

УДК 621.315.592

Формирование естественного окисла на зеркалах лазерных гетероструктур в системе GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb в местах выхода слоев с высоким содержанием Al

© П.А. Дементьев, М.С. Дунаевский[¶], И.В. Макаренко, В.Н. Петров,
А.Н. Титков, А.Н. Baranov*, D.A. Yarekha*, R. Laiho⁺

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

* CEM2, Universite de Montpellier II,
34095 Montpellier, France

⁺ Wihuri Physical Laboratory, Turku University,
FIN 20014 Turku, Finland

(Получена 3 марта 2006 г. Принята к печати 17 марта 2006 г.)

Исследовано развитие в атмосферных условиях естественного окисла на зеркалах лазерных гетероструктур GaSb/GaInAsSb/Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07} в местах выхода на поверхность зеркал слоев с высоким содержанием Al. С этой целью методами сканирующей зондовой микроскопии изучалось изменение со временем топографии лазерных зеркал, полученных скалыванием гетероструктур в атмосферных условиях, а также в сверхвысоком вакууме. Было отслежено окисление слоев Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07} на поверхности зеркал на протяжении более года и показана длительность развития окисла в течение нескольких месяцев, однако с наступающим затем насыщением при толщине окисла на уровне одного микрона. Естественное окисление протекает с увеличением объема окисляемого слоя, что вызывает его возвышение над поверхностью лазерного зеркала примерно на треть полной толщины развивающегося окисла. Исследования в вакууме позволили исключить предполагавшееся ранее проявление здесь эффекта пластического вытягивания слоев с высоким содержанием Al над поверхностью скола в момент скола. На начальной стадии окисления возвышение окисла над поверхностью имеет необычную вогнутую область в верхней части, исчезающую по мере развития окисла. Предложено объяснение наблюдаемой трансформации формы окисла, предполагающее изменение химического состава окисла по мере увеличения его толщины.

PACS: 68.65.FG, 81.05.Ea, 81.65.Mq, 68.37.Ps

1. Введение

В настоящее время существует значительный интерес к полупроводниковым гетероструктурам на основе системы GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb, связанный с возможностью создания на их основе светодиодов и лазеров, работающих в спектральном диапазоне 3–5 мкм при комнатной температуре [1–3]. Однако такие лазерные структуры содержат ограничительные слои GaAlAsSb с высоким содержанием Al, материал которых подвержен активному окислению в атмосферных условиях уже при комнатной температуре. Естественное окисление слоев GaAlAsSb начинается в местах выхода слоев на поверхность лазерных зеркал и далее способно распространяться в глубину приборной структуры. Интенсивное окисление поверхности лазерных зеркал вблизи активной области прибора может оказать влияние на параметры работы и долговечность лазеров и требует изучения. К сожалению, естественное окисление соединений III–V с высоким содержанием Al, будучи хорошо известным эффектом, до сих пор не получило достаточно подробного экспериментального изучения.

Среди соединений III–V наибольшее внимание процессу окисления было уделено в материалах AlAs и GaAlAs [4–10]. Однако так сложилось, что в основном изучалось не естественное окисление этих материалов в атмосферных условиях, а окисление в специально создаваемой влажной атмосфере при высоких температурах около 400°C. Этот способ влажного окисления (*wet oxidation*), предложенный в работе [4], позволяет быстро и контролируемо окислять слои AlAs и GaAlAs в приборных структурах на нужную глубину, а при необходимости и на всем их протяжении. При этом получаемый окисел структурно однороден, имеет хорошие изолирующие свойства и низкий коэффициент оптического преломления, что делает его пригодным для создания областей электрического и оптического ограничения в приборных структурах. В результате метод высокотемпературного окисления во влажной атмосфере нашел разнообразные применения, например для электрической пассивации светодиодов [11,12], селективного окисления слоев AlAs или GaAlAs в вертикальных лазерах для формирования интерференционных зеркал [13,14] и круговых диафрагм, ограничивающих протекание тока [15]. Что же касается естественного окисления, то авторам данной работы не удалось найти надежных данных о развитии естественного окисла во

[¶] E-mail: Mike.Dunaeffsky@mail.ioffe.ru

времени и о возможной глубине его проникновения под окисляемую поверхность. Здесь можно упомянуть работы [8,9], в которых было обращено внимание на деградацию образцов гетероструктур GaAlAs/AlAs/GaAs при длительном хранении в атмосферных условиях. В работах наблюдались расслоение гетероструктур на краях образцов и развитие глубоких структурных дефектов покрывающего слоя GaAlAs. Деградация образцов была объяснена естественным окислением Al-содержащих слоев. При этом, однако, прямые наблюдения областей естественного окисления, определение их размеров и формы в работах не проводились.

При сопоставлении высокотемпературного во влажной атмосфере и естественного окисления слоев с высоким содержанием Al интересно отметить различное проявление так окисленных слоев в топографии сколов гетероструктур. При применении высокотемпературного окисления во влажной среде из-за изменения структуры и химического состава объем окисляемого слоя уменьшается, что проявляется в утонении окислившегося слоя [16,17] и одновременно его опускании под поверхность на сколе гетероструктуры [18]. В то же время на сколах гетероструктур, естественно окислившись в атмосферных условиях, слои, богатые Al, обычно возвышаются над поверхностью. Это возвышение в слабом виде наблюдается уже для гетероструктур Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs с малым содержанием Al ($x_{Al} = 0.34$) в слое GaAlAs, возвышение которого над поверхностью скола составляет доли нанометра [19]. В сверхрешетках AlAs/GaAs наблюдалась существенно большая приподнятость слоев с Al над поверхностью скола на высоту 50–60 нм [20]. Интересно отметить предложенное в этой работе необычное объяснение природы возвышения слоев, богатых Al, состоящее в пластическом вытягивании слоев AlAs над поверхностью скола при его получении. Для лазерных структур GaInAsSb/GaAlAsSb также наблюдалось возвышение слоев с Al над поверхностью зеркал на высоту 12 нм [21]. При этом была обнаружена необычная форма возвышений, а именно, наличие вогнутости в их верхней части.

