

УДК 621.315.592:548.736.324:538.971;537.533.73

Н. А. Валишева, Т. А. Левцова, М. А. Путято, Б. Р. Семягин,  
В. А. Селезнев, В. В. Преображенский

Институт физики полупроводников СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: pvv@isp.nsc.ru

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРНО-СОВЕРШЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ИНДИЯ

Исследовались способы получения гладкой поверхности подложек InAs(111)A. Пластины обрабатывались в различных травильных средах с последующим вакуумным отжигом с использованием потока индия и без него. После удаления окисного слоя проводилось наращивание слоя InAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии. На каждом этапе морфология поверхности контролировалась методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что обработка в растворе HCl в изопропиловом спирте при последующем термическом отжиге позволяет получить более гладкую поверхность. Использование индия в процессе отжига усиливает этот эффект. Были определены режимы термодесорбции окисла с поверхности InAs(111)A в вакууме и в потоке индия, а также определен характер изменения шероховатости поверхности с увеличением толщины выращенного эпитаксиального слоя.

*Ключевые слова:* морфология поверхности, InAs, химическая обработка, вакуумный отжиг, эпитаксиальный рост.

### Введение

При разработке технологии создания МДП-структур на полупроводниках типа  $A^{III}B^V$  основное внимание уделяется формированию границы раздела полупроводник-диэлектрик. Это относится и к технологии изготовления приборов на основе МДП-структур на InAs. Электрофизические параметры границы раздела определяются степенью совершенства исходной поверхности полупроводниковой подложки, которое в значительной степени задается способом ее обработки перед осаждением диэлектрика. Традиционно подложка подвергается химической обработке с использованием различных травителей, а также растворов, обычно кислот, для удаления собственных окислов. Но получить гладкую на атомарном уровне поверхность InAs(111)A химическими методами достаточно сложно. Поэтому поиск новых составов для проведения процесса химической обработки InAs(111)A является актуальной задачей. Известно, что атомарно-гладкие слои различных полупроводниковых соединений могут быть получены с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Предварительным условием нанесения выравнивающего эпитаксиального слоя

является термическое удаление окислов с поверхности подложки. Этот процесс требует оптимизации, так как приводит к ухудшению морфологии поверхности и, как следствие, к увеличению толщины эпитаксиального слоя, необходимого для ее выравнивания.

Целью данной работы являлось исследование различных способов получения гладкой поверхности подложек InAs (111)A, включающих химическую обработку, вакуумный отжиг и наращивание выравнивающих слоев методом МЛЭ.

### Эксперимент

В работе исследовалась морфология поверхности сильнолегированных подложек  $n^{++}$  ( $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) InAs с ориентацией (111)A. Использовались три варианта химической обработки. В первом случае образцы обрабатывали только в щелочном растворе моноэтаноламина (МЭА) с концентрированной перекисью водорода в соотношении 1:1 в течение двух минут при комнатной температуре, промывали водой и сушили на центрифуге. Во втором случае образцы после обработки в МЭА с  $\text{H}_2\text{O}_2$  травили при комнатной температуре две минуты в кислот-

ном травителе, состоящем из равных объемных частей концентрированных плавиковой, азотной, серной и уксусной кислот. Скорость травления составляла  $\sim 4,5$  мкм/мин при комнатной температуре. После травления образцы промывали водой и сушили на центрифуге. При третьем варианте образцы после обработки в МЭА с  $H_2O_2$  выдерживали при комнатной температуре две минуты в насыщенном растворе  $HCl$  в изопропиловом спирте (ИПС) с последующей промывкой в нескольких порциях ИПС и сушкой в его парах [1]. Все образцы предварительно обезжиривали в толуоле. Перед загрузкой пластины хранились на воздухе.

