

Є.Ф. Венгер¹, Р.В. Конакова¹, Л.О. Матвеева¹, І.М. Матіюк¹, В.Ф. Мітін¹, Є.В. Мітін¹,
В.А. Одарич², О.В. Руденко², М.П. Семенько², М.В. Хименко², В.В. Холєвчук¹

Плівки германію на арсеніді галію: структурні, електронні та оптичні властивості

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ,
Проспект Науки, 41, тел.(044)525-59-39, E-mail: matveeva@isp.kiev.ua

²Національний університет ім. Т. Шевченка, м. Київ, проспект Глушкова, 2

У роботі досліджені властивості плівок Ge, вирощених методом термічного осадження у вакуумі на підкладках із напівізолюючого монокристалічного GaAs з орієнтацією (100). Товщини плівок знаходилися в межах 0,8 - 2 мкм. Температура підкладки 120 °С - 450 °С, відповідно структура отриманих плівок змінювалася від аморфної до монокристалічної. Вивчався взаємозв'язок структурних, електрофізичних та оптичних властивостей плівок та їх залежність від температури осадження. З'ясовано, що основним фактором, який впливає на структуру плівки, є температура підкладки GaAs. Зонна структура плівок чутлива до кристалічної структури та системи електрично активних дефектів. Встановлено, що оптичні характеристики монокристалічних та полікристалічних плівок у дослідженому діапазоні довжин хвиль світла (313-579 нм) близькі до об'ємного германію, в той час як для аморфної плівки вони мають інший характер.

Ключові слова: гетероепітаксія, плівки Ge на GaAs, кристалічна структура, дифузія, провідність, електронні параметри, показник заломлення, коефіцієнт поглинання, окисел.

Стаття поступила до редакції 25.01.2009; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Гетероструктура Ge/GaAs є привабливою для створення на її основі різноманітних приладів сенсорної електроніки, таких як фотоприймачі, сенсори температури, деформації і магнітного поля [1]. Останнім часом плівки Ge на GaAs вдало використовуються для створення термометрів опору, які охоплюють область вимірюваних температур від 0,03 до 500 K [1-3].

Для вдосконалення існуючих та створення нових типів сенсорів на основі гетероструктури Ge/GaAs дуже важливим є докладне вивчення зв'язку між структурними, електронними і оптичними властивостями плівок Ge на GaAs та технологічними умовами їх виготовлення. Відомо, що гетероструктурі Ge/GaAs притаманні мала різниця сталих ґратки (0,08%) між Ge та GaAs та практично однакові значення коефіцієнтів термічного розширення плівки і підкладки в широкому інтервалі температур. Це повинно забезпечувати гарні умови для епітаксійного росту плівок, а також можливість взаємної дифузії Ge і GaAs, яка веде до легування плівок германію та впливає на формування їх електронних властивостей. Концентрація домішок Ga (акцептор) і As (донор) та структурних дефектів, які проявляють акцепторні властивості, суттєво залежить

від технологічних умов виготовлення плівок Ge. В залежності від умов виготовлення, плівки можуть бути як *p*- так і *n*-типу провідності з різним рівнем легування і ступенем компенсації [3]. Це забезпечує широкий набір електронних та оптичних властивостей плівок, управління їх чутливістю до різноманітних зовнішніх факторів і, як наслідок, можливість використання у ролі чутливого матеріалу для створення сенсорів фізичних величин.

В даній роботі подані результати комплексного дослідження, що включає класичну оптичну та модуляційну спектроскопію, атомно-силову мікроскопію і гальваномагнітні вимірювання гетероепітаксійних плівок Ge, отриманих методом термічного осадження у вакуумі при відносно низьких температурах підкладки GaAs, та еліпсометричні дослідження поверхневих шарів плівок.

Відомо, що такі методи дослідження, як рентгенографічний та електроннографічний, несуть інформацію про кристалічну структуру речовини і не чутливі до незначних забруднень поверхні, тонких шарів окислу (якщо ці шари аморфні та достатньо тонкі). Еліпсометричні методи, навпаки, дуже чутливі до будови і оптичних характеристик речовини у приповерхневій області і можуть нести інформацію про окисні шари на поверхні. Атомно-

Таблиця 1

Параметри типових досліджених зразків			
№ зразка	Товщина півки, мкм	Температура GaAs підкладки, °C	Структура півки
1	1,06	450	монокристал
2	1,5	360	мозаїчний монокристал
3	0,8	300	полікристал
4	1,2	120	аморфна
5	1,2	відпал	полікристал

силова мікроскопія дає інформацію про рельєф поверхні півок. Поєднання цих методів дозволяє отримати детальнішу картину структури півок та стану їх поверхні. Оптичні методи, такі як поглинання та електровідбивання світла, дозволяють отримати інформацію про зонну структуру, енергетичний спектр носіїв заряду і хвосту густини станів у забороненій зоні. Крім того, за результатами гальваноманітних досліджень можна судити про механізми струмопроходження і розсіювання носіїв заряду у півках.

I. Умови отримання півок і методи досліджень

Півки Ge отримувалися методом термічного випаровування германію у вакуумі на підкладки із напівізолюючого GaAs (100). Температура підкладок під час осадження германію підтримувалась сталою і варіювалася в інтервалі від 120 до 450 °C для різних зразків. Товщини півок становили від 0,8 до 2 мкм. Технологічні умови виготовлення та параметри типових півок, що вивчалися, представлені в табл. 1.

Дослідження кристалічної структури півок германію було виконане рентгено- і електронографічними методами. Дослідження поверхні півок германію проводилось методом атомно-силової мікроскопії, яка дає інформацію про рельєф поверхні досліджених зразків. Для отримання інформації про структуру і характеристики приповерхневої області півок германію були проведені еліпсометричні дослідження. Еліпсометричні дослідження ґрунтуються на зміні стану поляризації світлової хвилі, відбитої від поверхні зразка. Відбита світлова хвиля формується у тонкій приповерхневій області зразка і несе інформацію про властивості та параметри тонкого приповерхневого шару. Зокрема, за вимірними еліпсометричними параметрами відбитої хвилі можна визначити оптичні сталі (показник заломлення і показник поглинання) півки, товщину і показник заломлення окисного шару на її поверхні.

Величина і знак внутрішніх механічних напружень σ в півках, пов'язаних з різницею сталей ґратки Ge і GaAs, визначалися за допомогою профілографа з використанням формули Стоуні

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)Rt}, \quad (1)$$

де E , d , ν – модуль Юнга, товщина і коефіцієнт Пуасона підкладки, відповідно, t – товщина півки, R – радіус вигину гетеросистеми.

