

03,13

Исследование особенностей эпитаксиального роста GaAs на подложках Si, модифицированных фокусированными ионными пучками

© С.В. Балакирев¹, М.М. Ерёмченко¹, Е.А. Лахина¹, Д.В. Кириченко¹, Н.А. Шандыба¹,
Н.Е. Черненко¹, О.А. Агеев^{1,2}, М.С. Солодовник¹

¹Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог, Россия

²Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, научно-образовательный центр „Нанотехнологии“, Таганрог, Россия

E-mail: sbalakirev@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 18 января 2022 г.

В окончательной редакции 18 января 2022 г.

Принята к публикации 21 января 2022 г.

Представлены результаты исследования влияния режимов модификации фокусированными ионными пучками локальных участков подложки Si на закономерности последующего роста слоев GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что отжиг в отсутствие потока мышьяка образцов, подверженных воздействию ионного облучения при различных ускоряющих напряжениях и различном числе проходов ионного пучка, приводит к увеличению глубины модифицированных участков подложки Si. В то же время кристаллизация галлиевых скоплений при отжиге в потоке мышьяка приводит к заполнению углублений, сформированных в ходе ионной бомбардировки. Установлено, что рост GaAs на подложках с участками, модифицированными при ускоряющем напряжении 30 kV и подверженными последующему отжигу в потоке мышьяка при температуре 600°C сопровождается формированием нитевидных нанокристаллов, плотность которых возрастает на участках с большим числом проходов ионного пучка. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке технологических подходов к формированию эпитаксиальных слоев GaAs на подложках Si.

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия, GaAs, Si, фокусированные ионные пучки, монолитная интеграция.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52385.278

1. Введение

Благодаря уникальным оптическим характеристикам, присущим полупроводникам группы A_3B_5 , основу которых составляет GaAs, эти материалы активно используются в современных оптоэлектронных приборах. Однако относительная дороговизна полупроводниковых гетероструктур A_3B_5 ограничивает их дальнейшее широкое распространение. В то же время кремний, составляющий основу большинства полупроводниковых приборов в связи со своей распространенностью и технологичностью, не обладает сопоставимыми оптическими свойствами в связи с непрямой запрещенной зоной [1]. В связи с этим все больше внимания привлекает эпитаксиальный рост полупроводниковых соединений A_2B_3 на кремниевых подложках, в частности метод монолитной интеграции, который, как предполагается, позволит комбинировать источники излучения света с высокоскоростными устройствами обработки информации на одном чипе [2,3]. Ожидается, что это объединит преимущества технологии GaAs (высокопроизводительные лазерные источники) и технологии Si (высокоскоростная обработка информации) [4–7].

Однако качественный рост GaAs на кремниевых подложках существенно ограничен в связи с большой разницей в параметрах решетки подложки и ростового слоя, что приводит к образованию и прорастанию дислокаций несоответствия [7–9]. Кроме того, рост полярного полупроводника A_3B_5 на неполярной подложке Si приводит к образованию антифазных доменов [7,8], а различие коэффициентов теплового расширения материалов — к интенсивному формированию дислокаций и дефектов, которые могут привести к образованию трещин в растущем слое [10]. Использование различных методов профилирования и аморфизации в сочетании с предростовой подготовкой поверхности и формированием буферных слоев позволяет не только локализовать структуру на определенном участке подложки, но и на порядок снизить плотность дислокаций в растущих слоях при уменьшении толщины выращиваемых слоев [2,11–13]. Однако развитие технологии выращивания качественных слоев GaAs на подложках Si в значительной степени сдерживается отсутствием проработанных подходов к профилированию и аморфизации поверхности с последующей подготовкой к росту.