Исследование влияния режимов термодесорбции окисного слоя и наращивания эпитаксиального слоя  $InAs$  на морфологию поверхности проводилось на одной подложке (диаметром 35 мм), разделенной на 4 части и прошедшей одинаковую химическую обработку по одному из трех вариантов. После химической обработки морфология поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на одном из образцов. Далее все образцы помещались в установку МЛЭ. Первый образец отжигался в вакууме, со второго окисел удалялся нагревом с использованием потока индия. Поверхность третьего образца после удаления окисла без потока индия зарастивалась слоем  $InAs$  толщиной 2,5 нм. На поверхности четвертого образца выращивался слой  $InAs$  такой же толщины после удаления окисла в потоке индия. Образцы с удаленными окисными слоями и с выращенными эпитаксиальными слоями извлекались на атмосферу для проведения АСМ исследований.

Эксперименты по отжигу пластин и наращиванию слоев  $InAs$  проводились в установке МЛЭ «Штат». Температура подложки измерялась с помощью термодпары, расположенной вблизи подложки, но не имеющей с ней непосредственного контакта. Истинное значение температуры подложки определялось с помощью процедуры калибровки показаний термодпары по методике, описанной в [2]. Плотность потоков индия и мышьяка контролировалась по показаниям ионизационного вакуумметра, датчик которого при измерении помещался на позицию подложки [3]. Поток индия создавался эффузионной ячейкой, поток мышьяка – вентильным источником с зоной крекинга.

Структурное состояние поверхности подложки контролировалось *in situ* методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО).

После перемещения подложки из загрузочной камеры на манипулятор нагревателя ростовой камеры проводился контроль состояния поверхности методом ДБЭО. После всех химических обработок на картине дифракции от поверхности подложек можно было наблюдать следующие особенности дифракционной картины: тяжи основных рефлексов, зеркальный рефлекс и Кикучи-линии. По виду этих особенностей и их интенсивности можно судить о толщине начального окисного слоя и гладкости рельефа поверхности. Наличие окисного слоя проявлялось в наблюдении повышенного диффузного фона на картине ДБЭО, интенсивность которого была тем выше, чем толще был окисел.

Окисный слой с поверхности подложки удалялся путем термодесорбции. Нагрев осуществлялся со скоростью  $20$  °С/мин при постоянном контроле состояния поверхности методом ДБЭО.

Использовались две различные процедуры удаления окисла: с напылением слоя индия на поверхность окисла и без напыления. При удалении окисла с использованием потока индия подложка нагревалась в вакууме до температуры  $T_1$ . При этой температуре подложка отжигалась в потоке индия с плотностью  $8,2 \cdot 10^{13}$  ат./см<sup>2</sup>с до момента появления на картине ДБЭО сверхструктуры ( $2 \times 2$ ). Появление сверхструктуры свидетельствовало об окончании термодесорбции окисного слоя. После этого поток  $In$  закрывался, открывался поток  $As_2$  плотностью  $4 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>с, и подложка нагревалась до температуры  $T_2$ . При достижении данной температуры нагрев выключался, и подложка остывала в потоке мышьяка. За время очистки поверхности от окислов на нее поступал элементный индий в количестве, эквивалентном 6 монослоям. В случае удаления окисного слоя без напыления индия подложка нагревалась в вакууме до температуры  $T_1$ , после этого на поверхность подложки подавался поток мышьяка плотностью  $4 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>с и дальнейший нагрев до температуры  $T_2$ , при которой происходило удаление окисного слоя и появлялась сверхструктура ( $2 \times 2$ ), проходил в потоке мышьяка.

В случае обработки подложек в МЭА с перекисью водорода и 4-компонентном травителе температура  $T_1 = 330^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 370^\circ\text{C}$ . После обработки в растворе  $\text{HCl} + \text{ИПС}$  аналогичная процедура удаления окисного слоя происходила при меньших температурах нагрева ( $T_1 = 250^\circ\text{C}$ , а  $T_2 = 330^\circ\text{C}$ ). Для соблюдения одинаковых условий отжига подложки, обработанные в растворе  $\text{HCl} + \text{ИПС}$ , после удаления окисного слоя нагревались в потоке мышьяка до температуры  $370^\circ\text{C}$ , и только после этого выключался нагрев.