Для виявлення механізмів струмопереносу і розсіювання носіїв заряду в півках були проведені дослідження електропровідності, ефекту Холла і магнітоопору. Дослідження проводились в інтервалі температур 80 – 400 K і магнітному полі 1,8 T.

Для визначення енергетичного спектру носіїв заряду і особливостей зонної структури півок використані методи оптичної спектроскопії поглинання та модуляційної спектроскопії електровідбивання світла. Дослідження проводилися при кімнатній температурі. Метод оптичного поглинання включав вимірювання в області краю фундаментального поглинання для прямих переходів (0,8 eV) і хвостів густини станів у забороненій зоні германію. Методом модуляційної спектроскопії електровідбивання досліджувались енергетичні переходи E_0 , $E_0 + \Delta_0$ у центрі зони Бріллоена ($\rho = 0$) і E_1 , $E_1 + \Delta_1$ всередині зони Бріллоена (A - напрямок). Із спектрів були визначені енергії переходів E_0 , $E_0 + \Delta_0$ і E_1 , $E_1 + \Delta_1$ та феноменологічні параметри уширення спектрів Γ , які характеризують для кожного переходу сумарне розсіювання енергії збуджених світлом носіїв заряду, включаючи всі його механізми. Параметр уширення залежить від часу енергетичної релаксації збуджених світлом носіїв заряду як $\tau = \hbar / \Gamma$, де \hbar – стала Планка. Для аналізу спектрів був використаний трьохточковий метод, запропонований Аспнесом [4]. Метод враховує енергетичне розташування домінуючих піків у спектрі і співвідношення їх інтенсивностей.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Електроно- та рентгенографічні дослідження

Електронографічні і рентгенографічні дослідження показали, що півки мають різний ступінь структурної досконалості (табл.1). Аналізуючи електронограми, можна зробити висновок, що зр. 1 має монокристалічну структуру. Півка 2 має блочну структуру, причому окремі монокристалічні блоки розорієнтовані один відносно одного на декілька градусів. На електронограмі зразка 3 поряд із інтенсивними рефlekсами від основної матриці півки видно дифракційні кільця

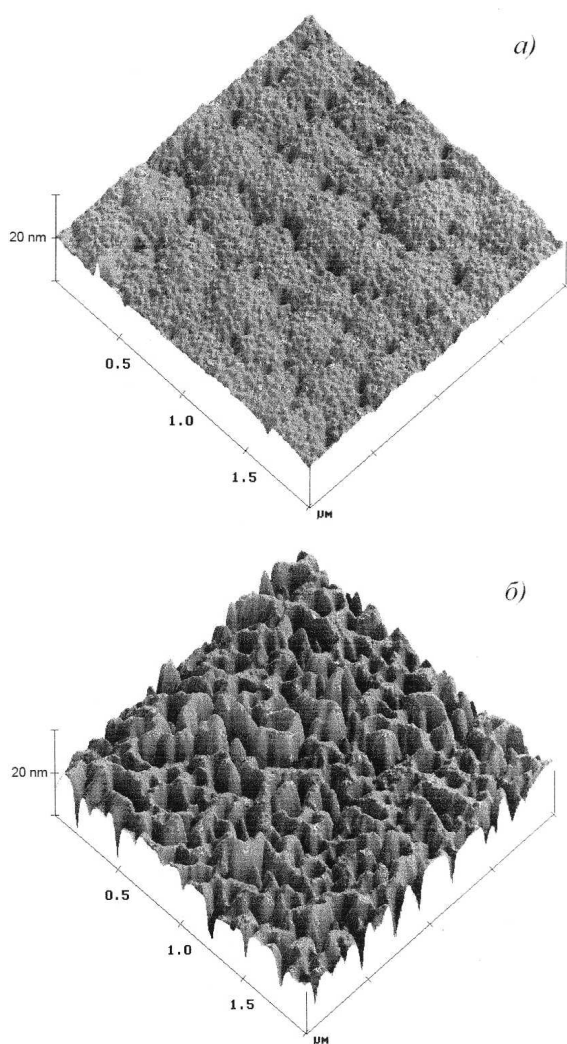


Рис. 1. Зображення поверхні плівок германію у атомно-силовому мікроскопі. а) $T_n = 360^\circ\text{C}$, мозаїчний монокристал; б) $T_n = 300^\circ\text{C}$, полікристал.

від довільно орієнтованих кристалітів полікристалічної фази, а також менш інтенсивні рефлекси від двійників. Електроннограма зразка 4 свідчила, що плівка має аморфну структуру. Нагрів зразка 4 в колоні електроннографа у вакуумі при температурі $300 \pm 20^\circ\text{C}$ призводить до кристалізації аморфної фази у полікристалічну. При цьому плівка, що кристалізувалася, складається із зерен величиною кілька десятків нм. Спостерігалися також точкові рефлекси і від більших кристаліків.

Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силова мікроскопія (АСМ) дає інформацію про рельєф поверхні плівкових зразків. Результати досліджень поверхні плівок германію, отриманих при температурах підкладки $T_n = 360^\circ\text{C}$ і $T_n = 300^\circ\text{C}$, подані на рис. 1. Аналіз результатів дозволяє зробити наступні висновки.

На поверхні зразка №2 (рис. 1 а) на фоні статистичного розкиду висот $\pm 1,0$ нм проявляється

система заглиблень із розміром 100-300 нм та глибиною 10-12 нм. Заглиблення згруповані у ланцюжки і утворюють прямокутну сітку з розміром елемента 400-500 нм. На поверхні зразка №3 (рис. 1 б) таких особливостей рельєфу нема. Рельєф