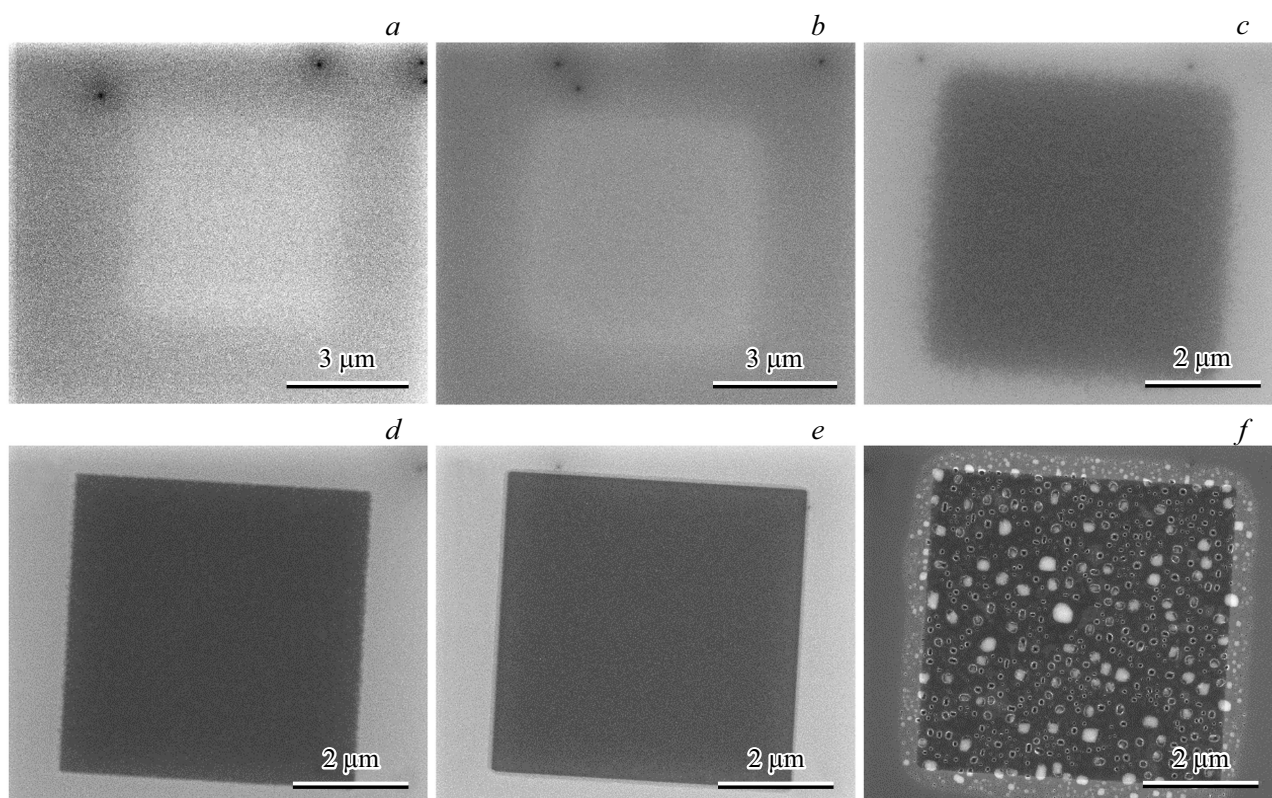


Рис. 1. РЭМ-изображения участков поверхности образца кремния, подверженных воздействию ФИП при различных параметрах: *a* — 5 kV, 5 проходов; *b* — 5 kV, 30 проходов; *c* — 5 kV, 200 проходов; *d* — 30 kV, 5 проходов; *e* — 30 kV, 30 проходов; *f* — 30 kV, 200 проходов — с последующим отжигом в отсутствие потока мышьяка.

В настоящей статье проводится исследование начальных стадий формирования слоя GaAs на подложках Si, профилированных методом фокусированных ионных пучков (ФИП). Проводится оценка влияния параметров ионного облучения, используемого в методе ФИП, для формирования модифицированных участков, а также режимов последующего отжига на процессы зарождения и роста слоя GaAs.

2. Экспериментальные методы

Образцы были получены с использованием системы молекулярно-лучевой эпитаксии SemiTEq STE 35 (ЗАО „НТО“) с твердотельными источниками. Исследования проводились на подложках Si с ориентацией (100) с участками локальной модификации в виде массивов квадратов с размерами 5×5 мкм. Модификация поверхности осуществлялась методом ФИП с использованием растрового электронно-ионного микроскопа (РЭМ) Nova Nanolab 600 (FEI Company) при режимах, позволяющих осуществлять локальную имплантацию ионов Ga в подложку Si. Ускоряющее напряжение для первой группы образцов составляло 5 kV (сила тока — 29 pA), для второй группы — 30 kV (сила тока — 30 pA). Для каждой из групп образцов проводилась обработка ФИП с числом проходов: 5, 30 и 200.

