

Д. ф.-м. н. Е. Ф. ВЕНГЕР, к. ф.-м. н. П. М. ЛИТВИН, д. ф.-м. н. Л. А. МАТВЕЕВА,
к. ф.-м. н. В. Ф. МИТИН, В. В. ХОЛЕВЧУК

Украина, г. Киев, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАНУ
E-mail: mitin@microsensor.com.ua, matveeva@isp.kiev.ua

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ НАНОНЕОДНОРОДНЫХ ПЛЕНОК Ge НА GaAs-ПОДЛОЖКАХ

Исследована технология конденсации в вакууме тонких нанонеоднородных пленок Ge на полуизолирующие подложки GaAs (100). Использованы методы атомно-силовой микроскопии, оптической спектроскопии, измерения внутренних механических напряжений в пленке и ее электронных свойств. Показана возможность получения тонких нанонеоднородных монокристаллических бездислокационных пленок с низким уровнем механических напряжений, двумерной перколяционной электропроводностью и высокой термической чувствительностью, которые могут быть использованы в ИК и электронной технике.

Ключевые слова: пленки германия, скорость роста, морфология поверхности, электронные и оптические свойства, внутренние механические напряжения.

Пленки германия на GaAs-подложках, несомненно, являются перспективным материалом для практического использования. На их основе разработаны высокоэффективные солнечные элементы, полевые транзисторы, СВЧ-диоды, сенсоры физических величин (тензодатчики, термометры сопротивления, детекторы магнитного поля, рентгеновского и оптического излучения). При современном уровне науки и техники особое внимание уделяется нанотехнологиям, наноматериалам и наногетероструктурам. Результаты наших предыдущих исследований гетеросистем Ge/GaAs представлены в [1–6]. Настоящая работа посвящена исследованию взаимосвязи условий получения случайно нанонеоднородных тонких (1–250 нм) пленок германия с их наноструктурой и физическими свойствами. Целью работы являлась отработка технологии, позволяющей получать пленки Ge с такими физическими свойствами, которые открывают новые возможности для усовершенствования приборов сенсорной и инфракрасной техники. К таким приборам относятся, прежде всего, контактные или бесконтактные болометрические измерители температуры.

Технология и методы исследования

Пленки толщиной 1–250 нм получали на универсальной вакуумной установке ВУП-5 М термическим осаждением Ge в вакууме ($2 \cdot 10^{-4}$ Па) на полуизолирующие подложки GaAs (100) с

Основными результатами были получены в рамках проекта 2.2.6.15 Государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы».

удельным сопротивлением $\rho = 10^7$ Ом·см. Они были получены при одной и той же температуре подложки из диапазона 450–500°C, но с разной скоростью роста — от 0,02 до 0,35 нм/с.

Методы исследования включали атомно-силовую микроскопию (АСМ), просвечивающую электронную микроскопию, электронографию, а также измерения эффекта Холла, температурной зависимости электропроводности и внутренних механических напряжений. Для определения энергетического спектра носителей заряда в пленках и особенностей их зонной структуры использован метод оптической спектроскопии в области края собственного поглощения прямого перехода E_0 в центре зоны Бриллюэна, включая «хвосты» плотности состояний в запрещенной зоне германия. Наноморфологию поверхности пленки исследовали на атомно-силовом микроскопе Nanoscope IIIa в режиме периодической моды. Оптические измерения проводили на инфракрасном спектрометре ИКС-22 при комнатной температуре. Величину и знак внутренних механических напряжений определяли по формуле Стоуни [7], которая связывает упругую деформацию в пленке с кривизной изогнутой гетеросистемы и толщиной пленки t .

Расположение конденсата на выпуклой стороне подложки соответствует возникновению в пленке сжимающих напряжений, а в подложке — растягивающих.