Наращивание эпитаксиальных слоев InAs проводилось при температуре  $330^\circ\text{C}$  при плотности потока индия  $8,2 \cdot 10^{13}$  ат./см<sup>2</sup>с и плотности потока мышьяка  $4 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>с. Выращивались слои толщиной 2,5 и 5 нм.

### Результаты и обсуждение

После использованных нами химических обработок поверхности всех подложек InAs(111)A оставались зеркально-гладкими. На дифракционных картинах от поверхности отсутствовали особенности, характерные для дифракции на просвет, что свидетельствует о достаточной гладкости поверхности. Это подтвердилось и результатами АСМ исследований. АСМ изображения поверхностей после всех химических обработок имели сходный характер. На рис. 1 приведено изображение поверхности InAs(111)A размером  $3 \times 3$  мкм<sup>2</sup> после травления в 4-компонентном травителе. Средняя шероховатость рельефа составляет 0,24 нм.

После обработки в растворе МЭА +  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 4-компонентном травителе окисные слои на поверхности InAs(111), по данным ДБЭО, были приблизительно одинаковой толщины, но значительно толще, чем в случае обработки в растворе  $\text{HCl} + \text{ИПС}$ . После этих обработок атомарно-чистая поверхность с реконструкцией  $(2 \times 2)$  (рис. 2, в) получалась при температуре  $330^\circ\text{C}$  при использовании потока индия и при  $370^\circ\text{C}$  без его использования.

Анализ картин дифракции от поверхностей InAs(111)A позволяет заключить, что после обработки в растворе  $\text{HCl} + \text{ИПС}$  и хранения в течение нескольких часов образца на атмосфере на поверхности образуется более тонкий окисный слой. После этой обработки атомарно-чистая поверхность с ре-

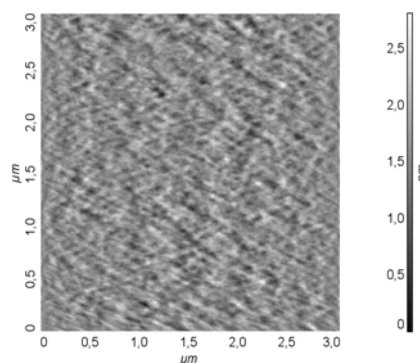


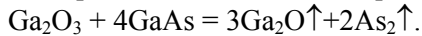
Рис. 1. АСМ изображение поверхности InAs(111)A после обработки в 4-компонентном травителе

конструкцией  $(2 \times 2)$  получалась при температуре  $250^\circ\text{C}$  при использовании потока индия и при  $330^\circ\text{C}$  при отжиге в вакууме. Эти результаты согласуются с данными работы [4], в которой было показано, что после обработки поверхности InAs в растворе  $\text{HCl} + \text{ИПС}$  в инертной атмосфере азота на поверхности формируется два монослоя мышьяка и последующий вакуумный низкотемпературный отжиг приводит к атомарно-чистой поверхности с реконструкцией  $(2 \times 2)$  при  $T \approx 300^\circ\text{C}$ . В данной работе обработку поверхности в растворе  $\text{HCl} + \text{ИПС}$  проводили на воздухе, и подложка около 6 ч находилась в контакте с атмосферой перед загрузкой в вакуумную камеру. По данным [4], низкая температура получения атомарно-чистой поверхности InAs после такой обработки обусловлена пассивирующим слоем аморфного мышьяка, удаление которого в процессе вакуумного отжига происходит при более низкой температуре. Полученные нами результаты показывают, что этот слой препятствует также окислению поверхности на воздухе – в первую очередь, образованию окиси индия, в подтверждении выводов работы [4].