Удаление естественного окисла с поверхности Si проводилось отжигом при 900°C в вакууме в течение 30 min [14]. Затем проводился отжиг образцов при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 60 min в безмышьяковой среде или в потоке As_4 с давлением $P = 4 \cdot 10^{-5}$ Pa. Затем на поверхность подложки методом молекулярно-лучевой эпитаксии наносился высокотемпературный (600°C) слой GaAs толщиной 200 nm со скоростью 0.25 монослоя в секунду.

Исследование морфологии формируемых структур проводилось методом РЭМ, а также методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовой нанолаборатории NTEGRA (ЗАО „НТ-МДТ“).

3. Результаты и обсуждение

Анализ РЭМ-изображений, приведенных на рис. 1, свидетельствует о том, что изменение значения ускоряющего напряжения ионного пучка приводит к качественному изменению морфологии модифицированных участков несмотря на равенство доз ионного облучения. При ускоряющем напряжении в 5 kV границы квадратов размываются (рис. 1, *a–c*), в то время как при 30 kV равномерность модификации сохраняется даже после отжига (рис. 1, *d–e*). При 200 проходах ионного пучка при напряжении 30 kV (рис. 1, *f*) на поверхности

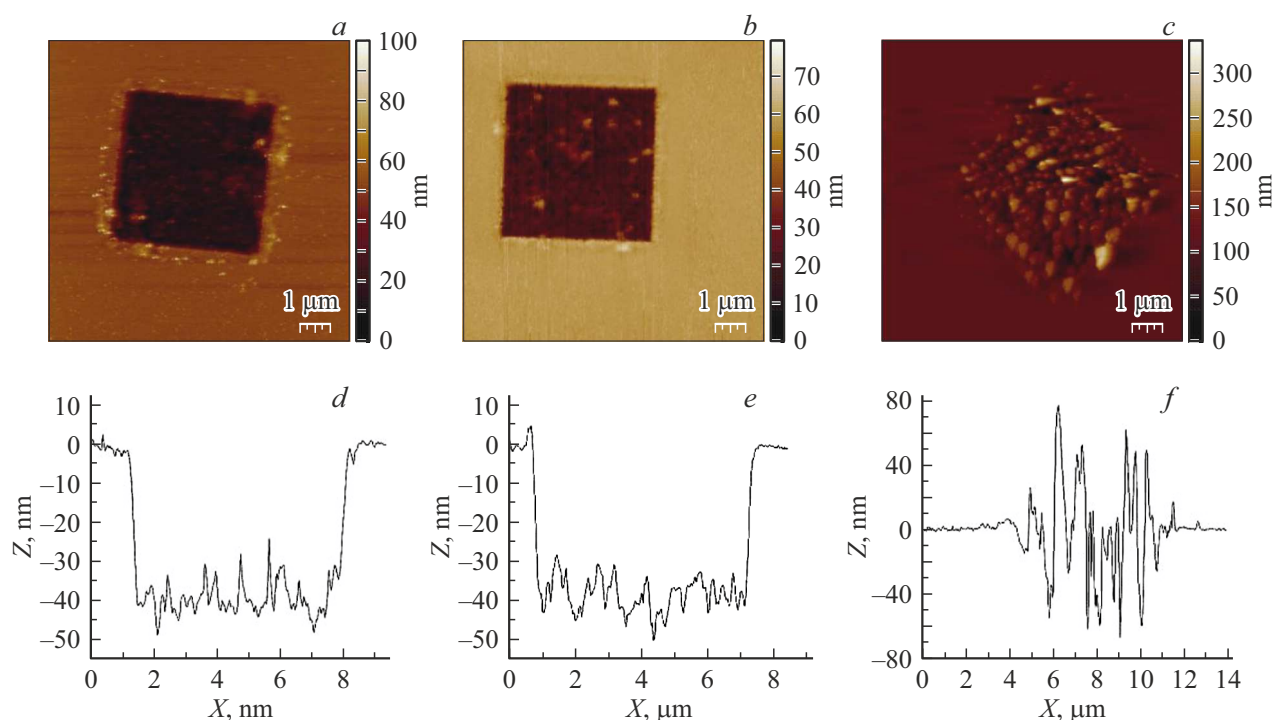


Рис. 2. АСМ-изображения участков поверхности образца кремния, подверженных воздействию ФИП при ускоряющем напряжении 30 кV и 200 проходах ионного пучка: *a* и *d*) перед отжигом, *b* и *e*) с последующим отжигом в отсутствие потока мышьяка, *c* и *f*) с последующим отжигом в потоке мышьяка.

наблюдаются поры, а также инородные капли различной формы и размеров. Исходя из количества ионов, внедренных в поверхность во время бомбардировки, логично предположить, что скопления галлия образуют капли, которые в процессе высокотемпературного отжига травят подложку и частично испаряются с поверхности, оставляя поры различной глубины. Отсутствие же подобной морфологии при 200 проходах ионного пучка с напряжением 5 кV (рис. 1, *c*) мы связываем с тем, что в этом случае материал не залегает настолько же глубоко, как в случае 30 кV, в результате чего испаряется во время отжига более интенсивно. С другой стороны, при высоком ускоряющем напряжении