

УДК 538.911

МЕХАНИЗМЫ УДАЛЕНИЯ ОКСИДОВ С ПОВЕРХНОСТИ InP ПРИ ПРОГРЕВЕ В ПОТОКЕ МЫШЬЯКА

© Д. В. Дмитриев, Д. А. Колосовский, А. И. Торопов,
К. С. Журавлев

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: ddmitriev@isp.nsc.ru*

Методом дифракции быстрых электронов на отражение *in situ* изучены механизмы трансформации поверхности при отжиге epi-ready подложек InP(001) в потоке молекул мышьяка. Исследовано влияние температуры отжига и потока мышьяка на процессы удаления оксидов с поверхности InP, происходящие в результате термического разложения и химического взаимодействия оксидов с мышьяком.

Ключевые слова: InP, As, отжиг, оксид, дифракция.

DOI: 10.15372/AUT20210502

Введение. Возможность создания в одном технологическом процессе гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) для монолитных радиофотонных интегральных схем, содержащих излучающие, передающие, модулирующие и принимающие свет элементы, делает InP ключевым материалом радиофотоники [1–3]. Рост ГЭС начинается с получения атомарно-чистой поверхности подложки InP путём термической очистки [4, 5]. Для предотвращения неконгруэнтного разложения InP при температуре выше 480 °С [6] отжиг осуществляют в потоке мышьяка или фосфора [7, 8]. Отжиг в потоке мышьяка позволяет получить резкую гетерограницу между слоем и подложкой и избежать неконтролируемого встраивания фосфора в мышьяксодержащие слои InAlAs/InGaAs, согласованные по постоянной кристаллической решётки с подложкой InP(001) [9, 10].

При нагреве атомарно-чистой поверхности InP в потоке мышьяка происходит изменение структуры за счёт замещения фосфора мышьяком и формирования слоя InAs толщиной 2–3 бислоя [11, 12]. При температуре выше 350 °С реализуются сверхструктурные реконструкционные переходы, аналогичные переходам, наблюдаемым при нагреве InAs $(2 \times 1) \rightarrow (2 \times 4) \rightarrow (4 \times 2)$ [13]. При взаимодействии мышьяка с окисленной поверхностью InP, содержащей оксиды и гидроксиды индия, фосфиты и полифосфаты, ситуация усложняется. При повышении температуры последовательно наблюдаются сверхструктуры $(1 \times 1)/(2 \times 1) \rightarrow (2 \times 3) \rightarrow (2 \times 6) \rightarrow (4 \times 2)$ [14] и формируется твёрдый раствор $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$ толщиной 2–3 бислоя [11], состав которого зависит от температуры отжига и потока мышьяка [15]. Напряжения, возникающие в поверхностном слое InPAs, несогласованном по постоянной кристаллической решётки с подложкой InP, могут влиять на начальные этапы зародышеобразования, которые непосредственно следуют за очисткой поверхности, и на характеристики и качество получаемых ГЭС. На сегодняшний день механизмы удаления оксида, трансформации поверхности и формирования слоя InPAs до конца не изучены, однако очевидно, что понимание этих процессов важно для технологии роста ГЭС на InP.

В данной работе изучены механизмы удаления оксидов в процессе нагрева epi-ready подложки InP(001) в потоке мышьяка в сверхвысоком вакууме.

Методика эксперимента. Отжиг *epi-ready* подложек InP(001) производства фирмы АХТ (США) проводился на установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) *Riber Compact-21T* (Франция). Для исключения влияния на температуру держателя образца подложки отжигались последовательно друг за другом в одном и том же держателе подложки. Изменение температуры подложки (T) задавалось со скоростью 10 град/мин. Стабилизация T велась по термопаре, а контроль *in-situ* — инфракрасным пирометром *Ircop Modline Plus*, предварительно откалиброванным по температуре реконструкционных переходов на поверхности InP [16]. Поток мышьяка (F_{As}) варьировался в широком диапазоне $F_{As} = (0,5-5,0) \cdot 10^{-5}$ Торр вентильным источником VAC500. Температура крекерной части источника мышьяка составляла 525 °С, что обеспечивало однородный F_{As} , состоящий из тетраметров (As_4) мышьяка более чем на 98 %. Для измерения F_{As} использовался вакуумный датчик — ионизационная лампа *Bayard-Alpert JVA*, которая помещалась под подложкой. Предварительная очистка подложки и держателя от легколетучих соединений и воды проводилась при температуре 150 °С в специализированной камере установки МЛЭ, отделённой шибберным затвором от ростовой камеры. Затем оксидный слой с поверхности подложки удалялся в ростовой камере МЛЭ установки прогревом в потоке мышьяка до появления сверхструктуры (4×2) [17]. Процесс удаления оксида регистрировался и анализировался с помощью системы дифракции быстрых электронов на отражении (ДБЭО) *kSA 400* фирмы *k-Space Associates* (США).

