

9. **Barabash L. I.** Сучасні методи підвищення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів / L. I. Barabash, I. M. Vishnevskii, A. A. Groza, A. Ya. Karpenko, P. G. Litovchenko, M. I. Starchik // *Voprosy atomnoi nauki i tehniki. Ser. 90: Fizika radiacionnykh povrezhdenii i radiacionnoe materialovedenie.* – 2007. – N 2. – P. 182–189.

10. Defense technology strategy for the demands of the 21st century [Elektronnyi dokument] (http://www.science.mod.uk/mod-www/content/dts_complete.pdf).

11. **Borovikov, V.** STATISTICA. Iskusstvo analiza dannykh na komp'yutere. Dlya professionalov / V. Borovikov. – Spb. : Piter, 2003. – 688 p.

12. **Kudryavcev, V. M.** Mathcad 11: Polnoe rukovodstvo po russkoi versii. / V. M. Kudryavcev – M. : DMK Press, 2005. – 592 p.

13. **Gerlah, V.** Tiristory / V. Gerlah – M. : Energoatomizdat, 1985. – 345 p.

14. **Kritskaya, T. V.** Uprugie napryazheniya v kremnii s vnutrennimi getterami / T. V. Kritskaya, V. E. Kustov, N. A. Tripachko, V. I. Shahovcov // *Elektronnaya tehnika. Ser. Materialy.* – 1989. – Iss. 4 (241). – P. 41–43.

15. **Kritskaya, T. V.** Osobennosti spektrov IK–poglosheniya termodonorov v kristallah Si : Ge / T. V. Kritskaya, L. I. Hirunenkov, V. I. Shahovcov, V. I. Yashnik // *FTP.* – 1990. – T. 24, Iss. 6. – P. 1129–1132.

16. **Kustov, V. E.** Vnutrennie uprugie deformacii v kremnii / V. E. Kustov, T. V. Kritskaya, N. A. Tripachko, L. I. Hirunenkov, V. I. Shahovcov, V. I. Yashnik // *Neorgan. materialy.* – 1991. – N 6. – P. 1116–1118.

17. **Khironenko, L. I.** Oxygen in silicon doped with isovalent impurities. / L. I. Khironenko, Yu. V. Pomezov, M. G. Sosnin, V. K. Shinkarenko // *Physica B.* – 1999. – V. 273–274. – P. 317–321.

Статья написана по материалам доклада, представленного на Седьмой Международной конференции «Кремний–2010».

УДК 539.26:621.315.592

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПЛЕНОК GaAs НА ВИЦИНАЛЬНЫХ ПОДЛОЖКАХ Si(001) ОТ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРВЫХ МОНОСЛОЕВ ПРОСЛОЙКИ GaP

© 2013 г. И. Д. Лошкарев, А. П. Василенко, Е. М. Труханов, А. В. Колесников, А. С. Ильин, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, В. В. Преображенский
Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН

Выявлена существенная зависимость деформационного состояния кристаллической решетки пленок GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии от способа зарождения первых слоев прослойки GaP (50 нм) на вицинальной подложке Si(001) 4° вокруг оси <011>. Рост GaP начинался послойно с галлиевого или фосфорного подслоя. Установлено, что в случае зарождения GaP с галлия, пленка GaAs имеет значительный поворот кристаллической решетки вокруг направления <011>. При формировании прослойки с фосфорного подслоя заметен поворот пленки GaAs вокруг <001>. Степень релаксации пленки составляет более 100 %, она находится в латерально растянутом состоянии. Анализ проведен с использованием модели триклинных искажений. Представлена карта рассеяния в обратном пространстве, полученная с помощью рентгеновской дифрактометрии в трехосевой схеме малого разрешения. На карте явно виден факт поворота кристаллической решетки пленки GaAs.

Ключевые слова: релаксация, гетеросистемы, вицинальные границы раздела.

Введение

Выращивание методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) пленок соединений $A^{III}B^V$ на недорогих и прочных подложках Si(001) имеет большое значение для реализации оптико-электронных интегральных схем и высокоэффективных солнечных элементов. Различие в постоянных решетки между соединениями $A^{III}B^V$ и кремнием является одной из серьезных проблем для гетероэпитаксиального роста соединений $A^{III}B^V$ на Si. Также представляет сложность переход от неполярного полупроводника Si к полярному, поэтому используют эпитаксиальные слои GaP [1]. Привлекательность применения фосфида галлия обусловлена тем, что параметр его кристаллической решетки близок к параметру решетки кремния.

