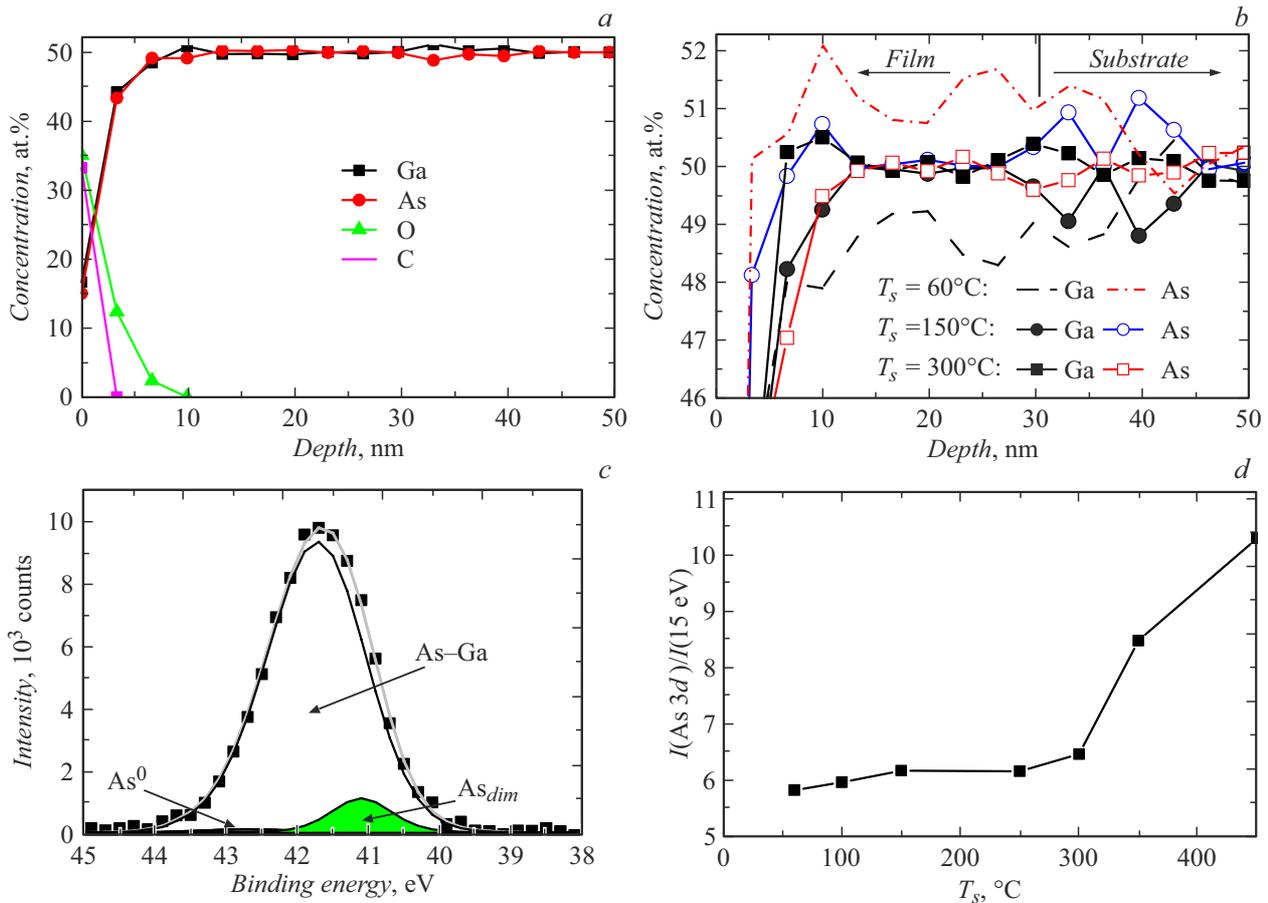


Рис. 3. *a* — профили распределения химических элементов по глубине в структуре LT-GaAs/GaAs, выращенной при температуре 350°C. *b* — профили распределения атомов Ga и As в структурах LT-GaAs/GaAs, созданных при $T_s = 60, 150$ и 300°C. *c* — спектральное разложение фотоэлектронной линии As 3d, записанной при анализе слоя LT-GaAs, выращенного при 60°C. Толщина сравненного слоя составляет 13 nm (точки — экспериментальные данные, серая кривая — сумма спектральных компонент). *d* — изменение отношения интенсивностей фотоэлектронной линии As 3d и фона, зарегистрированного при энергии связи 15 eV. При регистрации сигнала ось анализатора была параллельна нормали к поверхности образца.

–0.5 eV (димеры As–As [14]). Можно предположить, что в качестве элементного As^0 регистрируется мышьяк, находящийся в кластерах, или атомы As в междоузлиях. Для LT-GaAs, выращенного при 60°C, суммарное содержание As^0 и As_{dim} на глубине 10–20 nm от поверхности слоя составляет 1.5 at.%. При $T_s > 150^\circ C$ это значение составляет менее 0.5 at.%, что сопоставимо с погрешностью измерений методом РФЭС.