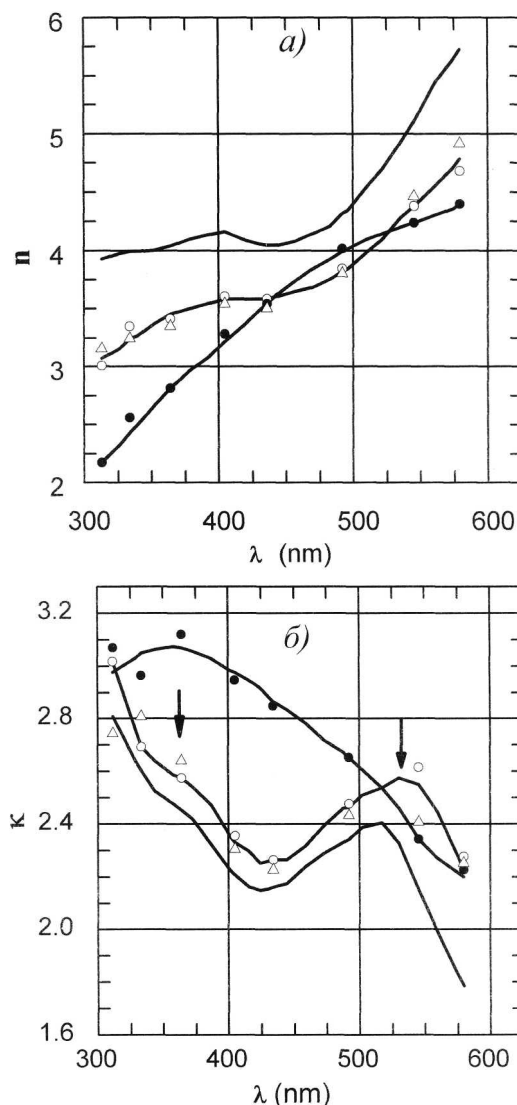


Рис. 2. Показник заломлення (а) та показник поглинання (б) в залежності від довжини світлової хвилі λ для монокристалічної (Δ), полікристалічної (\circ) і аморфної (\bullet) плівок у порівнянні із літературними даними (крива без позначок).

утворений хаотичним чергуванням заглиблень і підвищень, розкид висот становить біля 10-12 нм, а розмір заглиблень 100-200 нм. Середньоквадратична шорсткість поверхні зразка № 2 була 0,64 нм, а для зразка № 3 змінювалась по поверхні від 8,30 до 3,57 нм. Розподіл висот по поверхні утворює близьку до гаусового розподілу криву, напівширина якої 2,51 нм для зразка № 2 і біля 5,70 нм для зразка №3.

Еліпсометричні вимірювання

Розглянемо результати еліпсометричних

досліджень, що дають інформацію про стан поверхні та окисного шару. В даній роботі еліпсометричні вимірювання були виконані із використанням фотоелектричного методу Бітті, у якому величинами, що безпосередньо вимірюються, є еліпсометричні параметри $\cos\Delta$ і $\text{tg}\psi$, де Δ - різниця фаз між ортогональними проєкціями світлової хвилі, а $\text{tg}\psi$ - відношення коефіцієнтів відбивання цих проєкцій при фіксованому куті падіння. Опис даного методу можна знайти у [5]. Вимірювання були проведені для 8 ліній спектру випромінювання ртутної лампи у області довжин хвиль 313-579 нм, і при різних кутах падіння світла на зразок. Коефіцієнт поглинання германію в даній області спектру становить приблизно $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, тому глибина проникнення світла всередину плівки германію при зондуванні поверхні становить величину порядку 20 нм. Отже, відбита світлова хвиля формувалась зовнішньою границею плівки германію. Еліпсометр калібрувався за допомогою пластини кремнію, оптичні властивості якого практично не залежать від часу завдяки наявності на його поверхні природної захисної окисної плівки.

Перед вимірюваннями поверхня зразків германію очищувалася методом хімічної обробки у 3-20% водному розчині перекису водню протягом 3-10 хвилин. Це дозволяло зменшити товщину окисного шару на поверхні германію. Не приймаючи до уваги, в першому наближенні, наявність тонкого окисного шару на поверхні плівки германію, можна за двома вимірними величинами еліпсометричних параметрів у моделі напівнескінченного середовища визначити два параметри відбивної системи – показник заломлення n і показник поглинання k речовини плівки.

Оптичні сталі n та k плівок обчислювалися за відомими формулами металооптики [6]. На рис. 2 показані типові спектри оптичних сталих монокристалічного (№ 1), аморфного (№ 4 - до відпаду) і полікристалічного (№ 5 – після відпаду) зразків. Також тут наведені для порівняння опубліковані в [7] спектри оптичних сталих для монокристалічного масивного германію, поверхня якого була очищена від окислу технологією, що забезпечує товщину окислу не більше 1-1,5 нм.

Слід відмітити, що спектроскопічних проявів відмінності кристалічної структури полікристалічних і монокристалічних плівок германію виявлено не було. Спектри моно- і полікристалічних плівок мають однакову структуру (див. рис. 2). Всі відмінності у спектрах досліджених плівок зумовлені, ймовірно, різними значеннями параметрів окисного шару. Дослідження форми спектрів при різних ступенях очистки поверхні плівки (шляхом зміни тривалості травлення та концентрації травника) показали, що загальна форма спектрів монокристалічних та полікристалічних плівок залишається незмінною, змінюється лише ширина максимуму на кривій показника поглинання та абсолютні значення оптичних сталей.

Спектри оптичних сталей монокристалічного Ge

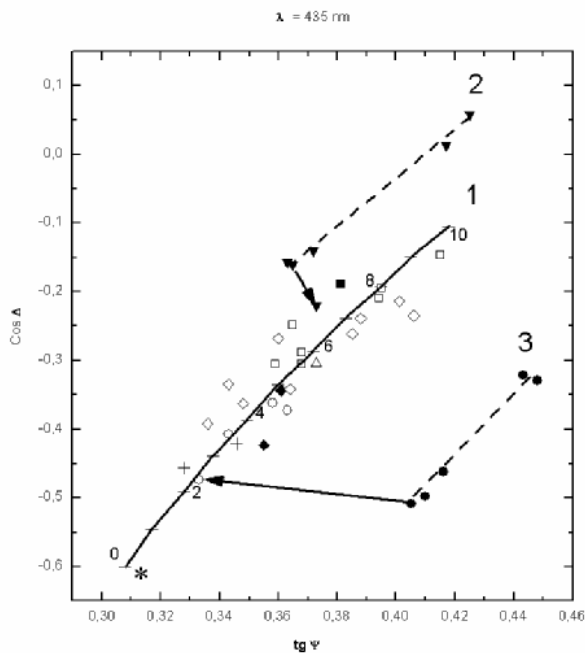


Рис. 3. Експериментальні значення еліпсометричних параметрів $\cos\Delta$ і $\text{tg}\psi$ для набору зразків (параметри характерних див.в табл.1), одержані при різних ступенях очищення поверхні. Номери кривих відповідають різним структурам плівки: 1 - моно- та полікристалічні; 2 - полікристалічна на неочищеній підкладинці; 3 - аморфна. Крива 1 обчислена для показника заломлення шару $n_1 = 1,91$, крива 2 - для $n_1 = 2,4$. Засічки на кривій 1 відповідають товщині шару у нм. * - літературні дані [7].