Цель настоящей работы — проведение непосредственного изучения развития во времени и пространстве процесса естественного окисления богатых Al слоев на зеркалах лазерных гетероструктур GaSb/Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07}/Ga_{0.65}Al_{0.35}AsSb/Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07} с квантовыми ямами GaInAsSb в активной области. С этой целью изучалась топография лазерных зеркал, полученных скалыванием в атмосферных условиях и в сверхвысоком вакууме (СВВ). Эксперимент в СВВ условиях, в которых окисления поверхности не происходит, ставился с целью проверки возможности пластической деформации слоев с высоким содержанием Al при скалывании. Топографии зеркал изучались в вакууме методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), а в атмосферных условиях методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

2. Экспериментальная часть

Исследовалась топография зеркал лазерной структуры n -GaSb/ n -Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07}/Ga_{0.65}Al_{0.35}AsSb/ p -Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07} с тремя квантовыми ямами GaInAsSb в активной области, полученной методом молекулярно-пучковой эпитаксии [1]. Организация структуры и ее энергетическая диаграмма представлены на рис. 1, а. Лазерные зеркала получались скалыванием структуры по кристаллическим плоскостям (110) и (1 $\bar{1}$ 0). Для получения атомарно-гладких поверхностей сколов и уменьшения плотности ступенек скола образцы с лазерной структурой первоначально утонялись со стороны подложки GaSb до толщин менее 200 мкм. Проведенное сопоставление показало, что характер и параметры рельефа сколов, вызванного окислением, не зависели

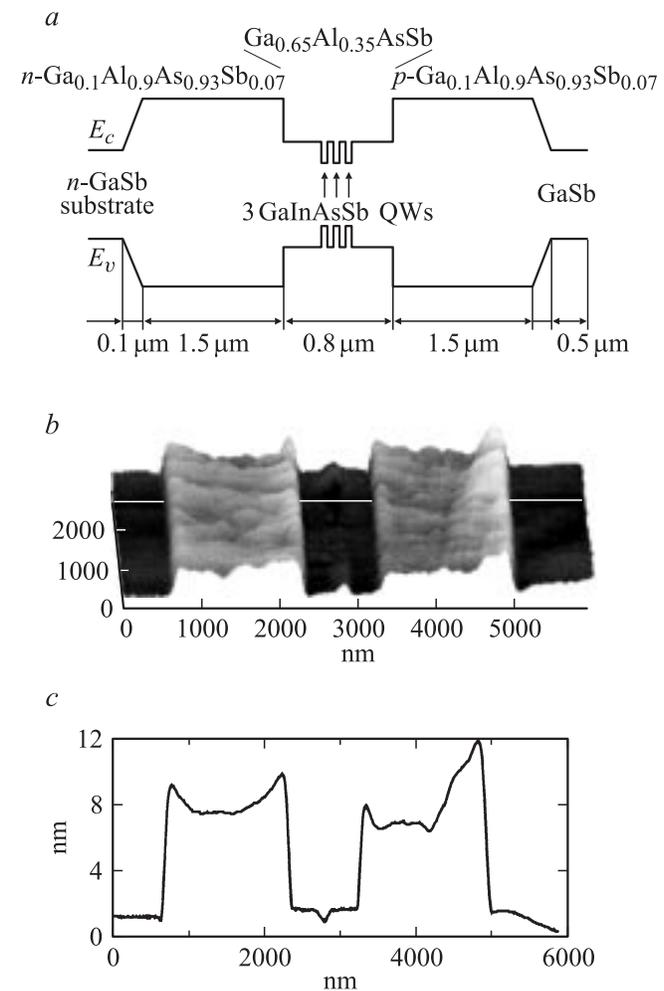


Рис. 1. Зонная диаграмма (а) и АСМ-топография поверхности зеркала (b) лазерной гетероструктуры GaSb/Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07}/Ga_{0.65}Al_{0.35}AsSb/Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07} с тремя квантовыми ямами GaInAsSb в активной области. Топография поверхности зеркала получена после хранения зеркала в атмосферных условиях в течение суток. Приведен также профиль поверхности зеркала (с), зарегистрированный вдоль белой линии в (b).

от ориентации сколов. СТМ-исследования топографии сколов в вакууме проводились на приборе GPI-300.03 (производство ЦЕНИ при ИОФАН г. Москва) в режиме измерения постоянного тока. Иглы для СТМ-исследований изготавливались электролитическим перетравливанием вольфрамовой проволоки диаметром 0,2 мм в щелочном электролите с последующим прогревом в высоковакуумной камере. АСМ-исследования топографии сколов в атмосферных условиях проводились на приборе Р-47 SEMI (производство фирмы НТ-МДТ, г. Зеленоград) в контактной и полуконтактной (*tapping*) модах. В качестве зондов применялись кремниевые кантилеверы с радиусом закругления вершин зондирующих пирамид 15–20 нм (CSG11 и NSG11) производства фирмы НТ-МДТ.