Обсуждение результатов

Все пленки имели монокристаллическую структуру. Граница раздела «пленка — подложка» в гетеросистемах была резкой, когерентной, без

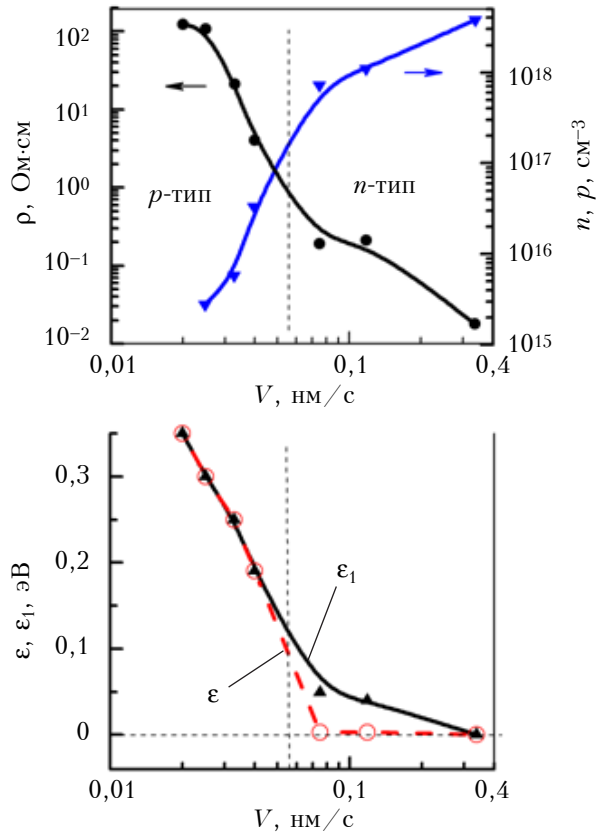


Рис. 1. Зависимость параметров пленок Ge на GaAs-подложках от скорости их осаждения V

дислокаций несоответствия. Электрофизические и оптические свойства пленок, морфология их поверхности и внутренние механические напряжения зависели от скорости роста и толщины пленки. Как видно из **рис. 1**, полученные при большой скорости роста пленки имели n -тип проводимости, высокую концентрацию электронов ($n = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) и низкое удельное сопротивление ($\rho = 0,018 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с нулевой энергией активации ϵ_1 . Полученные при малой скорости роста пленки имели p -тип проводимости, низкую концентрацию свободных носителей заряда ($p = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) и высокое удельное сопротивление ($\rho = 120 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Его температурная зависимость имела активационный характер: $\rho(T) = \rho_1 \exp(\epsilon_1/(kT))$, а значение энергии активации достигало половины ширины запрещенной зоны германия.

Полученные при больших скоростях роста пленки имеют практически гладкую поверхность, что видно из **рис. 2**. Для пленок, осажденных со скоростью роста $0,35 \text{ nm/s}$, среднеквадратичное значение шероховатости поверхности (RMS) составляет всего лишь $0,5\text{--}3 \text{ nm}$. С уменьшением скорости роста формируются пленки с развитой рельефной поверхностью. Значение RMS достигает 15 nm при скорости роста $0,025 \text{ nm/s}$. Значительное различие в рельефе и морфологии поверхности пленок разной

