УДК 538.9

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ GaAs/Ge/GaAs ДЛЯ ТЕМПЛЕЙТОВ ОПТИЧЕСКИХ НЕЛИНЕЙНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ С РЕГУЛЯРНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРОЙ. І. МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ

И.П. Казаков, В.И. Цехош, М.А. Базалевский, А.В. Клековкин

Методом МПЭ выращены гетероструктуры GaAs/Ge/GaAs, в которых кристаллическая решётка слоя GaAs на Ge развёрнута под прямым углом в плоскости подложки. Впервые подобные гетеростуктуры получены в разных эпитаксиальных установках для GaAs и для Ge с переносом пластин через атмосферу. Для управления зарождением слоёв GaAs на Ge предложено использовать серфактанты (Bi, Sb).

Ключевые слова: гетероструктуры GaAs/Ge/GaAs, молекулярно-пучковая эпитаксия, темплейт, разворот кристаллической решётки.

Введение. Наряду с хорошо известными приложениями – солнечные батареи, *p*-канальные транзисторы, смесительные диоды, фотодетекторы – гетероструктуры GaAs/Ge/GaAs представляют значительный интерес в таких перспективных направлениях, как нелинейное преобразование оптических частот [1], квазиравновесная двумерная электронно-дырочная жидкость [2, 3], топологические изоляторы [4]. Нелинейные элементы на основе регулярных доменных гетероструктрур (РДГ) в GaAs позволяют генерировать излучение в среднем ИК и терагерцовом диапазонах с использованием хорошо освоенных диодных, твёрдотельных и волоконных лазеров, работающих в ближней ИК-области [5].

РДГ состоит из чередующихся латерально расположенных на пластине GaAs областей – доменов, развёрнутых друг относительно друга под прямым углом в плоскости поверхности структуры. Важнейшим этапом создания такой РДГ является выращивание темплейтов на основе гетероструктур (ГС) GaAs/Ge/GaAs, на которых развёрнутые относительно подложки домены GaAs зарождаются на предварительно сформированных островах неполярного полупроводника Ge, а неразвёрнутые – растут от

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazakov@sci.lebedev.ru.

подложки. Для выращивания ГС темплейтов используют специализированные установки молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) с двумя сопряжёнными высоковакуумным транспортом ростовыми камерами, одна – для GaAs, другая – для Ge.

В настоящей работе представлены результаты по получению и исследованию ГС GaAs/Ge/GaAs, в которых кристаллическая решётка слоя GaAs, выращенного на слое Ge, развёрнута под прямым углом относительно решётки подложки. Основное отличие настоящей работы заключается в том, что слои Ga(Al)As и Ge выращивались в разных установках МПЭ, а перенос пластин между ними проходил через атмосферу.

Методика эксперимента. ГС GaAs/Ge/GaAs (рис. 1) выращивались на установках МПЭ "Цна-25" и "Катунь" на полуизолирующих подложках GaAs (001) разориентированных на 3° в направлении (111)Ga (GaAs(001) 3° \rightarrow (111)Ga). Имеющиеся в ГС слои AlAs (2 и 3) предназначены для целей, выходящих за рамки данной публикации, и обсуждаться не будут. В зависимости от условий выращивания были получены следующие образцы: A – кристаллическая решётка слоёв 5–7 развёрнута на 90° в плоскости пластины, B – ориентация слоёв 5–7 совпадала с ориентацией пластины.

| Ν | Состав слоев | d, нм | Примечание |
|---|--------------|-------|------------|
| 7 | GaAs | 20 | |
| 6 | AlAs | 20 | «Цна-25» |
| 5 | GaAs | 100 | |
| 4 | Ge | 9 | «Катунь» |
| 3 | GaAs | 20 | |
| 2 | AlAs | 20 | «Цна-25» |
| 1 | GaAs | 300 | |
| Подложка і-GaAs(001) 3 ⁰ → (111)Ga | | | |

Рис. 1: Схема ГС GaAs/Ge/GaAs. Кристаллическая решётка слоёв 5–7 либо развёрнута под прямым углом в плоскости поверхности пластины (образцы А), либо имеет ориентацию подложки (образцы В).