добре вивчені. Розрахунки енергетичної зонної структури Ge дозволили встановити, що у області довжин хвиль 313-579 нм вид спектрів оптичних сталей зумовлений електронними переходами, що здійснюються із валентної зони (розщепленої спін-орбітальною взаємодією) у зону провідності. Ці електронні переходи відбуваються у досить широкій області зони Бріллюена в напрямі $\langle 111 \rangle$. Згадані електронні переходи, які проявляються у спектрах монокристалічного Ge, показані на рис. 2б вертикальними стрілками. Спектри n і k кристалу Ge, отримані нами, добре співпадають із літературними даними [8].

Особливості зонної структури, а значить і оптичних спектрів, визначаються далеким порядком у розташуванні атомів кристалічної ґратки. Оскільки далекий порядок існує (в межах окремих кристалітів) і в полікристалічних матеріалах, то оптичні спектри монокристалічних і полікристалічних зразків у головних своїх особливостях будуть однакові.

Спектр аморфної плівки (зр. № 4 - до відпаду) істотно відрізняється від спектрів кристалічного германію відсутністю специфічної структури – максимуму при довжині хвилі біля 550 нм. Така трансформація оптичних спектрів спостерігалась [9] для аморфного германію в і пояснювалась відсутністю далекого порядку. Після відпаду аморфної плівки її спектри мають практично такий самий вигляд, як і спектри кристалічного германію.

Таблиця 2

Показник заломлення n та показник поглинання k кристалічних плівок германію, а також показник заломлення n_1 і товщина d_1 шару окислу на плівках для різних довжин λ хвиль світла

λ , нм	n	k	n_1	d_1 , нм
579	5,14	1,91	$1,82 \pm 0,1$	$2 \div 9,5$
546	4,88	2,10	$1,90 \pm 0,08$	$2 \div 9,6$
492	4,19	2,31	$1,87 \pm 0,07$	$2 \div 9,8$
435	3,994	2,07	$1,91 \pm 0,05$	$2,3 \div 9,2$
405	3,996	2,18	$1,98 \pm 0,04$	$2,1 \div 8,5$
365	3,984	2,53	$2,08 \pm 0,01$	$2,2 \div 9,5$
334	3,966	2,71	$2,01 \pm 0,05$	$2,2 \div 9,2$
313	3,922	2,98	$2,1 \pm 0,05$	$2,2 \div 9,2$

$$\Delta n = 0,002, \Delta k = 0,04$$

Факт кристалізації даної аморфної плівки германію в полікристалічний стан підтверджується електронографічними дослідженнями.

Можна припустити, що відмінності у спектрах монокристалічних і полікристалічних зразків, а саме розширення максимуму показника поглинання при довжині хвилі 550 нм та перегин на кривій показника заломлення при довжині хвилі біля 400 нм, зумовлені різними значеннями параметрів окисного шару, який завжди присутній на поверхні напівпровідникових матеріалів.

Параметри окисного шару на поверхні плівок германію визначаються умовами виготовлення і зберігання плівок на повітрі. Еліпсометричний метод дозволяє виявити та дослідити деякі деталі, що стосуються властивостей окисного шару на поверхні плівок германію.

Найчастіше шари окислів прозорі у видимій частині спектру, тому їх параметрами є товщина та показник заломлення. Таким чином, можна визначити чотири параметри відбивної системи - оптичні сталі германієвої плівки (n і k) а також товщину d_1 і показник заломлення n_1 окисного шару.

За двома величинами $\cos\Delta$ і $\operatorname{tg}\psi$, вимірними при фіксованих умовах експерименту на одному зразку, можна обчислити лише два параметри системи. Для визначення параметрів окисного шару ми використали експериментальні дані, отримані на зразках при різних ступенях очистки їх поверхонь травленням у перекисі водню. Варто очікувати, що при такій обробці змінюється лише товщина окисного шару і експериментальні точки (пари значень $\cos\Delta$ і $\operatorname{tg}\psi$), що відповідають різним ступеням очищення, будуть розташовуватися закономірно на діаграмі вимірних величин.

На рис. 3 подано типовий вигляд таких діаграм для одної із довжин хвиль дослідженого діапазону. На діаграмі зображені експериментальні точки для всіх досліджених зразків при різному ступені очищення їх поверхні.

В межах статистичного розкиду експериментальні точки для більшості зразків лягають на певну криву (крива 1). Винятком є зразок

4 і 5, експериментальні точки яких лягають на дві криві, відповідно 2 і 3, зміщені паралельно відносно кривої 1. На цьому ж рисунку для порівняння наведені літературні дані [7], отримані для зразків, практично вільних від окисного шару.

Аналогічні результати отримані для всіх довжин хвиль вказаного діапазону (313-579 нм). Змінювалося лише взаємне розташування кривих, інколи спостерігалось накладання кривих (при довжині хвилі 546 нм).

Модельні розрахунки показали, що вигляд кривих відповідає кривим сталого показника заломлення (СПЗ), розрахованим у моделі одного шару, коли для певного значення показника заломлення зростає товщина шару. Криві СПЗ мають початкову точку, що відповідає нульовій товщині шару окислу, і відображає оптичні сталі n і k плівки германію.

Для визначення параметрів плівок германію і окисного шару проводилась взаємоузгоджена процедура, що полягала у знаходженні такої початкової точки ($\cos\Delta_0$ і $\operatorname{tg}\psi_0$), при якій експериментальні значення $\cos\Delta$ і $\operatorname{tg}\psi$ для різних станів очищення поверхні досліджуваних зразків лягають на криву сталого показника заломлення. При цьому розподіл експериментальних точок на діаграмі (рис.3) задавався квадратичною апроксимацією. Початкова точка обиралась поблизу літературних даних шляхом її зміщення по вертикалі або горизонталі так, щоб були однакові розраховані при цьому значення показника заломлення в різних точках кривої 1, а також були однаковими значення товщин для різних довжин хвиль. Розрахунок параметрів шару здійснювався ітераційним методом [8].

Для всіх досліджених довжин хвиль такі початкові точки вдалось знайти. Далі за величинами $\cos\Delta_0$ і $\operatorname{tg}\psi_0$, скориставшись формулами металооптики [6] для напівнескінченного середовища, розраховувались оптичні сталі n і k плівки германію.

У табл.2 наведені результати розрахунку оптичних сталей монокристалічних і полікристалічних зразків, а також параметрів окисного шару на їх поверхні в залежності від довжини хвилі світла. Наявність неконтрольованих факторів, що супроводжують процес травлення, привела до великого розкиду експериментальних точок відносно кривої (кривої 1) і, як наслідок, до великої похибки у визначенні показника заломлення. Крім того, при малих товщинах окисного шару, поблизу від початкової точки, криві СПЗ розташовуються близько одна від одної і важко досягнути високої точності визначення показника.