Экспериментальные результаты. Оксидный слой поверхности InP состоит из смеси аморфных оксидов: $In(OH)_3$, $InPO_4$ и $In(PO_3)_3$ [18], которые неоднородны по составу и глубине [19]. При температурах ниже 300 °С регистрировался диффузно рассеянный фон от аморфной окисленной поверхности [20]. При достижении температуры подложки 300 °С происходило уменьшение интенсивности фона и появлялся рефлекс (0 0) от кристаллического InP (рис. 1, *a*). В этот момент включался поток мышьяка. Оценка толщины оксида по глубине проникновения электронного пучка с энергией 12 кэВ и угле падения электронов около 3° составляет порядка 10 Å. При повышении температуры отжига интенсивность рефлекса (0 0) изменялась немонотонно. При малом потоке мышьяка $F_{As} = 6 \cdot 10^{-6}$ Торр с увеличением температуры подложки выше $T = 250$ °С интенсивность рефлекса (0 0) сначала медленно, затем при $T > 350$ °С быстрее возрастала, достигала

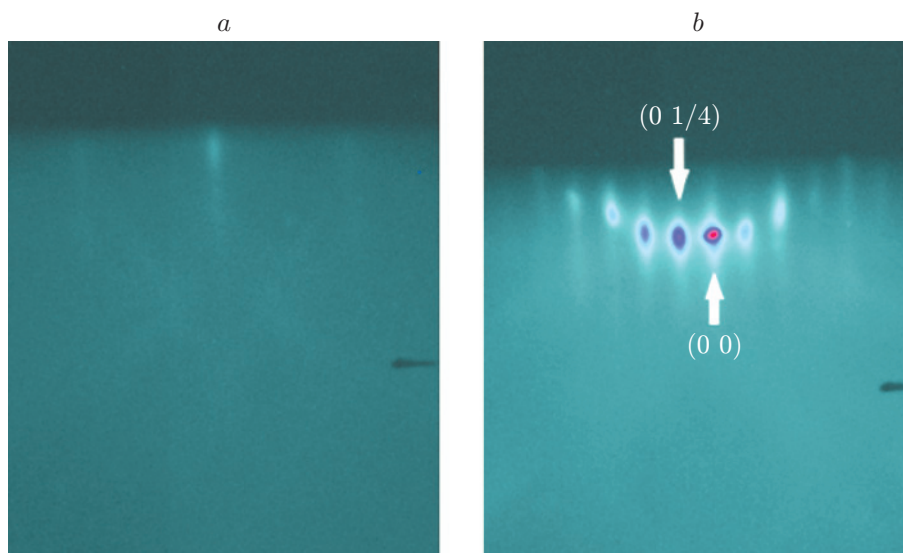


Рис. 1. Дифракционные картины от поверхности InP(001) в азимуте [110] при $F_{As} = 2 \cdot 10^{-5}$ Торр: $T = 300$ °С (*a*), $T = 540$ °С (*b*)