В работе была также определена относительная твердость сильно окисленных участков поверхности, для чего была применена АСМ-мода измерения локальной твердости [22]. В этой моде зондирующая пирамида находится в контакте с изучаемой поверхностью, а удерживающее ее коромысло зонда приводится в колебания на частоте механического резонанса зонда у поверхности. Сканируя зондом поверхность и отслеживая изменения амплитуды его колебаний, можно судить об относительной твердости различных участков поверхности. Более мягкие участки проявляются по уменьшению амплитуды колебаний зонда из-за возрастания на таких участках потерь энергии колебаний [22,23].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1, *b* показана АСМ-топография поверхности скола лазерной структуры, полученная после хранения сколотой структуры в атмосферных условиях в течение суток. Отчетливо наблюдается возвышение слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ над поверхностью скола на высоту 6–7 нм, что можно также видеть и из профиля поверхности, приведенного на рис. 1, *c*. Интересно отметить практически одинаковое возвышение слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ как над областями GaSb, не содержащими Al, так и над активной областью лазера $\text{Ga}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{AsSb}$ с меньшим содержанием Al. Топографическое изображение и профиль одновременно выявляют ярко выраженную вогнутую форму верхних участков возвышений, ранее обнаруженную в работе [21].

На рис. 2 приведено СВВ СТМ-топографическое изображение поверхности скола лазерной структуры, на этот раз выполненного в вакууме. Сколотый образец сохранялся в вакууме до СТМ-измерений более трех суток. На изображении отчетливо наблюдается гетерограница между слоем $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ и активной областью $\text{Ga}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{AsSb}$ с меньшим содержанием Al. На изображении черной линией наложен профиль поверхности вдоль направления, перпендикулярного гетерогранице. Приведенный профиль показывает, что после скальвания и хранения лазерной гетероструктуры в вакууме

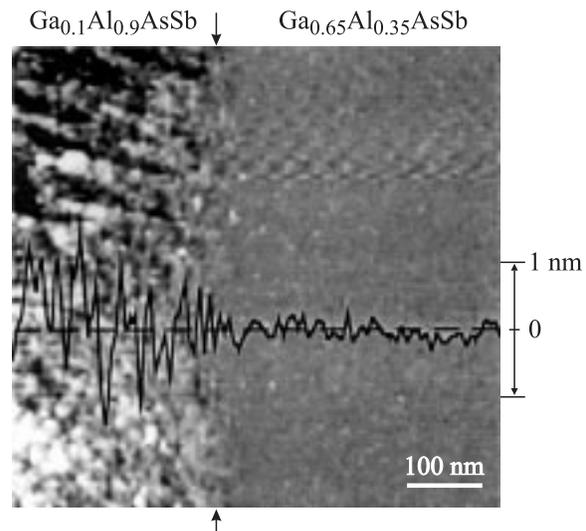


Рис. 2. СТМ-топография и профиль лазерного зеркала, полученного сколом гетероструктуры в сверхвысоком вакууме и сохранявшегося в вакууме трое суток.

не происходит возвышения слоя $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ над поверхностью скола. В изображении можно заметить только несколько большую шероховатость скола в области слоя $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$, но без смещения его среднего уровня относительно соседнего слоя $\text{Ga}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{AsSb}$.

На рис. 3 представлены АСМ-наблюдения топографии лазерного зеркала в атмосферных условиях в течение года. За этот период высота возвышений росла и затем стабилизировалась на уровне примерно 190 нм (см. рис. 3, *a* и *b*). На рис. 3, *b* можно также видеть изменение со временем формы профиля возвышений. Начальная вогнутость верхней части возвышений со временем выравнивается и затем исчезает. На рис. 3, *c* построена зависимость высоты возвышения в его средней части от времени. Некоторое увеличение наклона полученной зависимости на уровне 50 нм мы связываем с увеличением на несколько процентов уровня влажности атмосферы в соответствующий период измерений при среднем уровне влажности 40%. Полученная зависимость показывает, что наблюдаемые возвышения интенсивно развиваются на протяжении примерно 2-х месяцев и затем их рост насыщается.

Интересно было выяснить вопрос о присутствии и глубине модификации слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ под поверхностью лазерного зеркала. Для этого после экспонирования поверхности зеркала в атмосфере проводилось повторное скальвание лазерной структуры перпендикулярно поверхности зеркала и слоям структуры. Схема скола представлена на рис. 4, *a*. АСМ-топография второго скола регистрировалась в течение часа после получения скола. На рис. 4, *b* и *c* показаны АСМ-топографии вторых сколов для двух образцов с первоначальным хранением зеркал в атмосферных условиях

в течение 1 и 3 месяцев (*b* и *c* соответственно). Отчетливо наблюдается протекание модификации слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ под поверхностью зеркал при одновременном отсутствии модификации прилегающих слоев (см. рис. 4, *c*). Модифицированные области имеют четко очерченные фронты, позволяющие определить, что глубина модификации слоев превышает высоту их возвышения над поверхностью примерно в 1.5–2 раза. Интересно отметить меньшую скорость модификации