Таким чином, як показали проведені дослідження, значення показника заломлення, що зменшується від 2,1 до 1,8 при зростанні довжини хвилі від 313 до 579 нм, узгоджується із значенням $n_1 = 1,9 \pm 10\%$, отриманим в [10] при довжині хвилі 546 нм і окисненні германію на повітрі у кімнатних умовах.

Відомо [11], що окиснення германію на повітрі приводить до утворення монооксиду германію, який швидко перетворюється у двоокис GeO_2 . Дослідження окисних шарів, отриманих методом термічного окиснення германію при високій температурі [12], вказують на утворення двоокису германію, причому показник заломлення цих шарів близький до 1,65 на $\lambda = 632,8$ нм.

Таким чином є підстави вважати, що досліджені окисні шари на поверхні плівок германію складаються із двоокису. Можливо, деяке завищення значення показника заломлення у порівнянні із літературними даними зумовлене існуванням нез'язаного (не окисленого) германію в товщі плівки.

Товщина окису залежить від тривалості зберігання на повітрі та ступеню очищення поверхні і відрізняється для різних зразків. Так, наприклад, як показують дані, подані на рис. 3, початкова товщина шару окислу досліджених зразків перебуває у межах 8-9,5 нм. Травленням у перекисі водню її вдається зменшити вдвічі. Мінімальна товщина (2 нм) досягалася на зразку 5 відпалом у вакуумі.

Експериментальні точки для зразків різної очистки лягають на криву СПЗ, розраховану для моделі одношарової системи (крива 1 на рис.3), що свідчить про однорідність досліджених окислів при таких товщинах (<10 нм). Хоч, слід зауважити, для описання отриманого розподілу експериментальних точок теорією однорідного шару нам довелося змістити початкову точку відносно літературних даних, тим самим дещо підкоригувати оптичні сталі германію.

В [12] так само спостерігали, що структура плівок GeO_2 при їх товщині <150 нм є однорідною, а відхилення від однорідності спостерігаються при більших товщинах.

Експериментальні точки, отримані для зразка 4 після кількох етапів травлення поверхні, утворюють криву 3, що є кривою СПЗ окисного шару аморфного германію, різні точки цієї кривої також відповідають різним товщинам окислу. Після кінцевого етапу очищення та наступного відпалу у вакуумі експериментальна точка для цього зразка переходить на криву 1, котрій відповідає кристалічна германієва підкладка. Перехід на рис. 3 показано стрілкою.

Наступне перебування відпаленого зразка (5) на повітрі привело до переміщення експериментальної точки вздовж окисного шару вже на полікристалічній плівці.

Електрофізичні та гальваномагнітні дослідження

На рис. 4 представлені типові температурні залежності концентрації дірок p (рис. 4а) і питомого опору ρ (рис. 4б), визначених із ефекту Холла, холлівської рухливості μ і магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ для плівок Ge, отриманих при різних температурах підкладки. Як показали дослідження ефекту Холла і термо-ерс, всі зразки мали провідність p -типу.

Як показали електронографічні дослідження, головним фактором, що впливає на структуру

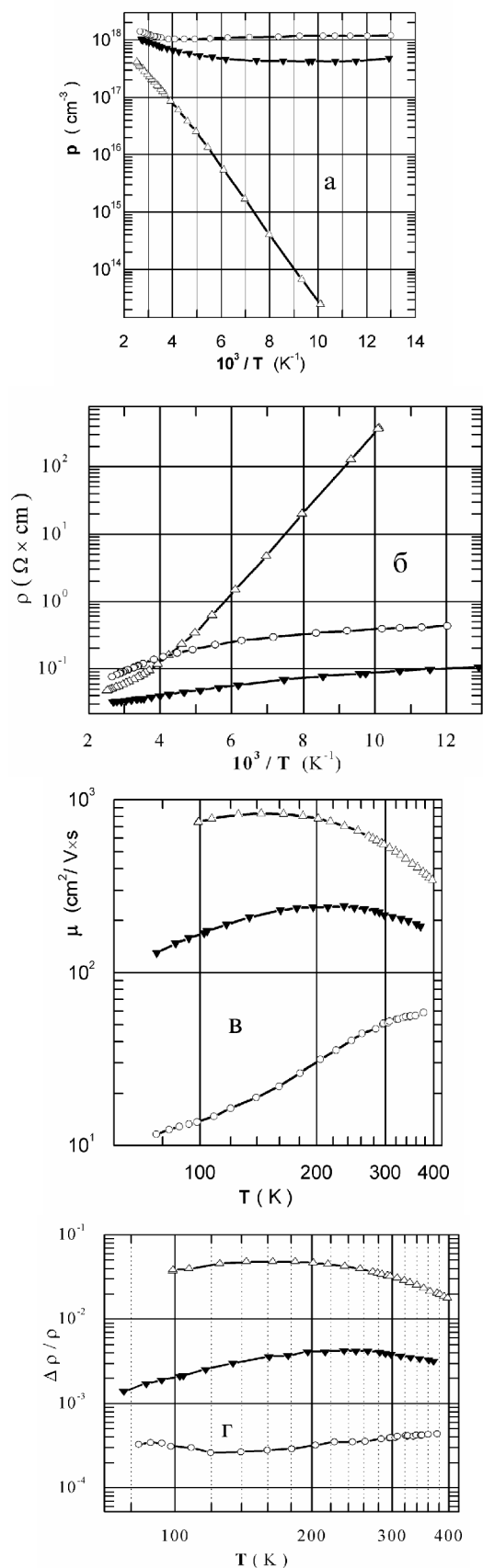


Рис. 4. Концентрація носіїв (а), питомий опір (б), холлівська рухливість (в), магнітоопір (г) плівок Ge –GaAs з різним ступенем структурної досконалості. Δ – монокристал, \blacktriangledown - мозаїчний монокристал, \circ - текстурований полікристал.

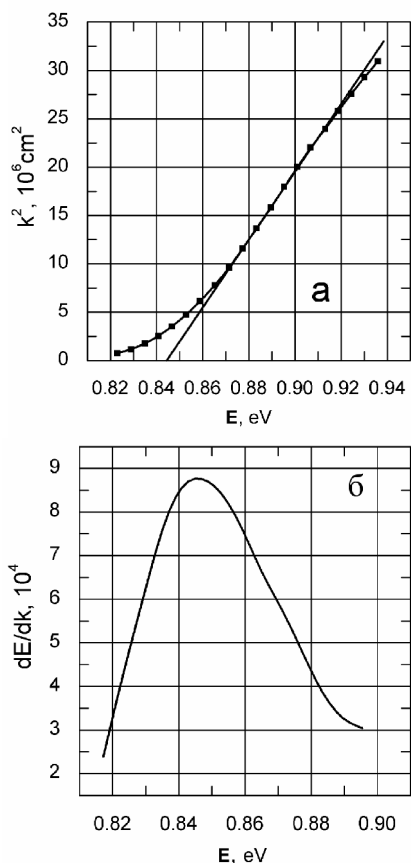


Рис. 5. Приклад визначення ширини забороненої зони за перетином прямої $k^2 \sim E$ з віссю абсцис (а) і за максимумом диференційованої кривої поглинання (б) для зразка №2. $T_{\text{п}} = 360^\circ\text{C}$, $E_g = 0,845$ eВ.