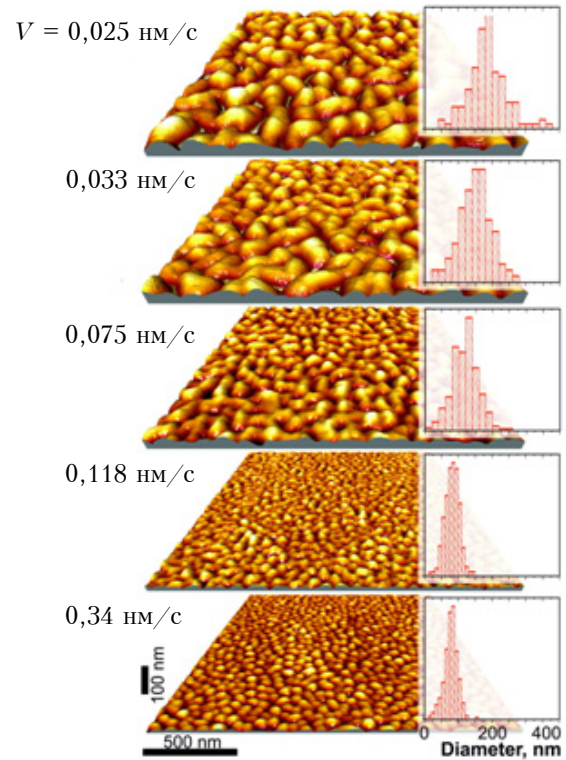


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок Ge толщиной $130 \pm 30 \text{ nm}$, полученных при разной скорости осаждения, и соответствующие им гистограммы распределения размера зерен на поверхности пленки

толщины ($1\text{--}250 \text{ nm}$), выращенных с малой и большой скоростью, видно на **рис. 3**. В пленках, выращенных при скорости осаждения $0,02 \text{ nm/s}$, шероховатость монотонно возрастает с увеличением их толщины и составляет 27 nm при толщине пленки 250 nm . В пленках, выращенных при скорости осаждения $0,35 \text{ nm/s}$, шероховатость поверхности сначала возрастала и достигала своего максимального значения при толщине пленки 20 nm , а затем монотонно уменьшалась с увеличением ее толщины. На начальной стадии роста пленок появлялся тонкий нанозернистый слой толщиной 1 nm с характерным диаметром зерен 9 nm . При дальнейшем росте пленки нанозерна срастались с образованием пор, плотность и размер которых уменьшались с увеличением толщины пленки. При толщине пленки 50 nm поры исчезали, значение RMS не превышало $0,5\text{--}0,7 \text{ nm}$ и не изменялось при дальнейшем росте пленки.

Независимо от условий получения, пленки всегда образовывались на той стороне подложки, которая в конце процесса выращивания оказывалась выпуклой. Это означает наличие в них внутренних механических напряжений сжатия. Их величина σ , как следует из **рис. 4**, определяется скоростью роста пленки при прочих равных условиях. Она уменьшается от 670 до 200 МПа при снижении скорости осаждения от $0,37$ до $0,025 \text{ nm/s}$.