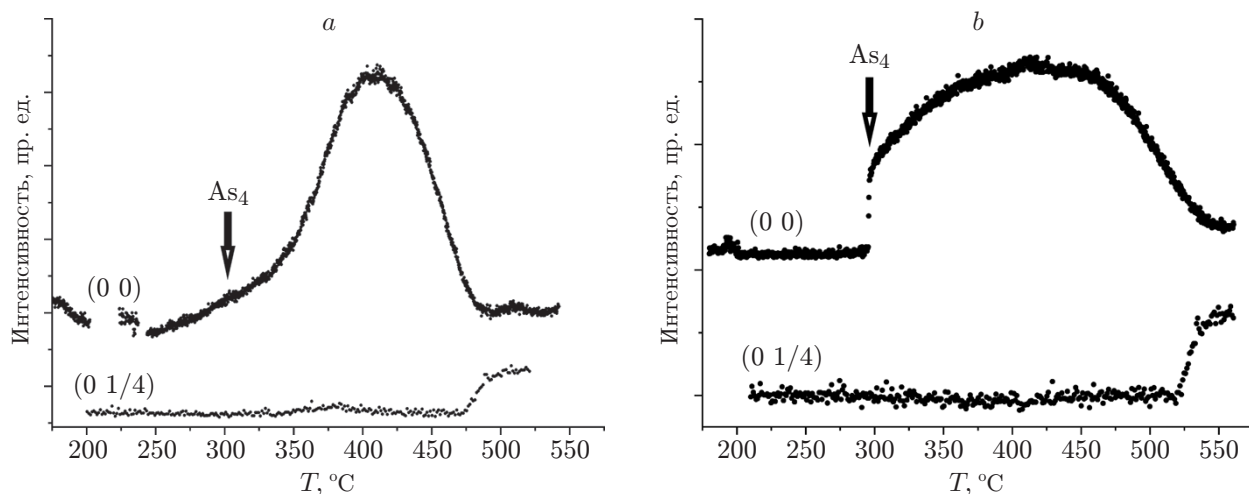
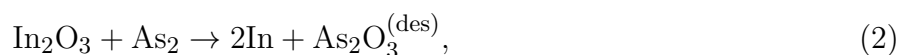


Рис. 2. Изменение интенсивностей рефлексов (0 0) и (0 1/4) картины в ДБЭО при отжиге InP в потоке As: $F_{As} = 6 \cdot 10^{-6}$ Торр (a), $F_{As} = 2 \cdot 10^{-5}$ Торр (b) (стрелками указан момент подачи потока мышьяка)

максимума при $T = 410$ °C и быстро спадала. Примерно при $T = 470$ °C интенсивность выходила на стационарное значение и слабо менялась до 550 °C (рис. 2, a). При большом потоке мышьяка $F_{As} = 2 \cdot 10^{-5}$ Торр при температуре 300 °C (в момент включения мышьяка) интенсивность скачком возрастала, медленно достигала максимума при температуре около $T = 410$ °C и далее медленно уменьшалась с температурой, выходя на стационарное значение при $T = 530$ °C (рис. 2, b). Отжиг подложки InP считается завершённым при появлении In-обогащённой структуры (4×2) и контролируется при появлении сверхструктурных рефлексов в азимуте [110] (рис. 1, b). Появление рефлекса (0 1/4) позволяет определить температуру реконструкционного перехода ($T_{рп}$), которая зависит от потока мышьяка. При $F_{As} = 6 \cdot 10^{-6}$ Торр переход начинался при $T_{рп} = 480$ °C (см. рис. 2, a), при $F_{As} = 2 \cdot 10^{-5}$ Торр — при $T_{рп} = 530$ °C (см. рис. 2, b). Температура появления рефлекса (0 1/4) и температура выхода на стационарное значение интенсивности рефлекса (0 0) совпадали.

Обсуждение экспериментальных результатов. Рассмотрим два пути утонения оксидного слоя: взаимодействие с мышьяком и термическое разложение.

Гидроксид индия $In(OH)_3$ при температуре предварительного отжига ($T = 150$ °C) термически разлагается на In_2O_3 и H_2O [21, 22]. Далее оксид индия может взаимодействовать с мышьяком с образованием $InAs$, а вода удаляется. Учтём, что исходные тетрамеры мышьяка As_4 на поверхности InP попарно диссоциируют в димеры мышьяка As_2 [23]:



Для определения возможности протекания этих процессов рассчитаем по закону Гесса изменение энергии Гиббса (ΔG) при протекании реакций (2) и (3): для реакции (2) $\Delta G_2 = [\Delta G(As_2O_3) + 2 \Delta G(In)] - [\Delta G(In_2O_3) + \Delta G(As_2)]$, для реакции (3) $\Delta G_3 = \Delta G(InAs) -$

Таблица 1

Таблица справочных значений термодинамических величин [21–25]