глубина имплантированной области велика, материал постепенно выходит на поверхность и не успевает полностью десорбироваться во время отжига. Наличие на поверхности модифицированных участков пор также может быть связано со значительной деформацией поверхности Si при ФИП-обработке. Следует отметить, что выброс атомов галлия из глубины подложки на поверхность, при отжиге в отсутствие потока мышьяка, может увеличивать дефектность модифицированного слоя.

Образцы, подверженные ионному облучению при ускоряющем напряжении 30 кV, были дополнительно исследованы методом АСМ (рис. 2). При увеличении числа проходов ионного пучка происходит увеличение глубины модифицированных участков от 1.2 нм (5 проходов) до 39 нм (200 проходов) (рис. 2, *a, d*). Последующий

отжиг образцов приводил к увеличению глубины участков до 41 нм (рис. 2, *b, e*), что обусловлено травлением подложки Si имплантированными атомами Ga. Шероховатость модифицированных участков при увеличении числа проходов от 5 до 200 также возрастает от 1.6 до 27 нм для неотожженного образца (рис. 2, *d*) и от 1 до 18 нм для образца с последующим отжигом в отсутствие потока мышьяка (рис. 2, *e*).

На следующем этапе мы провели исследование влияния наличия потока мышьяка при отжиге образцов, предположительно способствующего кристаллизации галлиевых скоплений в пределах модифицированных участков, образуя зародышевые центры для последующего формирования эпитаксиальных слоев GaAs (рис. 3). Наличие потока мышьяка может приводить к снижению интенсивности испарения Ga с поверхности и снижению вероятности слияния капель, в результате чего на поверхности не наблюдаются характерные поры (см. рис. 1, *f*), но присутствует большое количество закристаллизованных структур (рис. 3, *f*).

О кристаллической природе островков, образующихся во время отжига в потоке мышьяка, можно судить по типичной кристаллической огранке, наблюдаемой на полученных РЭМ-изображениях (рис. 4, *b*). При отжиге в отсутствие потока мышьяка огранка отсутствует (рис. 4, *a*), что свидетельствует о том, что в результате отжига в потоке мышьяка на поверхности происходит кристаллизация имплантированного Ga. Таким образом,