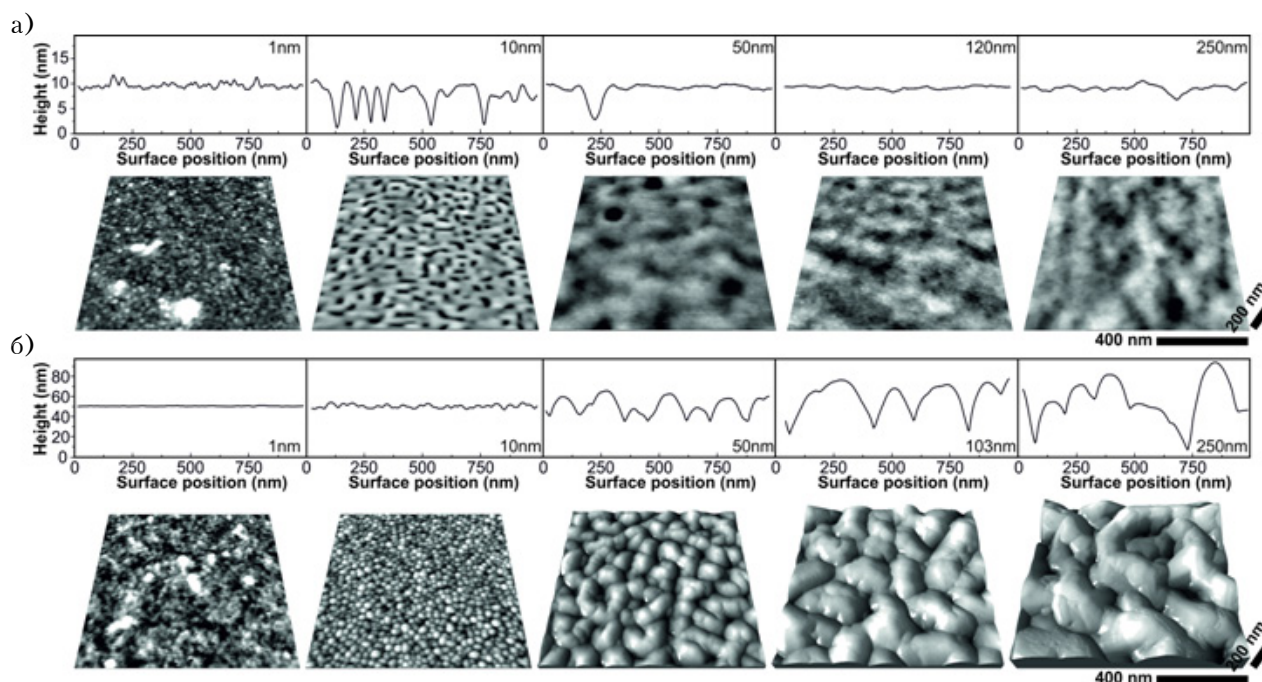


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности площадью 1×1 мкм и соответствующий профиль поверхности пленок различной толщины, полученных при скорости осаждения 0,35 нм/с (а) и 0,02 нм/с (б)

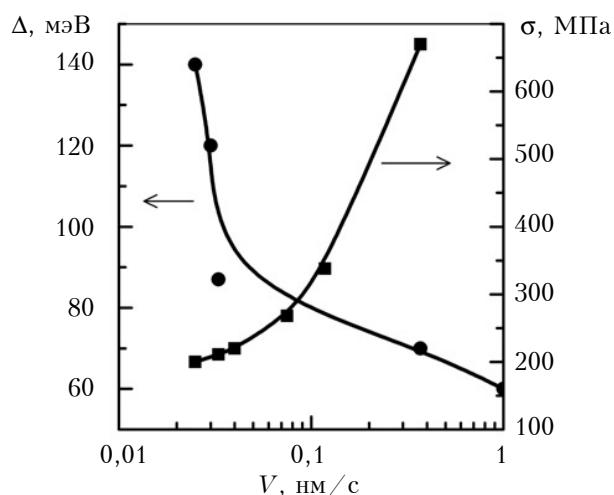


Рис. 4. Зависимость внутренних механических напряжений σ и характеристической энергии Δ от скорости осаждения V пленок толщиной 130 нм

Анализ результатов, представленных на рис. 2–4, позволяет сделать вывод, что релаксация внутренних механических напряжений в пленках, выращенных с малой скоростью, сопровождается образованием крупномасштабного рельефа на поверхности пленки с появлением в ней случайных нанонеоднородностей.

Присутствие таких нанонеоднородностей в тонких пленках Ge, выращенных при малой скорости осаждения, подтверждается также результатами спектроскопических исследований края их фундаментального поглощения в области энергий фотона, меньших ширины запре-

щенной зоны ($E < E_g$). Коэффициент поглощения D изменялся в этой спектральной области экспоненциально: $D \approx \exp[-(E_g - E)/\Delta]$. Характеристическая энергия $\Delta = dE/d\ln D$ определяет обычно размытие края фундаментального поглощения в полупроводнике при появлении хвостов плотности состояний в его запрещенной зоне. Как известно, в объемных чистых монокристаллах германия край поглощения является резким, и хвосты плотности состояний отсутствуют, что характерно для атомарных полупроводников. Для объемного аморфного германия $\Delta = 140$ мэВ [8]. Исследования толстых (больше 1 мкм) пленок Ge показали, что значение Δ в них возрастает при понижении степени совершенства их кристаллической структуры и составляет 20, 50 и 140 мэВ для монокристаллических, поликристаллических и аморфных пленок Ge соответственно [1].

Из рис. 4 следует, что с уменьшением скорости осаждения пленки значение Δ увеличивается, достигая максимального значения 140 мэВ, характерного для аморфной структуры германия. Однако пленки, полученные с малой скоростью осаждения, были не аморфными, а монокристаллическими. Следовательно, должна существовать другая причина появления хвостов плотности состояний в запрещенной зоне эпитаксиальной монокристаллической пленки, приводящая к сильному размытию ее края поглощения.