отриманих плівок, є температура підкладки. При температурі підкладки 120°C спостерігається ріст аморфних плівок германію. При температурі підкладки 300°C плівка може бути полікристалічною або мозаїчним монокристалом. Подальше збільшення температури підкладки призводить до збільшення розмірів кристалічних блоків і до зростання структурної досконалості плівки. При 450°C спостерігається ріст монокристалічних плівок германію. В міру зростання ступеню структурної досконалості змінюється характер температурних залежностей електропровідності, коефіцієнта Холла, холівської рухливості та магнітоопору.

Для плівок германію з полікристалічною чи мозаїчно-монокристалічною структурою коефіцієнт Холла практично не залежить від температури при $T < 250$ К. Для полікристалічних плівок концентрація дірок при кімнатній температурі була приблизно 10^{18} см^{-3} , а холівська рухливість досягала 50 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ і зменшувалась при охолодженні, в той час як магнітоопір практично не залежав від температури. Як відомо [13], у полікристалічних структурах значний вплив на процеси переносу чинять міжкристалітні межі. Наявність міжкристалітних меж істотним чином змінює кінетичні ефекти. У полікристалічних зразках електропровідність визначається міжкристалітними границями, а коефіцієнт Холла кристалітами, що мають вищу

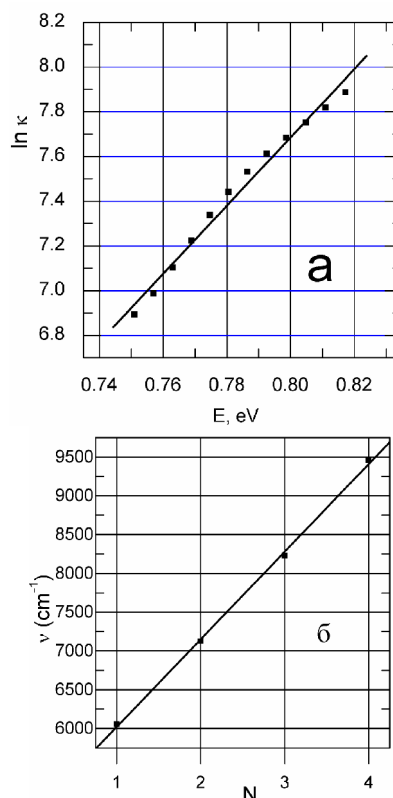


Рис. 6. Експоненційна ділянка краю поглинання плівки германію (а) і залежність частотного розташування мінімумів відбивання від порядку інтерференції для визначення показника заломлення (б) для зразка №2.

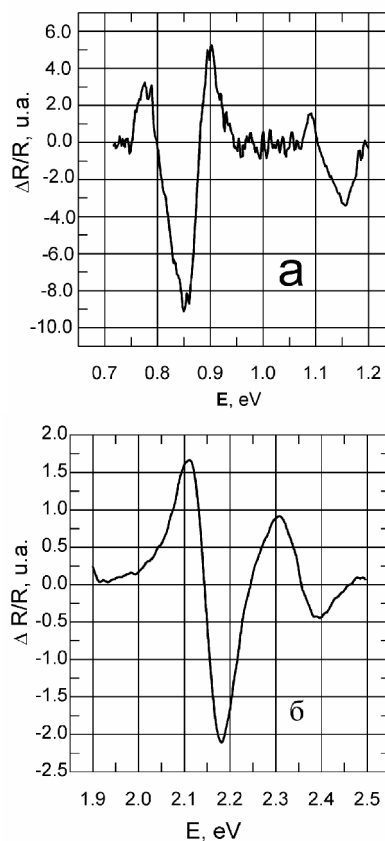


Рис. 7. Спектри електровідбивання плівки германію ($T_{\text{п}} = 360^\circ\text{C}$) в області переходів $E_0, E_0 + \Delta_0$ (а) і $E_1, E_1 + \Delta_1$ (б).

Таблиця 3
Характеристична енергія Δ і границя хвоста поглинання

№ зразка	Δ , меВ	Концентрація дірок, см^{-3}	Границя хвоста поглинання, еВ
1	20	$1,6 \times 10^{17}$	0,77
2	42	10^{18}	0,75
3	52	2×10^{18}	0,73

концентрацію носіїв заряду. Це пояснює істотну різницю у температурній залежності холлівської рухливості і магнітоопору, а також різницю у величинах рухливості, визначених із ефекту Холла та з магнітоопору [14].

Для монокристалічних плівок р-Ge характерною є відносно висока рухливість дірок, яка становить при кімнатній температурі $560 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а концентрація носіїв заряду, визначена із ефекту Холла при цій же температурі, становить $1,6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Температурна залежність опору і коефіцієнту Холла для таких плівок описується експоненційною залежністю зі сталою енергією активації $E_a = 0,12 \text{ еВ}$ при $T < 200 \text{ К}$.

Велику енергію активації електропровідності можна пояснити існуванням сильної компенсації в плівках германію. У сильно легovanому і сильно компенсованому напівпровіднику існують флуктуації електростатичного потенціалу, пов'язані із випадково-неоднорідним розподілом домішок [15]. Електропровідність таких напівпровідників визначається характерною енергією - рівнем протікання E_p . Експоненційна температурна залежність електропровідності плівок германію зумовлена термоемісією носіїв заряду із рівня Фермі E_F на рівень протікання E_p ($E = E_p - E_F$). Величина E залежить від концентрації домішок і ступеня компенсації носіїв заряду [13].

Оптична спектроскопія поглинання і відбивання

Ширина забороненої зони E_g визначалась двома методами: за перетином прямої $k^2 = f(E)$ із віссю абсцис, де k - коефіцієнт поглинання, E - енергія фотона (рис. 5а) і за максимумом диференційованої кривої поглинання (рис. 5б). Обидва методи давали однакові значення. Наприклад, на рис. 4 $E_g =$

0,845 еВ в обох випадках для плівок, осаджених при $T_n = 360 \text{ }^\circ\text{C}$.