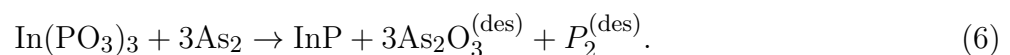
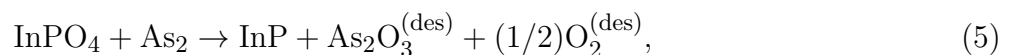
Вещество	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
As ₂ O ₃	-1178,8	-1331,6	245
InAs	-53,6	-58,6	75,7
InP	-77	-88,7	59,8
In ₂ O ₃	-831,9	-925,9	107,9
In	0	0 (238)	57,82 (173,7)
As	0	0	36,6

– $[\Delta G(\text{In}) + 1/2\Delta G(\text{As}_2)]$. Подставляя справочные данные (табл. 1) для стандартных условий (при температуре $\sim 25^\circ\text{C}$) [21–25] и учитывая, что для простых веществ, находящихся в устойчивых агрегатных состояниях, энергия Гиббса равна нулю, получим $\Delta G_2 = -346,9$ кДж/моль, $\Delta G_3 = -53,6$ кДж/моль. Поскольку $\Delta G_2 < 0$ и $\Delta G_3 < 0$, то в стандартных условиях реакции могут протекать. Для расчёта изменения энергии Гиббса в экспериментальных условиях, реализуемых в МЛЭ, воспользуемся первым законом термодинамики в виде

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (4)$$

где ΔH и ΔS — изменение энтальпии и энтропии между продуктами реакции и исходными веществами соответственно. Для реакции (2) $\Delta H = [\Delta H(\text{As}_2\text{O}_3) + 2\Delta H(\text{In})] - [\Delta H(\text{In}_2\text{O}_3) + \Delta H(\text{As}_2)]$ и $\Delta S = [\Delta S(\text{As}_2\text{O}_3) + 2\Delta S(\text{In})] - [\Delta S(\text{In}_2\text{O}_3) + \Delta S(\text{As}_2)]$, для реакции (3) $\Delta H = \Delta H(\text{InAs}) - [\Delta H(\text{In}) + (1/2)\Delta H(\text{As}_2)]$ и $\Delta S = \Delta S(\text{InAs}) - [\Delta S(\text{In}) + (1/2)\Delta S(\text{As}_2)]$. Подставляем табличные значения ΔH и ΔS , тогда имеем для $T = 300^\circ\text{C}$ (573,15 К): $\Delta G_2 = -165,4$ кДж/моль, $\Delta G_3 = -261,4$ кДж/моль; для $T = 550^\circ\text{C}$ (823,15 К): $\Delta G_2 = -268,2$ кДж/моль, $\Delta G_3 = -246,1$ кДж/моль. Изменение энергии Гиббса отрицательно во всём диапазоне экспериментальных температур (300–550 °C), т. е. такие реакции могут протекать.

Температура разложения оксидов InPO₄ и In(PO₃)₃ составляет более 1800 °C [25]. Однако известно, что в водных растворах или под воздействием водорода такие оксиды могут формировать гидроксиды и затем восстанавливаться до In, P и H₂O при 330–380 °C [26]. В сверхвысоковакуумной камере МЛЭ установки основной фоновой примесью является водород, который может взаимодействовать с поверхностными оксидами и способствовать их термическому разложению в процессе отжига InP:



К сожалению, в литературе не удалось найти значения термодинамических величин (ΔG , ΔH , ΔS) для InPO₄ и In(PO₃)₃, однако энергия Гиббса продуктов реакции $\Delta G_5 = -1258,5$ кДж/моль и $\Delta G_6 = -3513,4$ кДж/моль отрицательна. Высокие отрицательные значения ΔG_5 и ΔG_6 показывают, что оксиды могут удаляться, взаимодействуя с мышьяком.

Кроме этого, мы наблюдали медленное возрастание интенсивности рефлекса (0 0) при $T > 250^\circ\text{C}$ при нагреве InP в вакууме без потока мышьяка (см. рис. 2, а), что свидетельствует о термическом удалении оксида. Помимо того, в [27] показано, что оксиды удаляются отжигом в вакууме без мышьяка. В момент подачи потока мышьяка $F_{\text{As}} = 6 \cdot 10^{-6}$ Торр