Для непротиворечивого объяснения полученных экспериментальных результатов мы предположили, что имеют место крупномасштабные флуктуации электростатического потенциала в тонкой монокристаллической пленке, выращен-

ной с малой скоростью осаждения, а их появление вызвано случайными нанонеоднородностями в ней. Крупномасштабные флуктуации наблюдаются обычно в сильнолегированных и компенсированных образцах. Они модулируют энергетические зоны полупроводника, приводя к появлению потенциального рельефа, глубоких хвостов плотности состояний в его запрещенной зоне, и характеризуются амплитудой модуляции γ и ее пространственным масштабом r , которые зависят от характеристик случайного поля [9, 10]. Модуляция потенциального рельефа приводит к появлению областей со свободными носителями заряда в его ямах и диэлектрических областей, в которых носители заряда отсутствуют (рис. 5). В таком случае электропроводность имеет перколяционную природу и характеризуется уровнем протекания ϵ_p .

При высоких температурах ($T > 250$ К для исследованных пленок германия) электропроводность осуществляется термоэмиссией носителей заряда с уровня Ферми ϵ_F на уровень протекания ϵ_p и характеризуется энергией активации $\epsilon_1 = |\epsilon_p - \epsilon_F|$. При понижении температуры становится более выгодным энергетически процесс туннелирования носителей заряда в окрестности ϵ_F в соседние ямы рельефа потенциала, что приводит к уменьшению ϵ_1 .

Характерной фундаментальной особенностью перколяционных систем является зависимость порога протекания ϵ_p от размерности пространства (рис. 5). Трехмерный 3D-рельеф (при $t \gg r$) понижает ϵ_p . Для 3D-потенциала $\epsilon_p^{(3D)} = -0,68\gamma$, а для 2D-рельефа ($t \leq r$) $\epsilon_p^{(2D)} = 0$, что соответствует среднему значению $E(r)$. Для 3D-рельефа энергия активации сопротивления $\epsilon_1 = 0,68\gamma$, а для 2D-рельефа $\epsilon_1 = \gamma$. Таким образом, в нанонеоднородном перколяционном, сильнолегированном и полностью компенсированном германии с 3D-потенциальным рельефом энергия

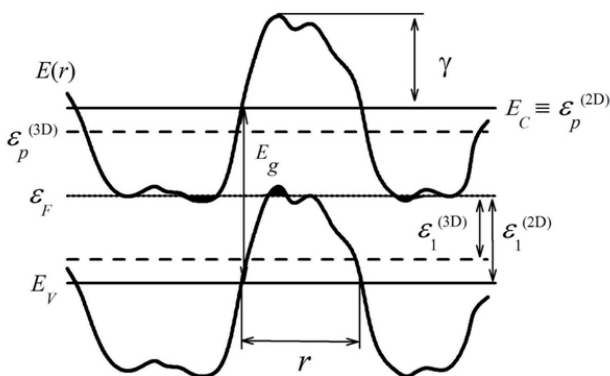


Рис. 5. Энергетическая схема полупроводника с флуктуациями электростатического потенциала:

E_C и E_V — энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно; E_g — энергия запрещенной зоны; ϵ_F — уровень Ферми; ϵ_p — уровень протекания

активации электропроводности не превышает $\epsilon_1 = 0,68(E_g/2) = 0,25$ эВ (при 300 К $E_g/2 = 0,37$ эВ [11, 12]). Поэтому мы предположили, что в тонких пленках (до 100 нм), в которых энергия активации близка или равна $E_g/2$, существует 2D-потенциальный рельеф, и наблюдается двумерная перколяционная электропроводность. Оценки показывают [2, 3], что пространственный масштаб 2D-потенциального рельефа электростатического потенциала может быть сравним с толщиной пленки, полученной при малой скорости осаждения.