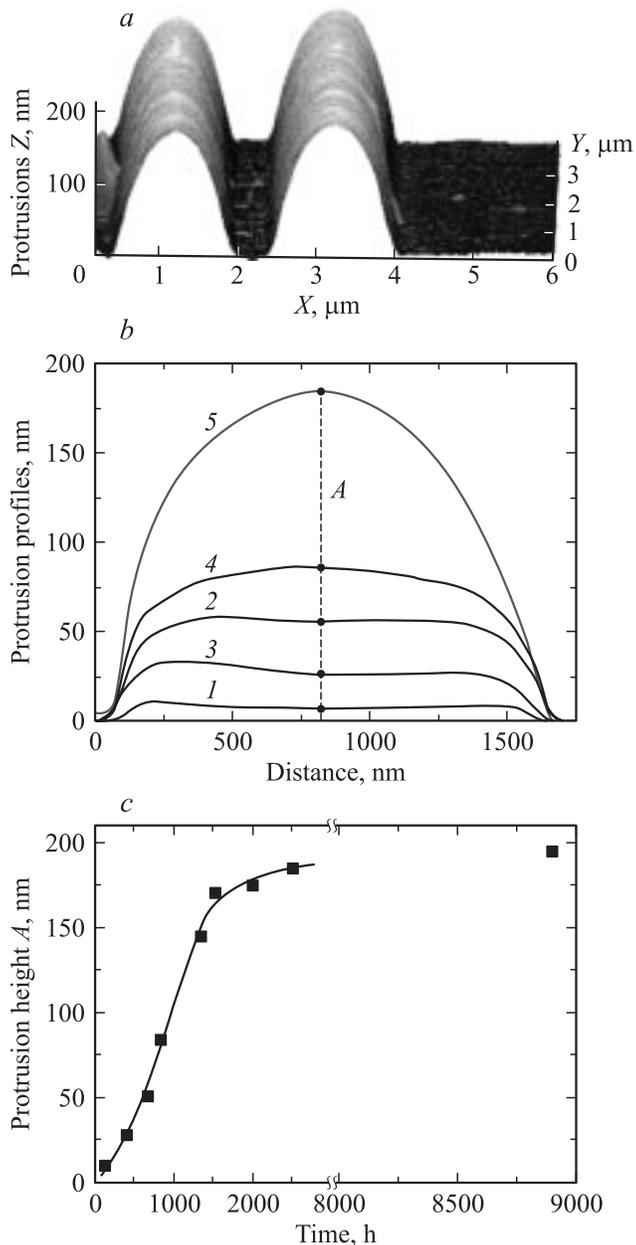


Рис. 3. Развитие окисления слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ на поверхности лазерного зеркала: АСМ-топография лазерного зеркала через 1 год хранения в атмосферных условиях (*a*), эволюция профиля возвышения окисленных слоев над поверхностью зеркала (*b*), зависимость высоты возвышения окисленного слоя в его средней части от времени хранения в атмосферных условиях (*c*).

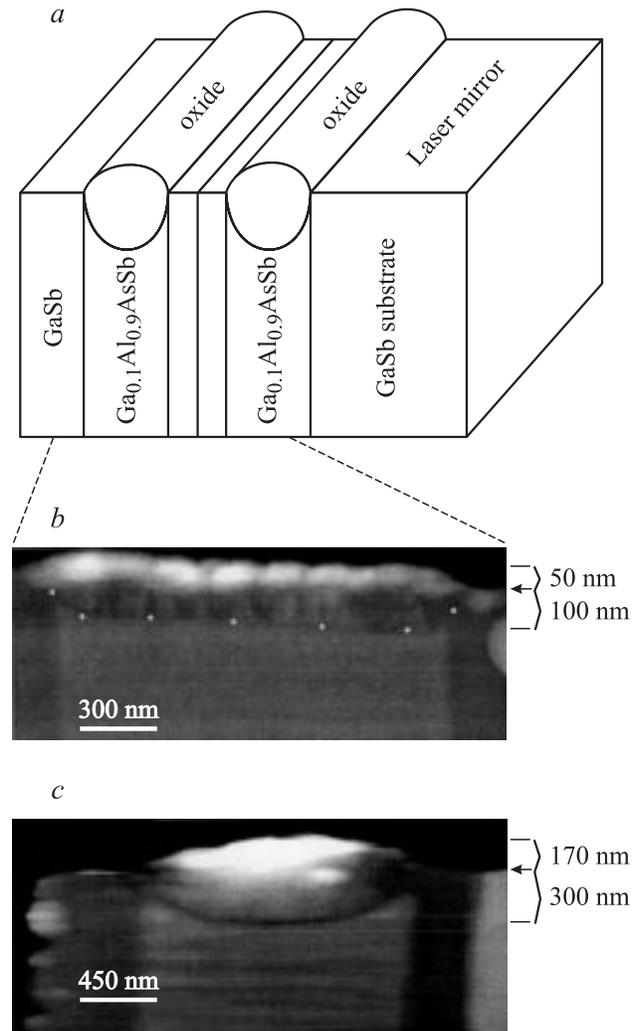


Рис. 4. Наблюдение модификации слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ под поверхностью лазерного зеркала: схема взаимного расположения первого скола (лазерное зеркало) и второго скола, перпендикулярного зеркалу и слоям гетероструктуры (*a*). АСМ-топографии поверхностей второго скола, полученного после хранения сколотых лазерных гетероструктур в атмосферных условиях в течение 1 (*b*) и 3 (*c*) месяцев. Топографии вторых сколов регистрировались в течение часа с момента скола.

слоя $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ вблизи интерфейсов с соседними областями, о чем говорит искривление первоначально планарного фронта модификации и его существенно более глубокое продвижение в центральной части слоя.