при $T = 300$ °С не происходит изменений в зависимости интенсивности рефлекса (0 0) от температуры, т. е. вклад взаимодействия с мышьяком в утонение оксида незначителен. При $T \sim 350$ °С характер процесса удаления оксида резко изменяется, что, скорее всего, связано с активацией химической реакции взаимодействия мышьяка с оксидом. Действительно, согласно закону Вант-Гоффа (7) увеличение температуры ведёт к росту скорости реакции. Обычно повышение температуры на 10 град приводит к увеличению скорости реакции в 2–4 раза [28]:

$$V_2/V_1 = \gamma^{(T_2-T_1)/10}, \quad (7)$$

где V_1 — скорость реакции при температуре T_1 , V_2 — скорость реакции при температуре T_2 , γ — температурный коэффициент скорости реакции Вант-Гоффа. При температуре $T \sim 410$ °С достигается максимум интенсивности рефлекса (0 0), что свидетельствует о полном удалении оксидного слоя, который более не рассеивает электронный пучок. Далее, с повышением температуры интенсивность рефлекса (0 0) понижается из-за увеличения шероховатости поверхности вследствие десорбции фосфора и сегрегации индия.

При подаче более интенсивного потока мышьяка происходит резкое утонение слоя оксида (см. рис. 2, *b*). Это связано, очевидно, с повышенным вкладом химических реакций мышьяка и оксида, который пропорционален концентрации мышьяка. В результате этих реакций оксид не удаляется полностью и при дальнейшем нагреве происходит его медленное утонение. Характер этого процесса похож на удаление оксида при низких температурах в малом потоке мышьяка, т. е. происходит термическое разложение оксида. Вероятно, оксидный слой состоит из оксидов двух типов, один из которых активно взаимодействует с мышьяком, а второй разлагается преимущественно термически. Последующее понижение интенсивности рефлекса (0 0) связано с увеличением шероховатости поверхности, но при большем потоке мышьяка оно происходит медленнее, поскольку поток мышьяка понижает десорбцию элементов V-группы с поверхности.

Подчеркнём, что слой оксида играет существенную роль в определении элементного состава слоя InPAs на поверхности подложки. Без оксида на поверхности InP формируется бинарный слой InAs из-за активной десорбции фосфора и полного замещения его мышьяком. Оксид замедляет десорбцию фосфора, удерживая его в поверхностном слое, и понижает концентрацию мышьяка, диффундирующего сквозь него к гетерогранице оксид/InP. В результате в поверхностном слое формируется слой твёрдого раствора InPAs, состав которого зависит от толщины оксидного слоя.

Заключение. В данной работе показано, что удаление оксидного слоя с поверхности *epi-ready* подложек InP(001) происходит за счёт химического взаимодействия с мышьяком и термического разложения оксида. Мышьяк ускоряет процесс удаления оксида, однако для полного его удаления требуется термическое разложение. Основная часть оксидного слоя удаляется при температуре ~ 410 °С. Отжиг при температурах выше 410 °С приводит к увеличению шероховатости поверхности из-за десорбции фосфора, которую можно замедлить, повышая поток мышьяка.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФП СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagarajan R., Kato M., Pleumeekers J., Evans P. InP photonic integrated circuits // IEEE Journ. Sel. Topics Quantum Electron. 2010. 16, Iss. 5. P. 1113–1125.
2. Smit M., Williams K., van der Tol J. Past, present, and future of InP-based photonic integration // APL Photon. 2019. 4, Iss. 5. P. 050901.