В спектральній області нижче краю власного поглинання спостерігалась експоненційна залежність коефіцієнта поглинання k від енергії фотона E

$$k \sim \exp[-(E_g - E)/\Delta], \quad (2)$$

де E_g - ширина забороненої зони плівки, E - енергія фотона, Δ - характеристична енергія, яка відображає крутизну хвоста поглинання. Її величина визначалась (рис. 5а) за оберненим нахилом прямої $\ln k = f(E)$

$$\Delta = dE / d \ln k. \quad (3)$$

Така залежність не є характерною для атомарних напівпровідників і не спостерігалась нами у зразку германієвого монокристалу товщиною 50 мкм, спеціально виготовленому із монокристалічного зливка. Ця залежність зумовлена неоднорідностями електростатичного і деформаційного потенціалу, що призводять до появи хвостів густини станів у забороненій зоні напівпровідника [13]. Величина Δ і спектральна протяжність області хвостів густини станів у забороненій зоні залежали від умов виготовлення досліджених зразків і визначались електронними параметрами плівки (концентрацією носіїв заряду і їх рухливістю). В таблиці 3 наведені значення Δ та спектральна область її існування. Номери зразків відповідають номерам у табл. 1.

Встановлено, що при зниженні температури T_n із зменшенням структурної досконалості плівки, збільшенням концентрації носіїв заряду і відповідним зменшенням їх рухливості величина Δ і протяжність хвоста густини станів у заборонену зону зростають (табл. 1 і 3).

Вище краю власного поглинання з інтерференційної картини за частотним розташуванням мінімумів у спектрі відбивання плівки був визначений показник заломлення із нахилу прямої

$$2ndv = N, \quad (4)$$

де d - товщина плівки (см), v - частота фотона (см^{-1}), N - порядок інтерференції (рис. 6б).

Показник заломлення зменшувався при зниженні структурної досконалості зразка від 4,1 для монокристалічної структури до 4,08 для текстурованого полікристалу. Значення n у монокристалічних плівках співпало з літературними даними для об'ємного зразка германію у даній спектральній області [16, 17].

Таблиця 4
Енергетичні параметри зонної структури для зразка № 2, визначені із спектру електровідбивання в центрі зони Бріллюена

Параметр	Тип переходу			
	E_{01}	E_{02}	$E_{02}-E_{01}$	$E_0 + \Delta_0$
E_g , еВ	0,84	0,85	0,01	1,142
Γ , меВ	69	67	-	66
τ , 10^{-15} с	9,5	9,8	-	9,9

Модуляційна спектроскопія електровідбивання

На рис. 7а наведений спектр електровідбивання монокристалічної мозаїчної плівки Ge для E_0 і $E_0 + \Delta_0$ переходів. Сигнал E_0 в кристалі германію формується переходом електронів із вершини вродженої валентної зони у зону провідності в центрі зони Бріллюена, сигнал $E_0 + \Delta_0$ – переходом із спин-орбітально відщепленої зони в зону провідності. Δ_0 – величина спин-орбітального розщеплення [18]. Для переходу E_0 видно розщеплення піків у низькоенергетичній області спектру. Величина розщеплення становила 10 меВ (див. табл.4). Вона відповідає енергетичному проміжку між підзонами важких E_{01} і легких E_{02} дірок, який виник внаслідок пониження симетрії кристалу, тобто зняття вродження між цими підзонами під впливом внутрішніх механічних напружень, які виникли у

Таблиця 5

Енергія переходу, параметр уширення та енергетичний час релаксації для переходів у середині зони Бріллюена

Параметр	Тип переходу		
	E_1	$E_1 + \Delta_1$	Δ_1
E , еВ	2,15	2,33	0,18
Γ , меВ	74	89	
τ , 10^{-15} с	9	7,4	

гетеросистемі [19].

Розщеплення піків у спектрі E_0 відбулося тому, що в сигнал електровідбивання дають внесок переходи із зони важких (E_{01}) і легких (E_{02}) дірок у зону провідності. Різниця між енергіями E_{01} - E_{02} відповідає проміжку, який виник між деформаційно розщепленими підзонами. Ширина забороненої зони визначається у такому випадку питомою вагою кожного переходу: $E_g = (E_{01} + E_{02})/2$ [20]. У даному випадку $E_g = 0,845$ еВ і співпадає із значеннями, які були визначені із рис. 5а і 5б.

На рис. 7б наведений спектр електровідбивання даної плівки в області E_1 і $E_1 + \Delta_1$. В Таб. 5 зведені електронні параметри, визначені із спектрів електровідбивання. Сигнали E_1 і $E_1 + \Delta_1$ формуються переходами електронів в середині зони Бріллюена у зону провідності із зони важких і легких дірок, відповідно.

Із даних, наведених у таб. 4 і 5, випливає, що енергії переходів в особливих точках зони Бріллюена зміщені в область більших енергій у порівнянні із об'ємним монокристалом германію ($E_0 = 0,8$ еВ, $E_1 = 2,14$ еВ), що підтверджує наявність внутрішніх механічних напружень стиску в плівці [19]. Величина зсуву ΔE_g залежала від умов отримання зразка (зростала із збільшенням T_n і ступеня структурної досконалості плівки). Це дозволило визначити величину напружень, що призводили до зміни енергії переходу і розщеплення валентної зони. Для плівки № 2, спектри якої наведені на рис. 7, величина

напружень становила $1,4 \times 10^8$ Па і співпала за знаком і значенням із результатом, отриманим з вимірювань кривизни гетеросистеми Ge/GaAs за допомогою профілографа (плівка знаходилась на випуклій стороні гетеросистеми). Максимальні напруження реєструвались у монокристалічних плівках (3×10^8 Па), а мінімальні – у полікристалічних ($0,8 \times 10^7$ Па).

Висновки

Плівки Ge на GaAs підкладках мають монокристалічну структуру, якщо температура підкладки під час осадження досягає 450 °С. При значеннях $300^\circ\text{C} \leq T_n \leq 450^\circ\text{C}$ вони мають блочну структуру із мозаїчним розташуванням окремих кристалітів. При нижчих температурах підкладки можна отримати полікристалічну плівки волокнистої текстури. В діапазоні товщин 0,8-1,5 мкм всі дослідженні плівки мали р-тип провідності.

Плівки Ge знаходяться під напруженням стиску, які виникли у гетеросистемі. Через наявність флуктуацій електростатичного і деформаційного потенціалів виникають хвости густини станів у забороненій зоні. Складний спектр носіїв заряду в таких плівках визначається умовами осадження і призводить до існування різних механізмів провідності, які забезпечують температурну чутливість матеріалу в широкому діапазоні температур.