После загрузки в установку "Цна-25" подложки отжигались в предварительной камере при температуре ~400 °C в течение 20 мин, после чего перемещались в ростовую камеру, где проводилась десорбция окисла при температуре подложки $T_s = 620$ °C и эквивалентном давлении паров (ЭДП) As₄ $p_{As} = 6 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Затем температура понижалась до $T_s = 590$ °C и при том же значении p_{As} выращивался буферный слой GaAs толщиной 300 нм со скоростью $V_{GaAs} = 0.18$ нм/с. После остывания до комнатной температуры в парах As₄ образцы перемещались в предварительную камеру, откуда, после заполнения её сухим азотом, перегружались в установку "Катунь". Время нахождения образцов на воздухе составляло около 7 мин.

В установке "Катунь" проводился прогрев образца для очистки поверхности от окисла при температуре $T_s \sim 600$ °C. Слой Ge толщиной 9 нм выращивался при $T_s \sim 270$ °C со скоростью 0.05 нм/с. После охлаждения подложки до $T_s \sim 130$ °C производилось осаждение слоя Sb в течение 35 с. Температура источника Sb была равна 460 °C. После остывания пластина переносилась в установку "Цна-25". Для очистки поверхности Ge проводился отжиг пластин в ростовой камере длительностью ~3 мин. В течение отжига образцов A, температура которого составляла 600 °C, ЭДП Аs₄ четыре раза поднималось до значений $p_{\rm As} \sim 5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Образцы B отжигались при температуре $T_s = 630$ °C и закрытом вентиле источника As₄ (фоновое давление ~ $4 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.). Охлаждение образцов A и B после отжига проводилось при закрытом вентиле источника As₄.

Зарождение слоя GaAs на поверхности Ge проводилось при температуре $T_s = 350$ °C и $p_{\rm As} = 6 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. в импульсном режиме: с интервалами в 30 с осаждались три слоя толщиной по 1 нм со скоростью 0.02 нм/с. Далее, при $T_s \sim 600$ °C, $p_{\rm As} = 6 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., скорости роста $V_{\rm GaAs} = 0.18$ нм/с и с интервалами 30 с выращивалась следующая последовательность слоёв: 2 нм × 2, 4 нм, 10 нм, 20 нм × 3. Затем, в тех же условиях, но уже в непрерывном режиме, выращивались остальные слои ГС. Скорость роста AlAs была равна 0.07 нм/с.

Процесс роста ГС контролировался методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Контроль температуры подложки T_s в обоих установках МПЭ осуществлялся по термопарам, расположенным вблизи нагревательного элемента. Для калибровок термопар нагревателя подложки в установке "Цна-25" использовались характерные температуры изменения реконструкции поверхности GaAs(001) в отсутствие потока мышьяка, регистрируемые методом ДБЭ [6]. Для установки "Катунь" в качестве T_s приводятся показания термопары нагревателя. В установке "Цна-25" использовался вентильный молекулярный источник As₄ типа VAC-500 (RIBER).

Результаты исследования методом дифракции быстрых электронов. Наблюдаемые на образцах A и B картины ДБЭ почти на всех этапах роста очень похожи, поэтому для иллюстрации приведём в основном картины для образца A (рис. 2). После выращивания слоя 3 в установке "Цна-25" на поверхности ГС наблюдалась (рис. 2(a)) типичная для поверхности GaAs (001) реконструкция (2×4). В результате переноса пластины в установку "Катунь" дифракционная картина заметно тускнела (рис. 2(б)), а дополнительные рефлексы исчезали из-за окисления поверхности GaAs атмосферным воздухом. При прогреве пластины чёткость дифракционной картины возрастала, что связано с десорбцией окисла. В начале роста слоя Ge практически сразу наблюдалась типичная для поверхности (001) дифракционная картина реконструкции (2×2), которая на конечной стадии делалась заметно более чёткой (рис. 2(в)). В процессе осаждения Sb рефлексы исчезали, т.к. образованный слой был, по-видимому, поликристаллическим.