Использование его в качестве прослойки между Si и GaAs позволяет решать задачи по зарождению эпитаксиального слоя полярного полупроводника на неполярном и переходу к другому параметру решетки слоя отдельно. При этом все кристаллические несовершенства, обусловленные разницей параметров решеток и коэффициентов термического расширения сопрягаемых материалов, будут сосредоточены в границе раздела между слоями $A^{III}B^V$. Для анализа таких гетеросистем хорошо подходит метод рентгеновской дифрактометрии, обладающий высокой чувствительностью к деформациям кристаллической решетки.

Настоящая работа посвящена исследованию деформационного состояния пленок GaAs на вицинальных подложках Si(001) в зависимости от способа зарождения

первых монослоев. Для исследования применяли метод рентгеновской дифрактометрии: двухосевая схема, трехосевая схема, построение карт рассеяния в обратном пространстве.

Теоретическая часть

Традиционно деформационное состояние пленки, выращенной на сингулярной границе раздела, описывают в рамках тетрагональной модели искажений [2]: двумя нормальными компонентами рентгеновских деформаций ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} (перпендикулярно и параллельно границе раздела соответственно). Чаще всего процесс релаксации на сингулярной границе раздела протекает изотропно, поэтому для характеристики гетеросистемы достаточно двух компонент деформации, которые рассчитывают на основе двух кривых дифракционного отражения, записанных от одного семейства отражающих плоскостей.

Вициальные границы раздела в полупроводниковом материаловедении используют, чтобы избежать формирования антифазных границ в пленке при росте соединений $A^{III}B^V$. Вициальными называют высокоиндексные срезы, отклоненные на небольшой угол относительно сингулярных. При этом граница раздела представляет собой чередование ступеней и террас, а в кристаллической решетке пленки появляются сдвиговые деформации, происходит понижение симметрии кристалла. Впервые это явление было описано в работе Нагаи [3]. Развороты и изменения углов в элементарной ячейке пленки усложняют дифрактометрические измерения технологически важных параметров пленки.

Для описания деформационного состояния кристалла пленки на вициальной границе раздела двух компонент деформации становится недостаточно. Авторами была разработана дифрактометрическая методика характеристики деформационного состояния эпитаксиальных гетеросистем на вициальных подложках [4]. Деформации пленки рассматривают независимо в двух взаимно перпендикулярных сечениях. Схематичное изображение одного из сечений показано на рис. 1.

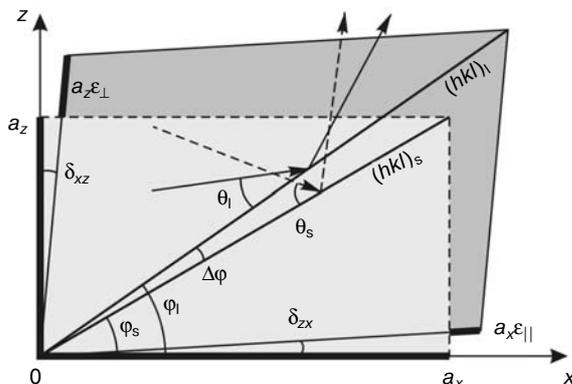


Рис. 1. Схема деформаций кристаллической решетки пленки на вициальной границе раздела

На рис. 1 сопоставлены два выделенных объема: не искаженный в подложке (прямоугольник) и эквивалентный ему искаженный в пленке (параллелограмм). В дополнение к существующим в тетрагональной модели рентгеновским деформациям решетки пленки ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} для описания сдвиговых деформаций вводят два угла (δ_{zx} , δ_{xz}). Угол δ_{zx} соответствует той деформации, которую создает сдвиговое напряжение, направленное перпендикулярно к границе раздела, а угол δ_{xz} — сдвигу, параллельному границе раздела. Для измерения ϵ_{\perp} , ϵ_{\parallel} , δ_{zx} и δ_{xz} в каждом сечении записывают четыре кривых дифракционного отражения: по две в двух асимметричных рефлексах. Затем решают систему уравнений [4]:

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{\sin \theta_s^{(1)} \cdot \sin \varphi_s^{(1)}}{\sin \theta_1^{(1)} \cdot \sin(\varphi_1^{(1)} - \delta_{zx})} - 1;$$