Оптичні характеристики моно- та полікристалічних плівок Ge на GaAs підкладках у діапазоні довжин хвиль світла 313-579 нм близькі до об'ємного Ge.

Венгер Є.Ф. – член-кор НАНУ, д.ф.м.н., професор, зав відділом ІФН ім. В.С. Лашкарьова НАНУ;
Конакова Р.В. – д.т.н., професор, зав. лабораторією ІФН ім. В.С. Лашкарьова НАНУ;
Матвєєва Л.О. – д.ф.м.н., професор, головний ауковий співробітник ІФН ім. В.С. Лашкарьова НАНУ;
Матіюк І.М. – науковий співробітник ІФН ім. В.С. Лашкарьова НАНУ;
Мітін В.Ф. – к.ф.м.н., старший науковий співробітник ІФН ім. В.С. Лашкарьова НАНУ;
Мітін Є.В. – провідний інженер ІФН ім. В.С. Лашкарьова НАНУ;
Одарич В.О. – к.ф.м.н., старший науковий співробітник Національного університету ім. Т. Шевченка;
Руденко О.В. – к.ф.м.н., старший науковий співробітник Національного університету ім. Т. Шевченка;
Семенько М.П. – к.ф.м.н., старший науковий співробітник Національного університету ім. Т. Шевченка;
Хименко М.В. – к.ф.м.н., старший науковий співробітник Національного університету ім. Т. Шевченка;
Холєвчук В.В. – науковий співробітник ІФН ім. В.С. Лашкарьова НАНУ.

- [1] V.F. Mitin, Yu.A. Tkhorik and E.F. Venger. All-purpose technology of physical sensors on the base of Ge/GaAs heterostructures // *Microelectronics Journal*, **28**, pp. 617-625 (1997).
- [2] V.F. Mitin. Resistance thermometers based on the germanium films // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **2**(1), pp. 115-123 (1999).
- [3] V.F. Mitin, P.C. McDonald, F. Pavese, N.S. Boltovets, V.V. Kholevchuk, I.Yu. Nemish, V.V. Basanets, V.K. Dugaev, P.V. Sorokin, R.V. Konakova, E.F. Venger, E.V. Mitin. Ge-on-GaAs film resistance thermometers for cryogenic applications. // *Cryogenics*, **47**, pp. 474-482 (2007).
- [4] D.E. Aspnes. Third-derivate modulation spectroscopy with low field electroreflectance // *Surface Sci.*, **37**(2), pp. 418 – 442 (1973).
- [5] В.А. Одарич. Измерение малых величин эллипсометрических параметров фотоэлектрическим методом // *Заводская лаборатория* **43**(9), - с. 1093-1095 (1977)
- [6] *Основы эллипсометрии* под ред. Ржанова А. В. - Новосибирск: Наука, 1979.
- [7] D. E. Aspnes, A.A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV // *Phys. Rev., B.*, **27**(2), pp. 985-1009 (1983)
- [8] В.А. Одарич, В.И. Панасюк, В.С. Стащук. Спектроэллипсометрические исследования показателя преломления и толщины слоев HfO_2 на оптическом стекле // *Журнал прикладной спектроскопии*, **56** (5-6), с. 827-830 (1992)
- [9] T.M. Donovan, W.E. Spicer, J.M. Bennett, E.J. Ashley Optical properties of amorphous germanium films // *Phys.Rev. B.*, **2**(2), p.397-413 (1970)
- [10] R.J. Archer Optical constants of germanium // *Phys. Rev.*, 1958, **110**(2), p.354-358 (1958).
- [11] А.Е. Вол *Строение и свойства двойных металлических систем. Справочник. т.2*, Физматгиз, М., с. 590 (1962).
- [12] В.Н. Дроздов, Т.И. Ковалевская, А.В. Ржанов, К.К. Свиташев. Физико-химические и электрофизические свойства системы германий-гермическая двуокись германия // *Микроэлектроника*, **2**(1), с. 46-52 (1973).
- [13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства сильно легированных полупроводников*. Наука, М., 416с. (1979).
- [14] В.В. Митин, Ю.А. Тхорик, Ю.М. Шварц. Гальваномагнитные эффекты в пленках р-германия // *ФТП*, **10** (7), сс.1407-1409 (1976).
- [15] N.P. Garbar, L.A. Matveeva, V.F. Mitin, Yu.A. Tkhorik, R. Harman, Yu.M. Shvarts and Z. Stroubek. Heavily doped and strongly compensated heteroepitaxial germanium films // *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, **21** (3), pp. 393-399 (1987).
- [16] В.И. Гавриленко, А.М. Греков, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник*. Наукова думка, Киев, 607 с. (1987).
- [17] Е.М. Воронкова, Б.М. Гречушников, Г.И. Дистлер, И.П. Петров. *Оптические материалы инфракрасной оптики. Справочник*. Наука, М., 335 с. (1965).
- [18] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Электроотражение света в полупроводниках*. Наукова думка, Киев, 302 с. (1980).
- [19] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. Наука, М., 584 с. (1972).
- [20] Питер Ю, М. Кардона. *Основы физики полупроводников*. Физматлит, М., 560 с. (2002)

E.F. Venger¹, R.V. Konakova¹, L.O. Matveeva¹, I.M. Matiyuk¹, V.F. Mitin¹, E.V. Mitin¹,
V.A. Odarych², O.V. Rudenko², M.P. Semen'ko², M.V. Khymenko², V.B. Kholevchuk¹

Germanium Films on Gallium Arsenide: Structural, Electronic, and Optical Properties

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine 41 Nauky Prospect, Kyiv; tel. (044) 525-59-39, E-mail: matveeva@isp.kiev.ua

²T. Shevchenko National University, Kyiv, 2 Glushkov Prospect

We studied the properties of Ge films grown on the substrates of semi-insulating single-crystalline GaAs (100) using the technique of thermal evaporation in the vacuum. The film thicknesses lied within 0.8 – 2 μm . The substrate temperature varied from 120 °C up to 450 °C; the structure of the films obtained changed, correspondingly, from amorphous to single-crystalline. We investigated interrelation between the structural, electrophysical, and optical film properties as well as their dependence on the deposition temperature. It was found that the main factor affecting the film structure is the temperature of GaAs substrate. The film band structure is sensitive to the crystal structure as well as to the system of electrically active defects. It was found that the optical characteristics of single-crystalline and polycrystalline films studied in the in the 313 - 579 nm light wavelength range are close to those of germanium bulk, while for amorphous films they are of different type.