На рис. 5 приводится сопоставление АСМ-топографии (*a*) и карты твердости (*c*) лазерного зеркала. Топографическое изображение и его профиль (*b*) показывают наличие на поверхности ступенек скола, идущих вдоль интерфейсов. Слой $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ в левой части изображения содержит одну такую ступеньку, и его поверхность имеет два уровня. Плоские ступеньки скола, относящиеся к одному материалу, не проявляются

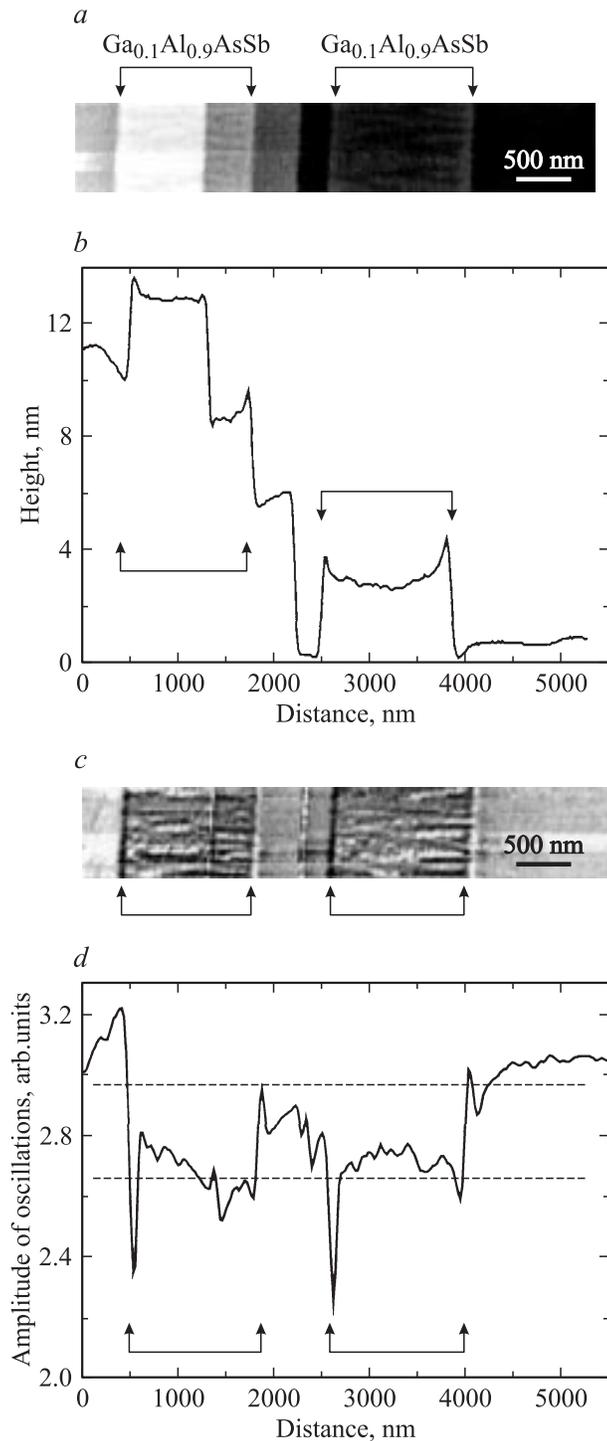


Рис. 5. Карта локальной твердости поверхности лазерного зеркала с возвышающимися окисленными слоями $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$: АСМ-топография поверхности лазерного зеркала (а), профиль топографии (b), карта локальной твердости поверхности зеркала (с) и профиль карты твердости (d).

в карте твердости, где, однако, отчетливо наблюдается уменьшение твердости возвышений в области слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ относительно соседних областей. Особенности в карте твердости на краях ступенек скола

обуславливаются изменением геометрии контакта АСМ-зонд–поверхность в этих местах и в настоящей работе не обсуждаются.

Завершая представление экспериментальных результатов, рассмотрим более детально профиль возвышений слоя $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ на самых начальных стадиях их развития. В эксперименте первую топографию зеркала лазерной гетероструктуры удавалось получать не ранее чем через 20–25 мин после скола гетероструктуры. Изображение одной из первых топографий и ее профиль