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{\sin \theta_s^{(2)} \cdot \sin \varphi_s^{(2)}}{\sin \theta_1^{(2)} \cdot \sin(\varphi_1^{(2)} - \delta_{zx})} - 1;$$

$$\epsilon_{\perp} = \frac{\sin \theta_s^{(1)} \cdot \sin \varphi_s^{(1)}}{\sin \theta_1^{(1)} \cdot \sin(\varphi_1^{(1)} + \delta_{xz})} - 1;$$

$$\epsilon_{\perp} = \frac{\sin \theta_s^{(2)} \cdot \sin \varphi_s^{(2)}}{\sin \theta_1^{(2)} \cdot \sin(\varphi_1^{(2)} + \delta_{xz})} - 1,$$

где θ_1 , φ_1 — измеренные значения угла Брэгга и угла залегания отражающих плоскостей в пленке; θ_s , φ_s — углы Брэгга и залегания в подложке (см. рис. 1). Индексы «1» и «2» указывают на пакет отражающих плоскостей (рефлекс).

Результаты экспериментов и их обсуждение

На вициальной подложке Si(001) 4° вокруг направления $\langle 011 \rangle$ выращивали прослойку GaP толщиной 50 нм, на которой формировали пленку GaAs толщиной 1000 нм. Анализировали 3 пары образцов, первая из которых была впоследствии подвергнута отжигу и измерена еще раз. Разница между парами заключалась в наличии или отсутствии потока атомарного водорода во время роста, а также термоциклирования. Зарождение слоя GaP и наращивание его по толщине проводили методом послойной МЛЭ. Послойная эпитаксия начиналась в одном случае с осаждения 1 атомного слоя Ga (образцы под номерами 1.1, 2.1, 3.1), в другом с экспозиции в потоке молекул P_2 (1.2, 2.2, 3.2).

Запись кривых дифракционного отражения и съемка карт обратного пространства проводили на двухкристальном рентгеновском дифрактометре с использованием кристалла-монокроматора Ge(004). Излучение — $CuK_{\alpha 1}$. Все наборы кривых снимали в рефлексе (115). Результаты измерений по всем образцам сведены в таблицу; для каждого из образцов приведены данные в двух сечениях (поперек и вдоль

Данные дифрактометрических измерений

Образец	Сечение	ϵ_{\perp} , %	ϵ_{\parallel} , %	ϵ_{ij} , угл. с	ψ , угл. с
1,1	Поперек	3,95	4,25	22	-656
	Вдоль	3,97	4,00	-31	-27
1,2	Поперек	3,95	4,25	10	35
	Вдоль	3,95	4,27	-8	-29
2,1	Поперек	3,95	4,26	22	277
	Вдоль	3,95	4,36	-21	-27
2,2	Поперек	3,98	4,25	16	-39
	Вдоль	3,96	4,21	1	-69
3,1	Поперек	3,95	4,27	18	-17
	Вдоль	3,95	4,25	-4	2
3,2	Поперек	3,95	4,27	26	-157
	Вдоль	3,95	4,20	6	-112
1,1а	Поперек	3,96	4,27	17	-643
	Вдоль	3,97	3,99	-21	-33
1,2а	Поперек	3,95	4,26	20	-17
	Вдоль	3,95	4,25	9	-10

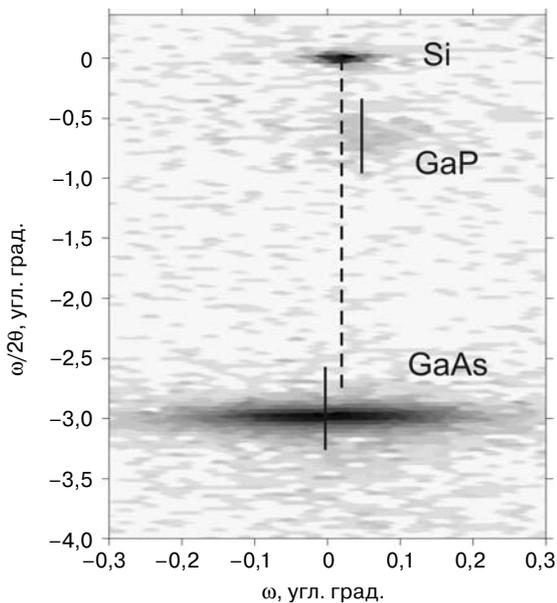


Рис. 2. Карта рассеяния отраженного излучения в обратном пространстве вокруг узла Si(004). Вертикальными прямыми линиями отмечены угловые положения пиков подложки и слоев

ступеней границы раздела). В случае сечения поперек (вдоль) линия пересечения плоскости дифракции и границы раздела перпендикулярна (параллельна) направлению ступеней. Измерения поперек и вдоль — это измерения при разных азимутальных углах (0 и 90°). Сдвиговую деформацию и поворот кристаллической решетки пленки вычисляли как $\epsilon_{ij} = (\delta_{xz} + \delta_{zx})/2$ и $\psi = (\delta_{xz} - \delta_{zx})/2$ соответственно.