3. **Lee S., Winslow M., Grein C. H. et al.** Engineering of impact ionization characteristics in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ superlattice avalanche photodiodes on InP substrate // *Sci. Rep.* 2020. **10**. 16735.
4. **Massies J., Contour J. P.** Substrate chemical etching prior to molecular beam epitaxy: An X-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs {001} surfaces etched by the $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ solution // *Journ. Appl. Phys.* 1985. **58**, Iss. 2. P. 806–810.
5. **Dmitriev D. V., Valisheva N. A., Gilinsky A. M., Chistokhin I.** InAlAs/InGaAs/InP heterostructures for microwave photodiodes grown by molecular beam epitaxy // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. **475**. 012022.
6. **Lau W. M., Sodhi R. N. S., Ingrey S.** Thermal desorption of oxides on InP // *Appl. Phys. Lett.* 1988. **52**, Iss. 5. P. 386.
7. **Farrow R. F. C.** Stabilization of surfaces of III-V compound crystals by molecular beams // *Journ. Phys. D: Appl. Phys.* 1975. **8**, N 7. P. 87–89.
8. **Averbeck R., Riechert H., Schlötterer H. et al.** Oxide desorption from InP under stabilizing pressures of P_2 or As_4 // *Appl. Phys. Lett.* 1991. **59**, N 14. P. 1732–1734.
9. **Davies G. J., Heckingbottom R.** Arsenic stabilization of InP substrates for growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ layers by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1980. **37**, N 3. P. 290–292.
10. **Lew A. Y., Yan C. H., Welstand K. B. et al.** Interface structure in arsenide/phosphide heterostructure grown by gas-source MBE and low-pressure MOVPE // *Journ. Electr. Mat.* 1997. **26**, N 2. P. 64–69.
11. **Moison J. M., Bensoussan M., Houzay F.** Epitaxial regrowth of an InAs surface on InP: An example of artificial surfaces // *Phys. Rev. B.* 1986. **34**, N 3. P. 2018.
12. **Hollinger G., Gallet D., Gendry M. et al.** Structural and chemical properties of InAs layers grown on InP (100) surfaces by arsenic stabilization // *Journ. Vac. Sci. & Techn. B: Microelectron. Process. and Phenomena.* 1990. **8**, N 4. P. 832–837.
13. **Li C. H., Li L., Law D. C. et al.** Arsenic adsorption and exchange with phosphorus on indium phosphide (001) // *Phys. Rev. B.* 2002. **65**, N 20. P. 205322.
14. **Dmitriev D. V., Mitrofanov I. A., Kolosovsky D. A. et al.** Removal of oxides from the surface (001)InP in ultra-high vacuum in an Arsenic flux // *Proc. of the 21st Intern. Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM).* Chemal, Russia, 29 Jun.–3 Jul. 2020. P. 5–8.
15. **Dmitriev D. V., Kolosovsky D. A., Gavrilova T. A. et al.** Transformation of the InP(001) surface upon annealing in an arsenic flux // *Surf. Sci.* 2021. **710**. 121861.
16. **Xue Q.-K., Hashizume T., Sakurai T.** Scanning tunneling microscopy of III-V compound semiconductor (001) surfaces // *Prog. Surf. Sci.* 1997. **56**, Iss. 1–2. P. 1.
17. **Katsura S., Sugiyama Y., Oda O., Tacano M.** Aging-free InP substrates ready for molecular beam epitaxial growth of InAlAs/InGaAs heterostructures // *Appl. Phys. Lett.* 1993. **62**, Iss. 16. P. 1910–1912.
18. **Hollinger G., Bergignat E.** On the nature of oxides on InP surfaces // *Journ. Vac. Sci. & Techn. A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 1985. **3**, N 6. P. 2082–2088.
19. **Wilmsen C. W.** Chemical composition and formation of thermal and anodic oxides/III-V compound semiconductor interfaces // *Journ. Vac. Sci. Technol.* 1981. **19**, Iss. 3. P. 279.
20. **Дмитриев Д. В., Колосовский Д. А., Федосенко Е. В. и др.** Замещение фосфора на поверхности InP(001) при отжиге в потоке мышьяка // *ФТП.* 2021. **55**, вып. 10. С. 877–881.
21. **Рабинович В. А., Хавин З. Я.** Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. С. 64.
22. **Бусев А. И.** Аналитическая химия индия. М.: ИАН СССР, 1958. 242 с.

-
23. **Joyce В. А., Vvedensky D. D.** Self-organized growth on GaAs surfaces // Mater. Sci. Eng. R. 2004. **46**. P. 127–176.
 24. **Мищенко К. П., Равделя А. А.** Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974. 200 с.
 25. **Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.** Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
 26. **Sun Y., Liu Zh.** Preparation of clean InP 100 surfaces studied by synchrotron radiation photoemission // Journ. Vac. Sci. Technol. A. 2003. **21**, N 1. P. 219.
 27. **Bando H., Yoshino H., Okamoto H., Iizuka K.** Phosphorous-beam free InP substrate cleaning for MBE // Journ. Cryst. Growth. 2005. **278**, Iss. 1. P. 464–467.
 28. **Зимон А. Д.** Физическая химия. М.: Агар, 2003. 315 с.

Поступила в редакцию 04.08.2021

После доработки 12.08.2021

Принята к публикации 16.08.2021