В работе [5] использовалось нанесение слоя галлия на поверхность подложки GaAs при термодесорбции окисного слоя. Такой прием снижает температуру очистки поверхности с  $580\text{--}620$  до  $450^\circ\text{C}$  и приводит к более гладкой морфологии. Галлий вступает в реакцию с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с образованием легколетучего окисла  $\text{Ga}_2\text{O}$ :



В отсутствие избытка галлия необходимый для разложения  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  галлий берется с поверхности кристалла GaAs согласно реакции



Это приводит к образованию на поверхности GaAs ямок глубиной до 12 нм с концентрацией порядка  $10^9 \text{ см}^{-2}$ . В нашем случае изменение характеристик процесса очистки поверхности InAs при напылении на нее индия имеет ту же причину. Нелетучий и термически стабильный окисел  $\text{In}_2\text{O}_3$  разлагается в присутствии индия с образованием летучего окисла  $\text{In}_2\text{O}$ . Улучшение морфологии поверхности при термодесорбции окисла с использованием потока индия подтверждается и данными АСМ. На рис. 3 *а, б* приведены АСМ изображения поверхности InAs(111)А размером  $3 \times 3 \text{ мкм}^2$  после химической обработки в смеси МЭА с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и удалении окисного слоя без потока индия (*а*) и в потоке индия. Средняя шероховатость поверхности в первом случае равна 0,3 нм, во втором - 0,22 нм.

Температура термодесорбции окисла с поверхности GaAs увеличивается при уве-

личении толщины окисного слоя с 580 до  $630 \text{ }^\circ\text{C}$  [6]. Толщина окисного слоя может меняться как при изменении режима химической подготовки подложек, так и при длительном хранении их на атмосфере [7]. Эти изменения могут быть отнесены и к подложкам InAs, что следует учитывать при проведении с ними технологических операций.

На рис. 4 приведены АСМ изображения поверхности InAs(111)А после обработки в  $\text{HCl}$  + ИПС, удалении окисного слоя и наращивании слоя InAs толщиной 2,5 нм (*а*) и 5 нм (*б*). Наращивание эпитаксиальных слоев InAs толщиной 2,5 нм незначительно улучшало морфологию поверхности подложки. Дальнейшее улучшение происходило при увеличении толщины наращиваемого слоя до 5 нм, о чем свидетельствуют упорядоченные террасы, наблюдаемые на рис. 4, *б*. Таким образом, для существенного улучшения гладкости поверхности InAs(111)А после удаления окисных слоев необходимо наращивать гомоэпитаксиальные слои толщиной 5 нм и более.

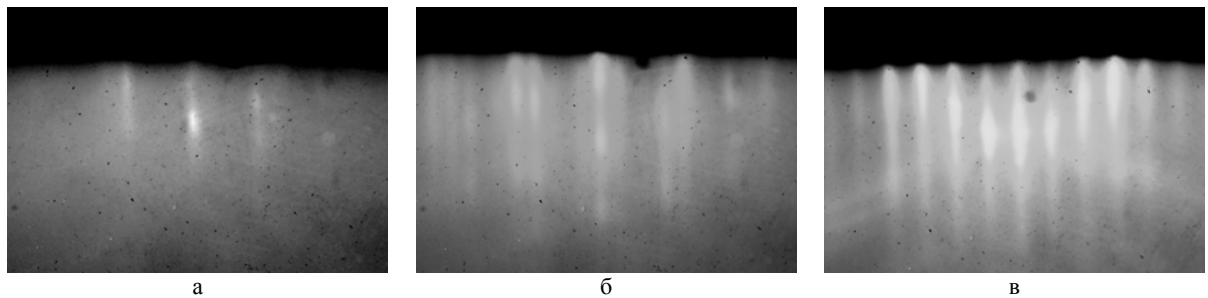


Рис. 2. Картины ДБЭО от поверхности InAs(111)А: *а* - с окисным слоем,  $T_s = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; *б* - с модификацией окисного слоя при  $T_s = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ ; *в* - без окисного слоя,  $T_s = 370 \text{ }^\circ\text{C}$