Карты распределения интенсивности в обратном пространстве снимали вокруг узла обратной решетки (004). В качестве анализатора использовали щель перед детектором с угловой апертурой 100". На рис. 2

представлена карта обратного пространства для образца 2.1, которая снята в сечении поперек ступеней. Вертикальная ось соответствует сканированию $\omega/2\theta$, горизонтальная ось ω эквивалентна изменению углового положения образца.

На карте рассеяния отмечены пики (темные области) от подложки, прослойки и пленки (см. рис. 2). Смещение в вертикальном направлении означает различие параметров решеток, в горизонтальном — разворот [5]. Явно виден факт разориентации слоя GaAs относительно прослойки GaP и подложки. Вытянутость пика слоя GaAs по горизонтали (с учетом масштаба) показывает, что в большей мере присутствует разброс по ориентациям в пленке, чем по деформациям (по параметру решетки).

Рентгеновские деформации характеризуют несоответствие параметров решеток подложки и пленки в сопряженном состоянии. При стопроцентной пластической релаксации пленки ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} равны между собой и равны несоответствию параметров решеток материала подложки и пленки. Для Si и GaAs несоответствие составляет 4,15 %. Из данных таблицы видно, что во всех образцах $\epsilon_{\parallel} > 4,15$ %, что свидетельствует о растяжении пленки в латеральных направлениях, т. е. параллельно границе раздела параметр решетки больше, чем по нормали к границе раздела. Соответственно и степень релаксации пленки больше 100 % (≈ 103 %).

Причина избыточной релаксации объясняется различием температурных коэффициентов расширения пленки и подложки. Температурные коэффициенты расширения для Si и GaAs составляют $2,6 \cdot 10^{-6}$ и $5,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Таким образом, несоответствие параметров решеток возрастает от 4,15 % при комнатной температуре до 4,32 % при температуре роста 560 °C.

В процессе роста пленки в границе раздела вводятся дислокации несоответствия, которые снимают сжимающие напряжения. Толщина пленки GaAs (1000 нм) много больше критической, поэтому дислокации вводятся до тех пор, пока релаксация пленки не достигнет 100 %. При охлаждении возникают растягивающие напряжения в пленке из-за разницы температурных коэффициентов расширения. Для снятия растягивающих напряжений необходимо введение дислокаций другого семейства, что при низких температурах маловероятно. Поэтому после охлаждения до комнатной температуры пленка GaAs находится в растянутом состоянии вдоль границы раздела.

Анализируя данные по ϵ_{ij} и ψ (см. таблицу) можно видеть, что в большинстве случаев поворот решетки пленки больше, чем ее сдвиговая деформация. Это характерно для пленок с релаксацией ~ 100 %. Кроме того, при зарождении прослойки с Ga (первые образцы каждой пары), значение сдвиговой компоненты деформации решетки GaAs в среднем больше чем при зарождении с P.

Самое яркое различие между образцами внутри каждой пары заключается в том, что ось преимущественного поворота решетки пленки GaAs меняет направление на 45° . В образцах с номерами 1.1, 2.1, 3.1 (Ga-полярность) углы поворота ψ в сечении поперек ступеней в несколько раз больше соответствующих углов в сечении вдоль ступеней. Таким образом, преимущественный поворот в этих образцах наблюдается вокруг направления ступеней $\langle 110 \rangle$. В свою очередь, образцы с номерами 1.2, 2.2, 3.2 (P-полярность) демонстрируют одинаковые по порядку величины углы поворота ψ в обоих сечениях. Это означает поворот вокруг одного из направлений $\langle 100 \rangle$, лежащих в границе раздела. В образце 2.1 ось поворота лежит в направлении $[100]$, а в образцах 2.2 и 3.2 — в направлении $[0\bar{1}0]$.

Причины такой явной зависимости деформационного состояния пленки GaAs от способа зарождения прослойки GaP, по-видимому, следует искать в конфигурации поверхностной структуры (ПС) и ее влиянии на процесс зарождения дислокаций несоответствия на начальной стадии релаксации.