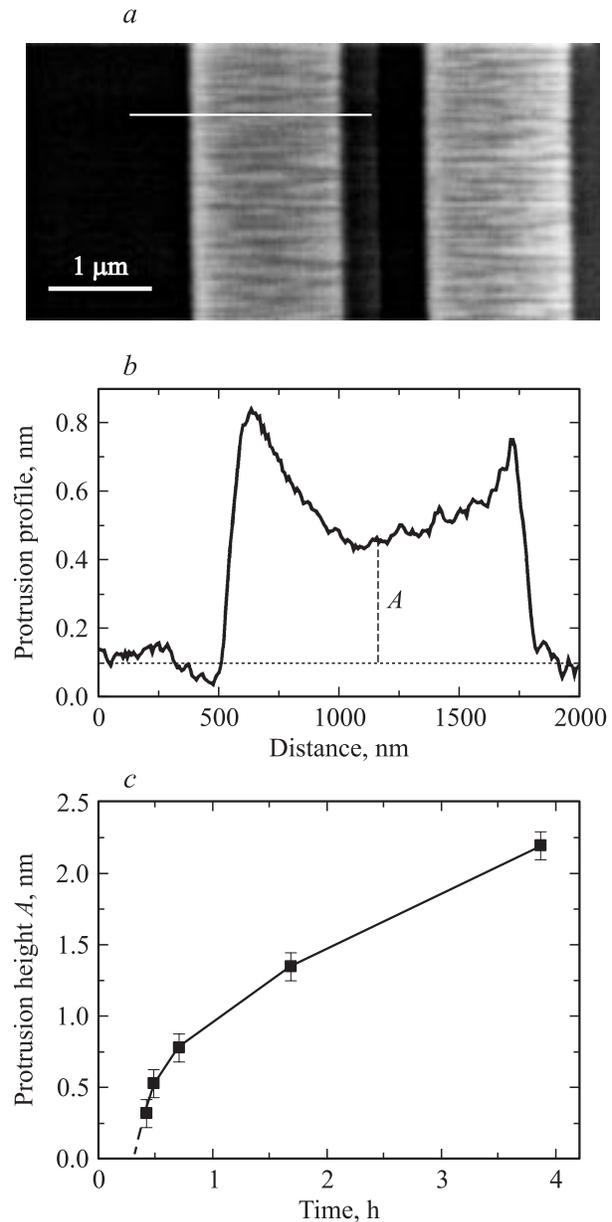


Рис. 6. Начальная стадия окисления слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$: АСМ-топография лазерного зеркала непосредственно после выполнения скола гетероструктуры в атмосферных условиях (а), профиль возвышения слоя $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ над поверхностью зеркала (b), зависимость высоты возвышения в средней части от времени в первые часы после выполнения скола (с).

приведены на рис. 6, *a* и *b*. Обращает на себя внимание большая глубина прогиба в центральной части возвышения, достигающая половины, если не больше, высоты возвышения на его краях. На рис. 6, *c* приведена зависимость высоты возвышения в центре от времени в первые часы после скола. Экстраполяция этой зависимости в область малых времен предполагает ее пересечение с осью времени и уход в область отрицательных значений высот. Это может означать, что сразу после скальвания слой $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ сначала несколько опускается под поверхность лазерного зеркала, и уже только потом начинается их возвышение над поверхностью.

4. Обсуждение результатов

Высоковакуумные исследования топографии зеркал лазерных структур, полученных сколом в вакууме, показывают, что при скальвании не происходит пластического вытягивания слоя $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ с высоким содержанием Al над поверхностью скола (см. рис. 2). Это прямое наблюдение расходится с заключением работы [20] о связи рельефа сколов сверхрешеток AlAs/GaAs с пластической деформацией слоев AlAs. Наблюдавшееся нами в атмосферных условиях долговременное развитие возвышения слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ над поверхностью лазерных зеркал, сопровождавшееся все более глубокой модификацией слоев и под их поверхностью, позволяет соотнести эти наблюдения естественному окислению слоев с высоким содержанием Al. Дополнительным подтверждением этому служит отсутствие заметных эффектов возвышения и модификации для соседствующего слоя $\text{Ga}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{AsSb}$ с существенно меньшим содержанием Al.

Развитие естественного окисления слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ происходит довольно медленно, в течение нескольких месяцев. При этом, однако, этот процесс идет с насыщением и не должен приводить к полному окислению зарощенных слоев GaAlAsSb на всем их протяжении в объеме структуры, как это предполагалось в работах [8,9]. Правильнее говорить о формировании „пробки“ из окисла, закрывающего слои GaAlAsSb на поверхности лазерного зеркала от дальнейшего взаимодействия с атмосферой. При этом следует учитывать зависимость толщины „пробки“ окисла от содержания Al в слое. Для исследованных слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ наблюдалось насыщение максимальной толщины естественного окисла на уровне 0.5 мкм при возвышении над поверхностью лазерного зеркала до 0.2 мкм. Увеличение содержания Al в слое на $\Delta x = 0.03$ приводило к подъему возвышения до 0.4 мкм. Отметим, что скорость окисления и глубина развития окисла также зависят от толщины зарощенного слоя и заметно снижаются при ее уменьшении [24]. Нами исследовались широкие слои толщиной более 1 мкм. Можно предположить, что в случае сверхрешеток GaAlAsSb/GaInAsSb, с периодом

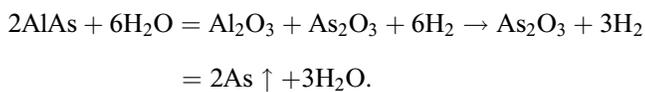
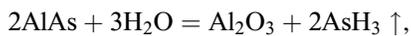
в субмикронном диапазоне эффекты естественного окисления будут заметно слабее по сравнению с наблюдаемыми в этой работе. Важно также отметить существенно большую толщину окисла в средней части окисляемого слоя по сравнению с участками слоя вблизи интерфейсов с соседними слоями, что связано с выгнутостью фронта окисления в направлении развития окисления. Аналогичная выгнутая форма фронта окисления наблюдалась и в случае высокотемпературного окисления во влажной среде [17]. К сожалению, авторам этой работы не удалось найти исследований, в которых бы давалось объяснение формы фронта окисления.

Возвышение окисленных слоев над поверхностью лазерного зеркала свидетельствует о том, что естественное окисление протекает с увеличением объема окисляемого слоя. При увеличении объема окисленного слоя в общем случае развивается давление на соседствующие слои и возможно появление эффектов расклинивания и растрескивания гетероструктур. В наших исследованиях такие эффекты не наблюдались. Проведенные нами АСМ-исследования локальной твердости поверхности сколов (см. данные рис. 5) показывают, что участки возвышения окисленных слоев $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ характеризуются меньшей твердостью по сравнению с соседними областями. Из величины уменьшения амплитуды колебаний АСМ-зонда в области возвышений окисленного слоя $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ следует оценка относительного уменьшения модуля Юнга для окисла на уровне 10–15% [25]. Можно предположить, что отсутствие расслоения и деградации исследованных нами структур как раз и обусловливается меньшей твердостью окисленных слоев GaAlAsSb относительно соседних лазерной структуры. Более мягкие окисляемые слои GaAlAsSb расширяются в свободное пространство над поверхностью зеркала и не оказывают разрушающих давлений на стенки соседних слоев.