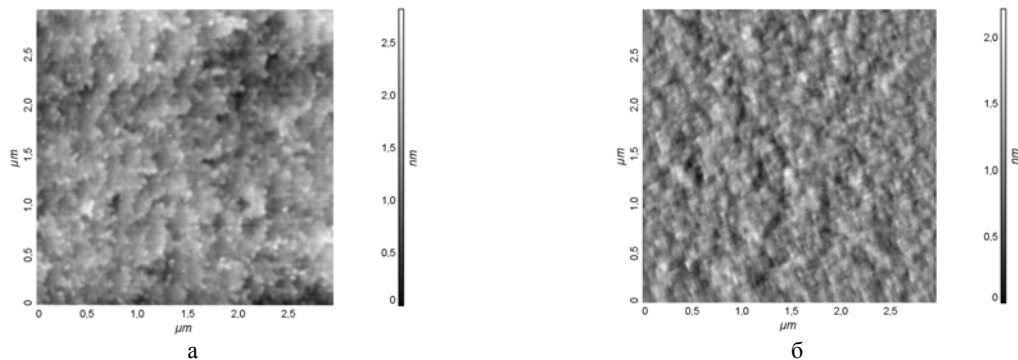


Рис. 3. АСМ изображение поверхности InAs(111)А после обработки в МЭА +  $\text{H}_2\text{O}_2$  и удаления окисла без потока индия (*а*) и с использованием потока индия (*б*)

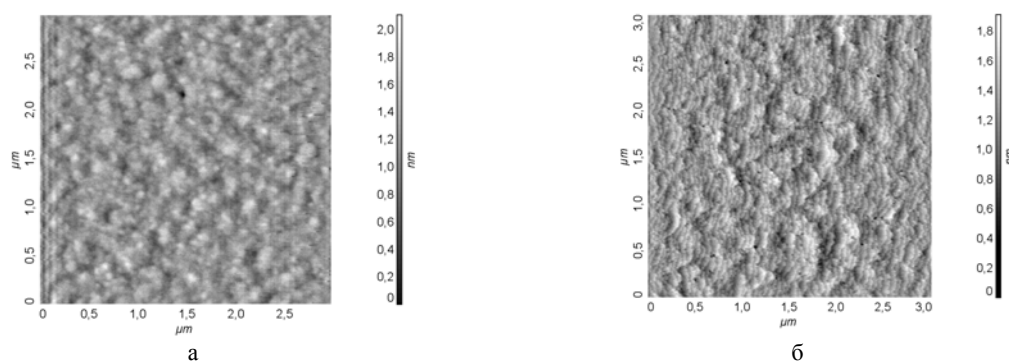


Рис. 4. АСМ изображение поверхности InAs(111)А после обработки в HCl+ИПС, удаления окисла с использованием индия и наращивания InAs толщиной 2,5 нм (а) и 5 нм (б)

В процессе нагрева в вакууме подложек InAs(111)А, прошедших обработку в растворе МЭА + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 4-компонентном травителе, наблюдался процесс кристаллизации окисного слоя.

На рис. 2 приведены фотографии картин дифракции от поверхности подложки InAs(111)А, обработанной в растворе МЭА + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, на разных этапах вакуумного отжига. Видно, что при температуре подложки  $T_s = 330$  °С на картине ДБЭО в азимуте  $\langle 110 \rangle$  появляются дополнительные рефлексы (см. рис. 2, б). Стрелками на рисунке обозначены рефлексы, соответствующие объемной решетке InAs. Температура появления сверхструктуры (330 °С) хорошо воспроизводится от образца к образцу и не зависит от способа химической обработки подложки. Это может свидетельствовать о том, что при температуре 330 °С в окисном слое происходит фазовый переход, в результате которого образуется кристаллическая модификация окисла, структура которого ориентирована подложкой. Дополнительные рефлексы на картине ДБЭО относятся к этой фазе. Температура модификации окисного слоя может быть использована в качестве реперной точки при определении температуры подложек InAs. После обработки подложек InAs(111)А в растворе HCl + ИПС кристаллизации окисного слоя в процессе нагрева не наблюдалось. Это также говорит о том, что после такой обработки образующийся на поверхности элементный мышьяк препятствует окислению поверхности на воздухе с образованием нелетучего окисла индия In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Заключение