Кроме того, было установлено, что в пленках Ge с 2D-перколяцией энергия активации электропроводности может быть больше половины ширины электрической запрещенной зоны Ge (0,37 эВ). Это обусловлено тем, что дополнительно имеет место температурная зависимость подвижности носителей заряда на уровне протекания, т. е. под воздействием температуры подвижность носителей заряда увеличивается благодаря термоактивационному преодолению мелких потенциальных ям (ловушек), которые находятся на уровне протекания. Нами были получены пленки, в которых энергия активации электропроводности достигает 0,41 эВ.

Практическое использование пленок

Благодаря своей хорошей термочувствительности, нанонеоднородные тонкие пленки германия перспективны для изготовления чувствительных элементов, которые могут быть использованы как для контактного, так и для бесконтактного болометрического измерения температуры, в частности в термочувствительных матрицах неохлаждаемых тепловизоров. Температурный коэффициент сопротивления $\text{TKC} = (1/R)(dR/dT)$ может достигать $-5,6 \text{ \% K}^{-1}$ при комнатной температуре. В случае экспоненциальной зависимости сопротивления от температуры TKC определяется как $\text{TKC} = \epsilon_1/kT^2$. На рис. 6 приведена зависимость сопротивления и TKC от температуры для терморезистора на основе пленки Ge на GaAs с энергией активации электропроводности $\epsilon_1 = 0,41$ эВ.

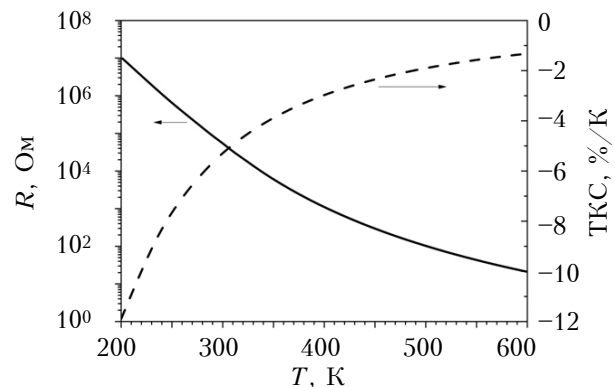


Рис. 6. Температурная зависимость электрического сопротивления R и TKC терморезистора на основе пленки Ge на GaAs

Для использования такого терморезистора в гибридных матрицах неохлаждаемых тепловизоров, а также с целью применения терморезистора для исследования и диагностики свойств жидкостей и газов в условиях турбулентных потоков, были изготовлены сенсоры размером $0,15 \times 0,1 \times 0,03$ мм, которые имели специальные гибкие золотые балочные электрические выводы шириной 0,1 мм и толщиной 0,006 мм. Исследования показали возможность регистрации температуры таким терморезистором с точностью не хуже 0,01 К и инерционностью не хуже 0,01 с при комнатной температуре.