Обратимся далее к рассмотрению изменения формы естественного окисла по мере его нарастания. Данные рис. 6 позволяют предположить, что на начальной стадии формирования окисла имело место даже проседание слоя $\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ под поверхность зеркала. В этой связи интересно обратить внимание на структуру топографии вогнутой поверхности верхней, окисленной части слоя на рис. 6, *a*, где отчетливо наблюдается наличие плотно расположенных параллельных тяжей, простирающихся на поверхности окисла от одного интерфейса к другому. Формирование такой структуры возможно в случае растяжения слоя окисла в направлении, перпендикулярном интерфейсам. Прогиб вниз верхней части окисла и наличие поперечных тяжей на его поверхности, на наш взгляд, могут говорить об уменьшении его относительного объема в первые моменты развития при еще малых толщинах в несколько нанометров и объясняться растяжением окисла при неизменной геометрии окружающей более жесткой лазерной структуры. При больших толщинах нарастающего окисла дальнейшее его развитие идет с

увеличением относительного объема окисляемого слоя, приводящего к возвышению окисла над поверхностью. Понижение в верхней части окисла некоторое время сохраняется, а затем при больших величинах возвышения нивелируется.

Наблюдаемое поведение в развитии естественного окисла можно попробовать объяснить, если вспомнить, что формирование окисла при высокой температуре во влажной среде идет с уменьшением относительного объема окисляемого слоя [16,17]. В этом случае в качестве основных окислительных реакций рассматриваются следующие [5,7]:



Все реакции сопровождаются выделением газообразных компонент AsH_3 или As , которые могут покидать окисел при высокотемпературном окислении. Действительно, в работах [5,26] непосредственно наблюдалось уменьшение содержания As на 2 порядка в слоях AlAs и GaAlAs соответственно после высокотемпературного окисления во влажной среде. Остающиеся компоненты $\text{AlO}(\text{OH})$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеют меньший молярный объем в сравнении с AlAs [5], а компонента Al_2O_3 при чуть большем по сравнению с AlAs молярном объеме [18] требует для своего образования две молекулы AlAs . Отмеченные обстоятельства и обуславливают относительное уменьшение объема слоя окисла, получаемого во влажной атмосфере при высокой температуре. В случае естественного окисления, происходящего при комнатной температуре, выход газообразных компонент AsH_3 и As из толщи окисла должен быть затруднен, что подтверждается данными сопоставительного анализа остаточной концентрации As в различно окисленных слоях AlAs [5]. Анализ химического состава окисленных слоев AlAs толщиной 100 нм, подвергнутых естественному окислению и окислению во влажной атмосфере при высоких температурах, показал, что в первом случае среднее содержание As в слое окисла было на порядок выше. Здесь важно отметить, однако, что содержание As и после естественного окисления оказалось меньше, чем до окисления, т.е. и при естественном окислении содержание мышьяка в окисленном слое несколько снижается.

Опираясь на наши наблюдения и приведенное выше краткое рассмотрение основных окислительных реакций, мы полагаем, что на первом этапе естественного окисления при еще очень малых толщинах окисла в несколько нанометров реакции окисления могут идти с активным уходом газообразных компонент AsH_3 и As . А именно, начальное образование естественного окисла

может протекать с уменьшением его относительного объема. При больших же толщинах естественного окисла его дальнейшее нарастание идет с удержанием все большей части газообразных компонент мышьяка, что вызывает уменьшение плотности растущего окисла и обуславливает наблюдаемое увеличение его относительного объема.

5. Заключение

В работе непосредственно наблюдалось формирование естественного окисла на зеркалах лазерных гетероструктур $n\text{-GaSb}/n\text{-Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}/\text{Ga}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{AsSb}/p\text{-Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ в местах выхода слоев с высоким содержанием Al . Естественный окисел развивается в течение длительного времени, нескольких месяцев, но затем развитие окисла насыщается. При этом его полная толщина может достигать заметных значений на уровне микрона. Развитие естественного окисла сопровождается увеличением объема окисляемого слоя. Материал окисла является более мягким по сравнению с материалами окружающих слоев лазерной структуры и увеличение его объема сопровождается возвышением окисленных слоев над поверхностью лазерных зеркал. Величина возвышения составляет примерно треть от полной толщины окисла. Окисление слоев под поверхностью зеркала происходит неравномерно, быстрее в центре слоев и медленнее вблизи гетерограниц с соседними слоями, что приводит к не планарной, а сильно выгнутой в глубину образца форме фронта естественного окисления.

На первых этапах развития естественного окисла его внешняя поверхность имеет необычную выпукло-вогнутую форму, трансформирующуюся в обычную выпуклую форму по мере утолщения окисла. Наблюдение выпукло-вогнутой формы внешней поверхности естественного окисла позволяет предположить, что первоначально формирование окисла идет не с увеличением, а с уменьшением его относительного объема.

Предполагавшееся ранее пластическое вытягивание слоев с высоким содержанием Al над поверхностью сколов гетероструктур в ходе развития скола в работе обнаружено не было.