На вицинальных подложках Si при отжиге одноатомные ступени объединяются в двухатомные (террасы высотой в два атомных слоя). В этом случае на всех террасах ориентация димеров Si относительно их краев одинаковая: вдоль ступеней [6]. Димеры осаждаемого монослоя материала ориентируются перпендикулярно к димерам нижнего слоя. Поскольку слои Ga и P чередуются между собой, то димеры фосфора будут ориентированы одинаково на всей поверхности пленки. В зависимости от того, с какого материала (Ga или P) начинается рост, получается разная ориентация димеров As на поверхности, и ячейка поверхностной структуры (2×4) будет ориентирована или перпендикулярно, или вдоль ступеней [7]. Ориентацию ячейки ПС(2×4) относительно краев террас определяли методом дифракции быстрых электронов в процессе роста.

Прослеживается явная зависимость деформационного состояния пленки GaAs от способа зарождения прослойки GaP. Если слой GaP начинается со слоя атомов галлия, то ячейка ПС(2×4) расположена перпендикулярно к ступеням. Пленка GaAs имеет значительный поворот кристаллической решетки (см. таблицу). При формировании пленки GaP с фосфорного подслоя ячейка ПС (2×4) ориентируется параллельно краям террас, и в обоих сечениях заметен поворот кристаллической решетки пленки GaAs. Деформационное состояние пленок на отожженных образцах не претерпело существенных изменений.

Заключение

Зафиксирована зависимость деформационного состояния пленки GaAs на вицинальных подложках Si(001) от способа зарождения прослойки GaP. Показано, что если прослойка начинает формироваться со слоя атомов галлия, то пленка GaAs имеет значительный поворот кристаллической решетки вокруг направления $\langle 011 \rangle$; при формировании прослойки с фосфорного подслоя имеет место поворот решетки пленки GaAs вокруг направления $\langle 100 \rangle$. Поворот решетки GaAs в случае зарождения прослойки с галлия заметно больше поворота в случае зарождения с фосфора.

Обнаружено, что в большинстве случаев поворот решетки пленки больше, чем ее сдвиговая деформация, а первые образцы (рост с галлия) имеют большую сдвиговую компоненту, чем вторые (рост с фосфора). Вероятно, это связано с особенностями осаждения на четырехвалентный кремний трехвалентного галлия либо пятивалентного фосфора.

Показано, что степень релаксации пленок GaAs составляет более 100 %, так как температурный коэффициент расширения для GaAs больше, чем для подложки Si. Поэтому после охлаждения до комнатной температуры пленка GaAs находится в латерально растянутом состоянии. Следовательно, и степень релаксации пленки больше 100 %.

С помощью карт рассеяния, полученных вокруг узла обратной решетки Si(004), наглядно продемонстрировано наличие кристаллографического разворота пленки GaAs.

Библиографический список

1. Bolhovityanov, Yu. B. Epitaksiya GaAs na kremnievyh podlozhkah: sovremennoe sostoyanie issledovaniy i razrabotok / Yu. B. Bolhovityanov, O. P. Pchelyakov // UFN. – 2008. – Т. 178, N 5. – P. 459—480
2. Fewster, P. F. X-ray scattering from semiconductors / P. F. Fewster. – L.: Imperial College Press, 2003. – 299 p.
3. Nagai, H. Structure of vapor-deposited $Ga_xIn_{1-x}As$ crystals / H. Nagai // J. Appl. Phys. – 1974. – V. 45. – P. 3789.
4. Kolesnikov, A. V. Rentgenodifrakcionnyi analiz iskazhenii epitaksial'noi plenki na otklonennykh podlozhkah / A. V. Kolesnikov, A. S. Il'in, E. M. Truhanov, A. P. Vasilenko, I. D. Loshkarev, A. S. Deryabin // Izv. RAN. ser. fiz. – 2011. – Т. 75, N 5. – P. 652—655.
5. Bouen, D. K. Vysokorazreshayushaya rentgenovskaya difraktometriya i topografiya / D. K. Bouen, B. K. Tanner. – Sb.P.: Nauka, 2002. – 276 p.
6. Bringans, R. D. Surface bands for single-domain 2×1 reconstructed Si(100) and Si(100): As. Photoemission results for off-axis crystals / R. D. Bringans, R. I. G. Uhrberg, M. A. Olmstead, R. Z. Bachrach // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 34, N 10. – P. 7447—7450.
7. Bringans, R. D. Atomic-step rearrangement on Si(100) by interaction with arsenic and the implication for GaAs-on-Si epitaxy / R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, L.-E. Swartz // Phys. Rev. B. – 1991. – Т. 44, N 7. – P. 3054—3063.