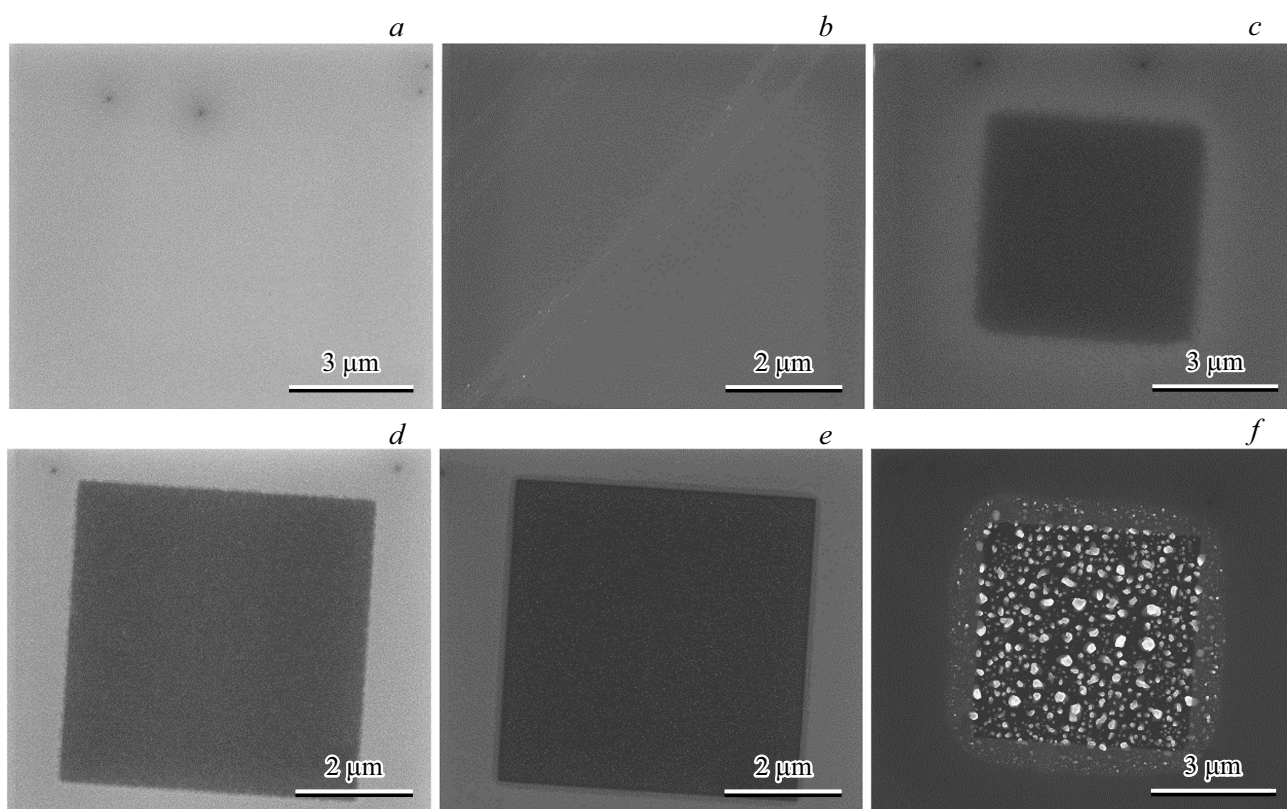


Рис. 3. РЭМ-изображения участков поверхности образца кремния, подверженных воздействию ФИП при различных параметрах облучения: *a)* 5 kV, 5 проходов, *b)* 5 kV, 30 проходов, *c)* 5 kV, 200 проходов, *d)* 30 kV, 5 проходов, *e)* 30 kV, 30 проходов *f)* 30 kV, 200 проходов — с последующим отжигом в потоке мышьяка.