После перегрузки пластины в ростовую камеру установки "Цна-25" от поверхности Ge наблюдались картины дифракции, отвечающие реконструкциям поверхности либо (2×2) , либо (2×1) , что позволяет предположить испарение Sb в предварительной камере при прогреве пластины (рис. $2(\Gamma)$). Обращают на себя внимание дополнительные рефлексы (рис. 2(г) и (д), на вставках), которые воспроизводимо появлялись на образцах A и B, когда вентиль источника As₄ закрыт, и исчезали при $p_{\rm As}=3\cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. и выше. За исключением вышесказанного, дифракционные картины от поверхности образцов не изменялись в процессе отжига и при понижении температуры подложки до величины $T_s = 350$ °C, при которой проводилось затравливание слоя GaAs. После осаждения 1 нм GaAs при $T_s = 350$ °C дифракционная картина становилась точечной (рис. 3(a)) и только после осаждения ещё 3 нм и последующего повышения T_s до ~ 600 °C рефлексы начинали вытягиваться (рис. 3(б)), а при осаждении ещё 2 нм появлялись рефлексы некоторой промежуточной реконструкции (рис. 3(в)). В результате осаждения ещё 2 нм на поверхности образца B возникала типичная реконструкция (2×4). На образце А наблюдалась обратная картина: в азимуте [110] возникали три дополнительных рефлекса, а в азимуте [1-10] – один (рис. $2(\Gamma)$), что свидетельствовало о наблюдении реконструкции (2×4) на поверхности слоя GaAs, кристаллическая решётка которого развёрнута под прямым углом относительно пластины в плоскости её поверхности.

Обсуждение. Т.к. картины дифракции (рис. 2(б)) после переноса ГС в установку "Катунь" были нечёткими и реконструкция поверхности не наблюдалась, можно предположить, что толщина слоя As была недостаточна для предохранения от окисления поверхности GaAs (слой 3, рис. 1). Напротив, наличие реконструкции (рис. 2(г), (д)) свидетельствует о высокой чистоте поверхности слоя Ge после переноса образцов в установку "Цна-25", а, следовательно, об эффективности Sb для защиты поверхности Ge от воздействия атмосферы в течение нескольких минут. Наблюдаемая после отжига образцов A картина ДБЭ (2×2) от слоя Ge указывает на то, что поверхность образована доменами (1×2) и (2×1), разделёнными одинарными (высотой в один монослой) ступенями. Хотя, на основании картин ДБЭ невозможно установить, наблюдается ли



Рис. 2: Картины ДБЭ в азимутах [110] и [1–10] на различных этапах выращивания слоёв 1–4 ГС (рис. 1) типа A (a)–(г) и типа B (d). Пояснения в тексте.

чистая поверхность Ge или упорядоченный эпитаксиальный слой димеризованных атомов As, мы склонны к последнему из-за заметного фонового давления As в камере роста установки "Цна-25".



Рис. 3: Картины ДБЭ на различных этапах выращивания слоя 5 ГС типа А. Видно, что картины (г) в азимутах [110] и [1–10] "поменялись местами" относительно картин от исходной подложки (рис. 2(a)), т.е. произошёл разворот слоя 5 на прямой угол в плоскости пластины.

Дополнительные рефлексы (рис. 2(г), (д) на вставке), по-видимому, возникают от областей с регулярной структурой двойных ступеней (высотой в два монослоя) [7], которые также присутствуют на поверхности, если поток As не превышает фонового значения. Расстояния между дополнительным и основным рефлексами на дифракционной картине (в обратном пространстве $2\pi/L$), равно приблизительно 1/14 расстояния между основными рефлексами (в обратном пространстве $2\pi/a$), где L и a – ширина террас и межплоскостное расстояние в направлении электронного пучка, соответственно [8]. На вицинальной поверхности Ge (001) с отклонением 3° шаг регулярной структуры двойных ступеней равен 5.4 нм, т.е. ширина террас и должна быть равна 14 межплоскостным расстояниям, равным 0.4 нм при наблюдении дифракции в азимуте [1–10].