Методами АСМ и ДБЭО проведено исследование морфологии поверхности подложек InAs(111)А после различных химических обработок, вакуумного отжига и наращивания гомоэпитаксиальных слоев методом МЛЭ. Из использованных в работе химических обработок более гладкая поверхность получена после обработки в растворе HCl в изопропиловом спирте. Показано, что после проведения такой обработки и хранения образца на воздухе окисный слой на поверхности подложек InAs(111)А отсутствует или толщина его незначительна. Способ химической обработки оказывает влияние на процесс удаления окисного слоя в процессе вакуумного отжига. После финишной обработки подложек InAs в растворе HCl в изопропиловом спирте атомарно-чистая поверхность с реконструкцией (2 × 2) получается при наиболее низкой температуре: 250 °С при использовании потока индия и 330 °С при отжиге в вакууме. Вакуумный отжиг подложек после всех химических обработок с целью удаления окисного слоя ухудшает морфологию поверхности. Если же во время отжига на подложку поступает элементный индий в количестве, эквивалентном 6 монослоям, то гладкость исходной поверхности после удаления окисла не нарушается и температура очистки снижается. Заращивание подготовленной таким способом поверхности эпитаксиальным слоем толщиной 5 нм приводит к формированию атомарно-гладкой поверхности с рядами эквидистантно расположенных моноатомных ступеней. Обнару-

жено, что в процессе нагрева в вакууме подложек InAs при температуре 330 °С происходит кристаллизация аморфного окисного слоя, характеризующаяся появлением дополнительных рефлексов на картине ДБЭО.

### Список литературы

1. Галицын Ю. Г., Ковчавцев А. П., Пошевнев В. И. и др. Способ обработки поверхности арсенида индия. Авторское свидетельство № 1814442 от 11.10.1992.

2. Преображенский В. В., Пуцято М. А., Семягин Б. Р. Контроль параметров процесса молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs при низких температурах роста // ФТП. 2002. Т. 36, № 8. С. 897–901.

3. Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Pchelyakov O. P. et al. Experimental determination of the incorporation factor of As<sub>4</sub> during molecular beam epitaxy of GaAs // J. Crystal Growth. 1999. Vol. 201/202. P. 170–173.

4. Галицын Ю. Г., Мансуров В. Г., Соколов П. А. и др. Исследование поверхности (111)A InAs после различных химических обработок методом дифракции быстрых электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Поверхность. 1991. № 5. С. 108–117.

5. Asaoka Y. Desorption process of GaAs surface native oxide controlled by direct Ga-beam irradiation // J. Crystal Growth. 2003. Vol. 251. P. 40–45.

6. Van Buuren T., Weilmeier M. K., Athwal I. et al. Oxide thickness effect and surface roughening in the desorption of the oxide from GaAs // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59. No. 4. P. 464–466.

7. Allwood D. A., Cox S., Mason N. J. et al. Monitoring epitaxially grown semiconductor wafers // Thin Solid Films. 2002. Vol. 412. P. 76–83.

Материал поступил в редколлегию 10.07.2008

N. A. Valisheva, T. A. Levtzova, M. A. Putyato, B. R. Semyagin,  
V. V. Preobrazhenskij, V. A. Seleznev

### The Techniques of InAs Structure-Ordered Surface Preparation

The physical parameters of various electronics devices are depended on the properties of semiconductor interface, in particular, surface morphology. The aim of our research was to investigate a influence of chemical treatment and a vacuum annealing of substrates with and without indium flux on the morphology of InAs (111)A surface. The growth of InAs layers by molecular-beam epitaxy was conducted after oxide layer desorption. The morphology of the surface was inspected by the atomic force microscopy method at each stage. It was shown that only the treatment of InAs (111)A surface by HCl in isopropyl alcohol solution allows to obtain smoother surface after thermal annealing in compare with other etches. The using of indium flux during the oxide deleting increases this effect. The oxide thermal desorption modes from InAs (111)A surface in vacuum and in indium flux are defined. The character of surface roughness change with increase of epitaxy layer thickness is determined.

*Keywords:* surface morphology, InAs, chemical treatment, vacuum annealing, epitaxial growth.