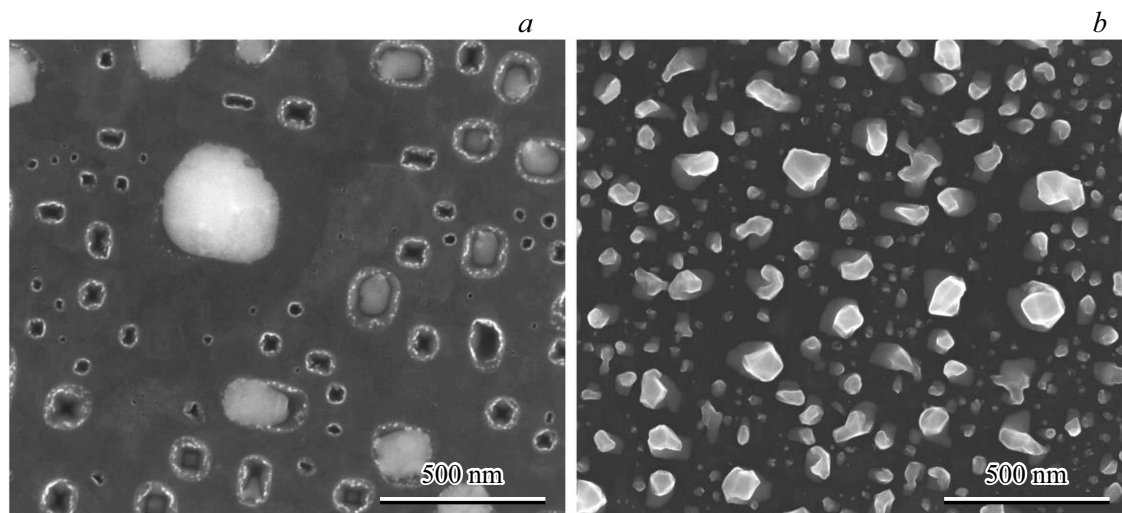


Рис. 4. РЭМ-изображения участков поверхности образца кремния, подверженных воздействию ФИП (30 kV, 200 проходов) при различных режимах отжига: *a)* отжиг в отсутствие потока мышьяка, *b)* отжиг в потоке мышьяка.

экспозиция образцов в потоке мышьяка во время отжига приводит к формированию кристаллических наноструктур GaAs, которые впоследствии могут действовать как центры зародышеобразования для последующего выращивания слоев GaAs.

В результате АСМ-исследований образцов, подверженных ионному облучению и последующему отжигу в потоке мышьяка, не было выявлено значительных изменений в параметрах модифицированных участков, полученных при 5 и 30 проходах, относительно об-