Сравнительно низкая температура (600 °C) отжига слоя Ge образцов A и циклическая подача потока As, при которой происходила перестройка поверхности, по нашему мнению, способствовали насыщению поверхности атомами As. Тогда, по аналогии с Si [7], на поверхности должны образовываться димеры As с ориентацией связей перпендикулярно ступеням. В этом случае зарождение GaAs должно происходить так, что ячейка поверхностной структуры GaAs (2×4) располагается параллельно ступеням, т.е. решётка будет развёрнута на 90° относительно исходной подложки, что и наблюдается в наших экспериментах (рис. 3(г)).

В результате отжига слоя Ge образцов *B* при более высокой температуре $T_s = 630$ °C поверхность имела реконструкцию (2×1) (рис. 2(д)), т.е. ступени между террасами были двойными. В предположении, что наблюдается поверхностная структура димеризованных атомов As, ориентация димеров в этом случае параллельна ступеням. Тогда ячейка поверхностной структуры GaAs (2×4) должна располагаться перпендикулярно ступеням, а решётка слоя GaAs – сохранить ориентацию исходной подложки, что имело место в случае образцов *B*.

Следует отметить, что в целях повышения эффективности нелинейных элементов на основе РДГ, особенно волноводного типа, необходимо уменьшать толщину слоя Ge в ГС GaAs/Ge/GaAs для снижения шероховатости стенок волновода. Управление ориентацией GaAs в таких ГС при толщине слоёв Ge менее 2 нм сильно затруднено [9]. По нашему мнению, на этапе зарождения слоёв GaAs на Ge весьма перспективным является использование серфактантов, таких как Bi или Sb, с помощью которых, возможно, удастся не только эффективно управлять зарождением слоёв GaAs на Ge, но и подавлять распространение паразитных доменов нежелательных ориентаций. Заключение. Методом МПЭ получены ГС GaAs/Ge/GaAs, в которых кристаллическая решётка слоя GaAs, выращенного на Ge, развёрнута под прямым углом в плоскости подложки. Впервые разработана технология выращивания таких ГС на отдельных установках МПЭ с переносом образцов через атмосферу. Для управления зарождением слоёв GaAs на тонких, менее 2 нм, слоях Ge предложено использовать серфактанты (Bi или Sb).

Авторы выражают благодарность фонду РФФИ за финансовую поддержку по грантам № 15–02–08521 и № 16–29–03352 офи-м.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] L. A. Eyres, P. J. Tourreau, T. J. Pinguet, et al., Appl. Phys. Lett. **32**, 904 (2001).
- [2] В. С. Багаев, В. С. Кривобок, С. Н. Николаев и др., Письма в ЖЭТФ 94, 63 (2011).
- [3] V. S. Bagaev, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, et al., Phys. Rev. B 82, 115313 (2010).
- [4] D. Zhang, W. Lou, M. Miao, et al., Phys. Rev. Lett. **111**, 156402 (2013).
- [5] K. L. Vodopyanov, M. M. Fejer, X. Yu, et al., Appl. Phys. Lett. 89, 141119 (2006).
- [6] В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, ФТП 36, 897 (2002).
- [7] Е. А. Емельянов, А. П. Коханенко, О. П. Пчеляков и др., ФТП 56, 49 (2013).
- [8] F. Hottier, J. B. Theeten, A. Masson, and J. L. Domange, Surface Science 65, 563 (1977).
- [9] S. Koha, T. Kondob, Y. Shirakia, and R. Itoc, J. Cryst. Growth **227-228**, 183 (2001).

Поступила в редакцию 17 июня 2016 г.