Выводы

Результаты исследования свойств наноразмерных монокристаллических нанонеоднородных пленок Ge на подложках из полупроводникового GaAs в зависимости от технологии их изготовления позволили выявить дополнительные возможности их практического применения в инфракрасной и сенсорной технике.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Венгер Є. Ф., Конакова Р. В., Матвеева Л. О., Матіюк І. М., Мітін В. Ф., Мітін Є. В., Одарич В. А., Руденко О. В., Семенко М. П., Хименко М. В., Холєвчук В. В. Плівки германію на арсеніді галію: структурні, електронні та оптичні властивості // Фізика і хімія твердого тіла. — 2009. — Т. 10, № 2. — С. 315–324.
2. Mitin V. F. Preparation and properties of heavily doped and strongly compensated Ge films on GaAs // Journal of Applied Physics. — 2010. — Vol. 107, Iss. 3. — P. 033720. — DOI: 10.1063/1.329096.
3. Mitin V. F., Lazarov V. K., Lytvyn P. M., Hasnip P. J., Kholevchuk V. V., Matveeva L. A., Kolyadina E. Yu., Kotenko I. E., Mitin V. V. and Venger E. F. Tailoring the electrical properties of Ge/GaAs by film deposition rate and preparation of fully compensated Ge films // Physical Review B. — 2011. — Vol. 84. — P. 125316. — DOI: 0.1103/PhysRevB.84.125316.
4. Lazarov V. K., Lari L., Lytvyn P. M., Kholevchuk V. V. and Mitin V. F. Structural study of Ge/GaAs thin films // Journal of Physics: Conference Series 371. — 2012. — P. 012040. — DOI:10.1088/1742-6596/371/1/012040.
5. Mitin V. F., Lazarov V. K., Lari L., Lytvyn P. M., Kholevchuk V. V., Matveeva L. A., Mitin V. V., Venger E. F. Effect of film growth rate and thickness on properties of Ge/GaAs(100) // Thin Solid Films. — 2014. — Vol. 550. — P. 715–722. — DOI: 10.1016/j.tsf.2013.10.049.
6. Kholevchuk V. V., Kladko V. P., Kuchuk A. V., Lytvyn P. M., Matveeva L. A., Mitin V. F. Study of structure and intrinsic stresses of Ge thin films on GaAs // Proceed. of the International Conference “Nanomaterials: Application and Properties”. — Ukraine, Alushta. — 2013. — Vol. 2, N 1. — P. 01PC120.
7. Гофман Р. У. Механические свойства тонких конденсированных пленок // В кн. Физика тонких пленок / Под. ред. В. Г. Хасс, Р. Э. Тун. — Москва: Мир, 1968. — С. 225–298.
8. Lastovickova M. Some differences in the exponential tail behaviour of the fundamental absorption edge in amorphous and crystalline materials // Czech. J. Phys. B. — 1972. — Vol. 22. — P. 418–424.
9. Skinner B., Chen T., Shklovskii B. I. Why is the bulk resistivity of topological Insulator so small? // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 109. — P. 176801. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.176801.
10. Chen T. and Shklovskii B. I. Anomalously small resistivity and thermopower of strongly compensated semiconductors and topological insulators // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87. — P. 165119. — DOI: 10.1103/PhysRevB.87.165119.
11. Dunlap W. C. Some properties of high resistivity p-type germanium // Phys. Rev. — 1950. — Vol. 79. — P. 286–292.
12. Morin F. J. and Maita J. P. Conductivity and Hall effect in the intrinsic range of germanium // Phys. Rev. — 1954. — Vol. 94. — P. 1525–1529.

Дата поступления рукописи
в редакцию 16.05 2014 г.

Є. Ф. ВЕНГЕР, П. М. ЛИТВИН, Л. О. МАТВЕЄВА,
В. Ф. МІТІН, В. В. ХОЛЕВЧУК

Україна, м. Київ, Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАНУ
E-mail: mitin@microsensor.com.ua, matveeva@isp.kiev.ua

ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ТОНКИХ НАНОНЕОДНОРІДНИХ ПЛІВОК Ge НА GaAs-ПІДКЛАДКАХ

Досліджено технологію конденсації у вакуумі тонких нанонеоднорідних плівок Ge на напівізолюючих підкладках GaAs (100). Використано методи атомно-силової мікроскопії, оптичної спектроскопії, вимірювання внутрішніх механічних напружень у плівці та її електронних властивостей. Показано можливість отримання тонких нанонеоднорідних монокристалічних бездислокаційних плівок з низьким рівнем механічних напружень, двовірною перколяційною провідністю та високою термічною чутливістю, які можуть бути використані в інфрачервоній та електронній техніці.

Ключові слова: плівки германію, швидкість росту, морфологія поверхні, електронні та оптичні властивості, внутрішні механічні напруження.