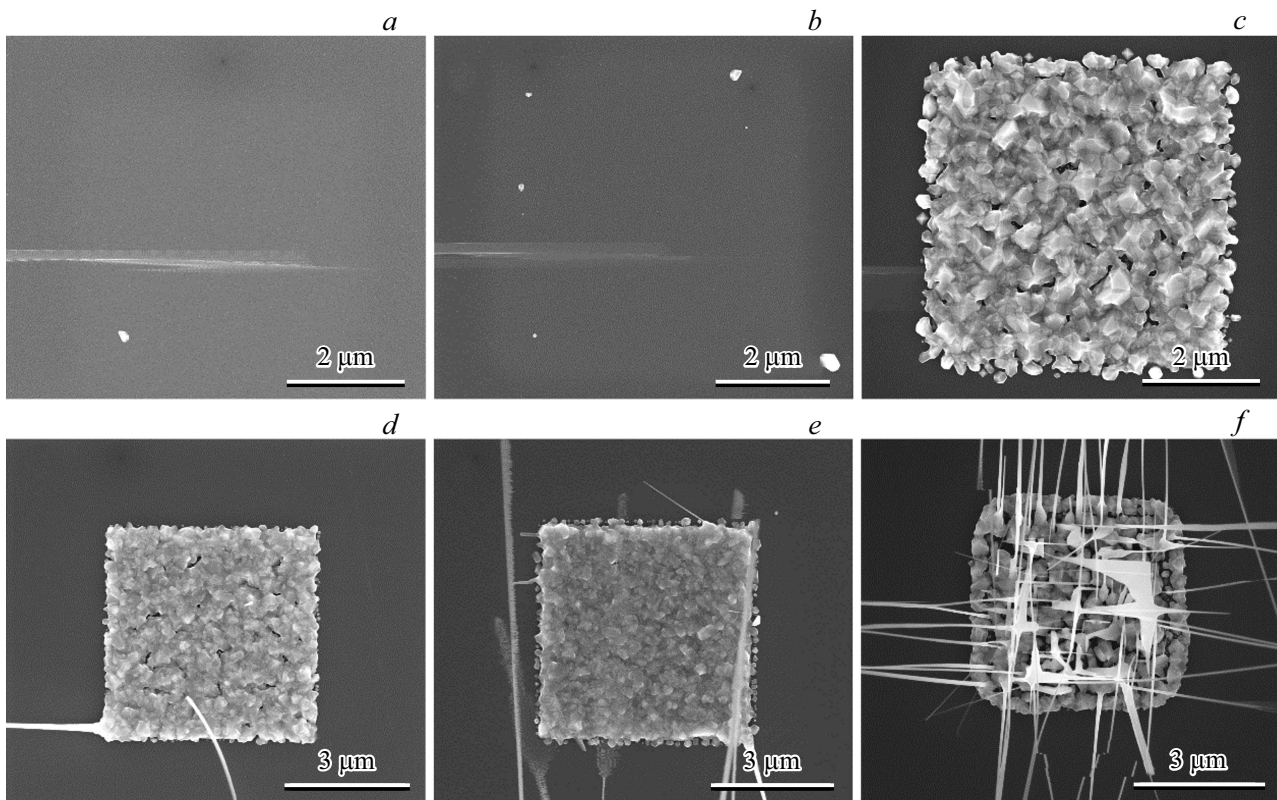


Рис. 5. РЭМ-изображения участков поверхности образца кремния, подверженных воздействию ФИП при различных параметрах облучения: *a)* 5 kV, 5 проходов; *b)* 5 kV, 30 проходов; *c)* 5 kV, 200 проходов; *d)* 30 kV, 5 проходов; *e)* 30 kV, 30 проходов; *f)* 30 kV, 200 проходов — с последующим отжигом в потоке мышьяка и дальнейшим ростом эпитаксиального слоя GaAs толщиной 200 nm.

разцов с отжигом в отсутствие потока мышьяка, за исключением снижения шероховатости с 1 до 0.5 и с 5 до 3 nm соответственно. Однако в случае облучения при 200 проходах ионного пучка обнаруживается значительное увеличение шероховатости модифицированного участка от 18 до 175 nm (рис. 2, *b, c, e, f*), а также отсутствие выраженного углубления, характерного для образца с отжигом в отсутствие потока мышьяка (рис. 2, *e*). Полученные результаты исследований свидетельствуют о преобладании процессов кристаллизации скоплений атомов галлия над процессами высокотемпературного травления подложки атомами галлия. В результате кристаллизации происходит закономерное увеличение объема материала, накопленного в области модификации, и замещение пространства углубления слоем, содержащим кристаллиты GaAs. Такие кристаллиты, будучи внедренными в подложку Si, способны служить центрами зарождения и дальнейшего роста эпитаксиального слоя GaAs.

Исходя из анализа образцов, демонстрирующих кристаллизацию галлиевых скоплений, можно сделать вывод о том, что отжиг в потоке мышьяка является более предпочтительным способом подготовки ФИП-имплантированной поверхности к последующему росту GaAs, чем отжиг в отсутствие потока мышьяка. В связи с этим, на следующем этапе было проведено исследова-

ние процессов роста GaAs на ФИП-модифицированных участках, подверженных высокотемпературному отжигу в потоке мышьяка. Выявлено, что наличие областей, подверженных ионному облучению при 5 и 30 проходах и ускоряющем напряжении 5 kV, не приводит к локализации роста GaAs (рис. 5, *a, b*) и, следовательно, не позволяет использовать преимущества предварительного структурирования поверхности для обеспечения формирования качественных эпитаксиальных слоев. По-видимому, это связано с диффузией имплантированных атомов галлия на поверхность подложки, их связыванием с частицами мышьяка во время отжига и дальнейшей свободной миграцией по поверхности, о чем свидетельствуют также изображения на рис. 3, *a, b*.

Ввиду наличия на участках, подверженных ионному облучению при напряжении 30 kV и 200 проходах, большого объема закристаллизованных областей, здесь ожидалось формирование участков GaAs, срастающихся в сплошной слой. Однако рис. 5, *f* демонстрирует противоположную картину. Рост GaAs на таких участках сопровождается образованием нитевидных нанокристаллов, ориентированных в различных направлениях, преимущественно перпендикулярных друг другу: $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Это может быть связано, с одной стороны, с наличием избытка атомов Ga в модифицированных областях в результате внедрения ионов в

подложку, а с другой стороны, с возможной задержкой процессов зарождения GaAs на поверхности Si, что также может приводить к локальному изменению соотношения потоков Ga и As₄ в сторону металлической компоненты даже в условиях изначального избытка мышьяка. Также следует отметить, что такой локальный сдвиг соотношения потоков в сторону избытка Ga сохранялся на протяжении всего периода роста, в результате чего средняя длина нитевидных нанокристаллов GaAs составила 7.1 мкм.