Авторы работы выражают благодарность своему коллеге А.В. Анкудинову за полезные обсуждения и помощь в эксперименте, а также Российскому фонду фундаментальных исследований и Wihuri фонду в Финляндии за оказанную финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] D.A. Yarekha, A. Baranov. Electron. Lett., **36**, 537 (2000).
- [2] C. Sirtori, J. Nagle. Physique, **4**, 639 (2003).
- [3] R. Teissier. Appl. Phys. Lett., **85**, 167 (2004).
- [4] J.M. Dallesasse, N. Holonyak, A.R. Sugg, T.A. Richard, N. El-Zein. Appl. Phys. Lett., **57**, 2844 (1990).

- [5] A.R. Sugg, N. Holonyak, Jr., J.E. Baker, F.A. Kish, J.M. Dallesasse. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1199 (1991).
- [6] H. Nickel. *J. Appl. Phys.*, **78**, 5201 (1995).
- [7] C.I.H. Ashby, J.P. Sullivan, K.D. Choquette, K.M. Geib. *J. Appl. Phys.*, **82**, 3134 (1997).
- [8] J.M. Dallesasse, P. Gavrilovic, N. Holonyak, Jr., D.W. Nam, E.J. Vesely. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2436 (1990).
- [9] D.A. Kellogg, N. Holonyak, Jr., R.D. Dupuis. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1608 (2000).
- [10] W. Narwaski, M. Wasiak, W. Bedyk, A. Passaseo, V. Tasco, M.T. Todaro, R. Joray, J.X. Chen, R.P. Stanley, A. Fiore. *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 333 (2004).
- [11] T.A. Richard, N. Holonyak, Jr., F.A. Kish, M.R. Keever, C. Lei. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2972 (1995).
- [12] B.P. Tinkham, R.D. Dupuis. *J. Appl. Phys.*, **87**, 203 (2000).
- [13] A.L. Holmes, M.R. Islam, R.V. Chelakara, F.J. Cuiba, R.D. Dupuis, M.J. Ries, E.I. Chen, S.A. Maranowski, N. Holonyak, Jr. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2831 (1995).
- [14] M.H. MacDougal, P.D. Dapkus, V. Pudikov, H. Zhao, G.M. Yang. *IEEE Phot. Techn. Lett.*, **7**, 229 (1995).
- [15] N. Ohnoki, F. Koyama, K. Iga. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3262 (1998).
- [16] R.D. Twesten, D.M. Follstaedt, K.D. Choquette, R.P. Schneider, Jr. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 19 (1996).
- [17] T. Takamori, K. Takemasa, T. Kamijoh. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 659 (1996).
- [18] S. Guha, F. Agahi, B. Pezeshki, J.A. Kash, D.W. Kisker, N.A. Wojarczuk. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 906 (1996).
- [19] A.B. Анкудинов, В.М. Улин, В.П. Евтихийев, А.Н. Титков. *ФТП*, **33**, 594 (1999).
- [20] M.R. Castell, A. Howie, D.A. Ritchie. *Acta Mater.*, **46**, 579 (1998).
- [21] Ph. Leveque, P. Girard. *Appl. Surf. Sci.*, **157**, 251 (2003).
- [22] U. Rabe, K. Janser, W. Arnold. *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 3281 (1996).
- [23] М.С. Дунаевский, J.J. Grob, А.Г. Забродский, R. Laiho, А.Н. Титков. *ФТП*, **38**, 1294 (2004).
- [24] B. Koley, M. Dagenais, R. Jin, G. McLane, F. Johnson, R. Whaley, Jr. *J. Appl. Phys.*, **84**, 600 (1998).
- [25] A.E. Efimov, S.A. Saunin. *Proc. Int. Workshop on Scanning Probe Microscopy* (Nizhny Novgorod, March 3–6, 2002), **79–81**.
- [26] L.J. Chou, K.C. Hsieh, D.E. Wohlert, K.Y. Cheng, N. Finnegan. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 6932 (1998).

Редактор Л.В. Беляков

Native oxide formation on the mirror of GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb laser heterostructure at the openings of Al-rich layers

P.A. Dementyev, M.S. Dunaevskii, I.V. Makarenko, V.N. Petrov, A.N. Titkov, A.N. Baranov*, D.A. Yarekha*, R. Laiho[†]

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
* CEM2, University of Montpellier II,
34095 Montpellier, France
[†] Wihuri Physical Laboratory, Turku University,
FIN 20014 Turku, Finland

Abstract The native oxidation in ambient atmosphere of the openings of Al-rich layers on cleaved mirrors of a GaSb/GaInAsSb/Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07}-based laser heterostructure ($x = 0.9–0.93$) was investigated. The time evolution of the cleaved laser mirrors topography was studied by means of scanning probe microscopy methods (Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy) under ambient and ultra-high vacuum conditions. The investigations have been performed over one year and demonstrate an intensive growth of the native oxide at the Ga_{0.1}Al_{0.9}As_{0.93}Sb_{0.07} layer during first two months with further saturation of the oxide thickness to the value of one micron. The native oxidation proceeds with the expansion of the volume of oxidized layer which leads to appearance of elevations at the laser mirror, the height of the elevations being only one third of the total thickness of the oxide. The ultra-high vacuum studies allowed us to exclude the role of earlier predicted effects of plastic deformation of Al-rich layers due to cleaving the heterostructure. At the initial stage of oxidation the nanometer high elevation of oxide demonstrates unusual concave shape at the top, which disappear with a further growth of the oxide elevation. The concave shape of elevation indicates the initial reduction of the volume of oxidized layer at the beginning of oxidation. Transformation of the volume reduction to volume expansion during the oxide growth we relate with alteration of chemical composition of oxide with the growth of oxide thickness.