DOI: 10.15222/TKEA2014.4.39
UDC 621.315.596

E. F. Venger, P. M. Lytvyn, L. A. Matveeva,
V. F. Mitin, V. V. Kholevchuk

Ukraine, Kyiv, V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NASU

E-mail: mitin@microsensor.com.ua, matveeva@isp.kiev.ua

FABRICATION, PROPERTIES AND APPLICATION OF Ge-on-GaAs THIN NANOHETEROGENEOUS FILMS

Ge thin films condensation in vacuum onto semiinsulating GaAs(100) substrates was investigated. The methods of atomic-force microscopy, optical spectroscopy, measurement of intrinsic mechanical stresses in film, and electronic properties were used for this investigation. It was found that it is possible to obtain thin nanoheterogeneous monocrystalline dislocation-free films with low intrinsic mechanical stresses and two-dimension percolation-type conductivity, as well as high temperature sensitivity that can be used for IR and electronics technologies.

Keywords: Ge films, growth rate, surface morphology, electronic and optical properties, intrinsic mechanical stresses.

REFERENCES

1. Venger E.F., Konakova R.V., Matveeva L.A., Matiyuk I.M., Mitin V.F., Mitin E.V., Odarych V.A., Rudenko O.V., Semen'ko M.P., Khymenko M.V., Kholevchuk V.V. [Germanium films on Gallium arsenide: structural, electronic, and optical properties]. *Fizika i khimiya tverdogo tila*. 2009, vol. 10, no 2, pp. 315-324. (in Ukrainian)
2. Mitin V. F. Preparation and properties of heavily doped and strongly compensated Ge films on GaAs. *Journal of Applied Physics*. 2010, vol. 107, iss. 3, pp. 033720. DOI: 10.1063/1.329096.
3. Mitin V. F., Lazarov V. K., Lytvyn P. M., Hasnip P. J., Kholevchuk V. V., Matveeva L. A., Kolyadina E. Yu., Kotenko I. E., Mitin V. V. and Venger E. F. Tailoring the electrical properties of Ge/GaAs by film deposition rate and preparation of fully compensated Ge films. *Physical Review B*. 2011, vol. 84, pp. 125316. DOI: 0.1103/PhysRevB.84.125316.
4. Lazarov V. K., Lari L., Lytvyn P. M., Kholevchuk V.V. and Mitin V.F. Structural study of Ge/GaAs thin films. *Journal of Physics: Conference Series* 371. 2012, pp. 012040. DOI:10.1088/1742-6596/371/1/012040.
5. Mitin V. F., Lazarov V. K., Lari L., Lytvyn P.M., Kholevchuk V. V., Matveeva L. A., Mitin V. V., Venger E. F. Effect of film growth rate and thickness on properties of Ge/GaAs(100). *Thin Solid Films*. 2014, vol. 550, pp. 715-722. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.10.049.
6. Kholevchuk V. V., Kladko V. P., Kuchuk A. V., Lytvyn P. M., Matveeva L. A., Mitin V. F. Study of structure and intrinsic stresses of Ge thin films on GaAs. *Proceedings of the International Conference "Nanomaterials: Application and Properties"*. Ukraine, Alushta. 2013, vol 2, no 1, pp. 01PC120.
7. Goffman R.U. [Mechanical properties of thin condensed films]. In book: *Fizika tonkich plenok* [Physics of Thin Films]. Ed. by: V. G. Khass, R. E. Tun. Moscow. Mir. 1968, pp. 225-298. (in Russian)
8. Lastovickova M. Some differences in the exponential tail behaviour of the fundamental absorption edge in amorphous and crystalline materials. *Czech. J. Phys. B*. 1972, vol. 22, pp. 418-424.
9. Skinner B., Chen T., Shklovskii B.I. Why is the bulk resistivity of topological insulator so small? *Phys. Rev. Lett.* 2012, vol.109, pp. 176801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.176801.
10. Chen T. and Shklovskii B. I. Anomalously small resistivity and thermopower of strongly compensated semiconductors and topological insulators. *Phys. Rev. B*. 2013, vol. 87, pp.165119. doi: 10.1103/PhysRevB.87.165119.
11. Dunlap W. C. Some properties of high resistivity p-type germanium. *Phys. Rev.* 1950, vol. 79, pp. 286-292.
12. Morin F. J. and Maita J. P. Conductivity and Hall effect in the intrinsic range of germanium. *Phys. Rev.* 1954, vol. 94, pp. 1525-1529.