В ходе анализа фотоэлектронных спектров была выявлена зависимость относительной интенсивности линии As 3d от T_s (рис. 3, *d*). Причиной этого является существование пространственной анизотропии эмиссии фотоэлектронов [15]. Вид зависимости отношения интенсивностей фотоэлектронной линии $I(As\ 3d)$ и фона $I(15\ eV)$ от T_s косвенно указывает на незначительное изменение кристаллического качества при $T_s = 60\text{--}250^\circ C$. При $T_s > 300^\circ C$ слой по свойствам стремится к характеристикам подложки.

Таким образом, импульсное лазерное напыление может быть использовано для получения высокоомных

слоев LT-GaAs, пригодных для создания полупроводниковых приборов. Температура подложки при выращивании является важным параметром. При T_s меньше 300°C в слоях наблюдаются неоднородности химического состава и невысокое кристаллическое качество. При увеличении температуры роста выше 300°C подвижность электронов в слоях стремится к значениям выше $3000\text{ cm}^2/(V \cdot s)$, что связано с улучшением кристаллического качества.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-265.2022.1.2. Исследования электрических свойств проведены в рамках проекта РФФ № 23-29-00312.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Horikoshi, M. Kawashima, H. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** (10), L868 (1986). DOI: 10.1143/JJAP.25.L868
- [2] Н.А. Берг, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голошапов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня, *ФТТ*, **35** (10), 2609 (1993).
- [3] А.А. Пастор, П.Ю. Сердобинцев, В.В. Чалдышев, *ФТП*, **46** (5), 637 (2012). [A.A. Pastor, P.Yu. Serdobintsev, V.V. Chaldyshev, *Semiconductors*, **46** (5), 619 (2012). DOI: 10.1134/S106378261205017X].
- [4] А.А. Горбачевич, В.И. Егоркин, И.П. Казаков, О.А. Клименко, А.Ю. Клоков, Ю.А. Митягин, В.Н. Мурзин, С.А. Савинов, В.А. Цветков, *Крат. сообщ. по физике ФИАН*, **42** (5), 3 (2015). [A.A. Gorbachevich, V.I. Egorkin, I.P. Kazakov, O.A. Klimenko, A.Yu. Klokov, Yu.A. Mityagin, V.N. Murzin, S.A. Savinov, V.A. Tsvetkov, *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, **42** (5), 121 (2015). DOI: 10.3103/S1068335615050012].
- [5] C. Tannoury, M. Billet, C. Coinon, J.-F. Lampin, E. Peytavit, *Electron. Lett.*, **56** (17), 897 (2020). DOI: 10.1109/IRMMW-THz46771.2020.9370757
- [6] Д.С. Абрамкин, М.О. Петрушков, Е.А. Емельянов, М.А. Путьято, Б.Р. Семягин, А.В. Васев, М.Ю. Есин, И.Д. Лошкарёв, А.К. Гутаковский, В.В. Преображенский, Т.С. Шамирзаев, *Автометрия*, **54** (2), 85 (2018). DOI: 10.15372/AUT20180210 [D.S. Abramkin, M.O. Petrushkov, E.A. Emel'yanov, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, A.V. Vasev, M.Yu. Esin, I.D. Loshkarev, A.K. Gutakovskii, V.V. Preobrazhenskii, T.S. Shamirzaev, *Optoelectron. Instrum. Proc.*, **54** (2), 181 (2018). DOI: 10.3103/S8756699018020103].
- [7] В.Н. Неведомский, Н.А. Берг, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путьято, Б.Р. Семягин, *ФТП*, **43** (12), 1662 (2009). [V.N. Nevedomskii, N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, *Semiconductors*, **43** (12), 1617 (2009). DOI: 10.1134/S1063782609120082].
- [8] H. Sakaguchi, T. Mishima, T. Meguro, Y. Fujiwara, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **165**, 012024 (2009). DOI: 10.1088/1742-6596/165/1/012024
- [9] I. Demir, A.E. Kasapoğlu, H.F. Budak, E. Gür, S. Elagoz, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **90** (2), 20301 (2020). DOI: 10.1051/epjap/2020190216
- [10] A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, P.B. Demina, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, V.E. Milin, Yu.M. Kuznetsov, R.N. Kriukov, A.A. Konakov, N.Yu. Tabachkova, *Semicond. Sci. Technol.*, **35** (12), 125032 (2020). DOI: 10.1088/1361-6641/abbd5c
- [11] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1** (1), 2 (1979). DOI: 10.1002/sia.740010102
- [12] A.V. Boryakov, S.I. Surodin, R.N. Kryukov, D.E. Nikolichev, S.Yu. Zubkov, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, **229**, 132 (2018). DOI: 10.1016/j.elspec.2017.11.004
- [13] Е.В. Кучис, *Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования* (Радио и связь, М., 1990), с. 52–55.
- [14] M.V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, *J. Phys. Chem. C*, **114** (49), 21385 (2010). DOI: 10.1021/jp104321e
- [15] S. Hofmann, *Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science* (Springer, Berlin, 2013), p. 30–62. DOI: 10.1007/978-3-642-27381-0