При уменьшении числа проходов ионного пучка поверхностная плотность нитевидных нанокристаллов снижается с $3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рис. 5, *f*) до 0 (рис. 3, *a-c*), что связано со снижением потока галлия, избыток которого относительно потока мышьяка способствует зарождению и росту ориентированных нитевидных нанокристаллов [15–17]. Кроме того, из рис. 5 следует, что степень заполнения поверхности модифицированного участка слоем GaAs минимальна в случае 30 кВ и 200 проходов.

Общим выводом при анализе результатов исследования процессов роста GaAs на ФИП-модифицированных поверхностях является тот факт, что предварительная обработка поверхности ионами галлия при 200 проходах способствует зарождению и дальнейшему росту нанокристаллических слоев GaAs, что в сочетании с эффективными способами выращивания буферных слоев может обеспечить высококачественную монолитную интеграцию с подложками Si. Тем не менее, структура и электронно-оптические свойства выращиваемых кристаллических слоев требуют дальнейшего тщательного исследования.

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что на подложках Si, обработанных методом ФИП при ускоряющем напряжении в 30 кВ и 200 проходах ионного пучка, имплантированный Ga во время отжига в отсутствие потока мышьяка собирается в капли и частично испаряется, оставляя на своем месте поры. На подложках, подверженных ионной обработке меньшей интенсивности (напряжениях менее 30 кВ и дозах менее 200 проходов) капли на поверхности модифицированных участков, после отжига в отсутствие потока мышьяка, не наблюдаются, что объясняется тем, что для материала энергетически невыгодно выходить на поверхность и испаряться при 600°C.

Экспозиция образцов в потоке мышьяка во время отжига приводит к кристаллизации капель галлия и формированию зародышевых центров для последующего роста GaAs. Однако результаты исследований показали, что рост GaAs на участках, подверженных ФИП-обработке с напряжением 30 кВ при 200 проходах ионного пучка, сопровождается интенсивным формировани-

ем нитевидных нанокристаллов. Снижение дозы ионного облучения приводит к снижению поверхностной плотности нитевидных нанокристаллов и увеличению степени заполнения участков слоем GaAs.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-69-46076) в Южном федеральном университете. Результаты получены с использованием инфраструктуры Научно-образовательного центра „Нанотехнологии“ Южного федерального университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.D. King-Smith, R.J. Needs, V. Heine, M.J. Hodgson. *EPL* **10**, 6, 569 (1989).
- [2] Y. Wan, Q. Li, Y. Geng, B. Shi, K.M. Lau. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 081106 (2015).
- [3] L. Shifren, R. Aitken, A.R. Brown, V. Chandra, B. Cheng, C. Riddet, C.L. Alexander, B. Cline, C. Millar, S. Sinha, G. Yeric, A. Asenov. *IEEE Trans. Electron Dev.* **61**, 2271 (2014).
- [4] R. Houdré, H. Morkoç. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **16**, 2a, 91 (1990).
- [5] S. Wirths, B.F. Mayer, H. Schmid. *ACS Nano* **12**, 3, 2169 (2018).
- [6] S. Chen, W. Li, J. Wu, Q. Jiang, M. Tang, S. Shutts, S.N. Elliott, A. Sobiesierski, A.J. Seeds, I. Ross, P.M. Smowton, H. Liu. *Nat. Photon.* **10**, 307 (2016).
- [7] M. Tang, J-S. Park, Z. Wang, S. Chen, P. Jurczak, A. Seeds, H. Liu. *Prog. Quant. Electron.* **66**, 1 (2019).
- [8] C.S.C. Barrett, A. Atassi, E.L. Kennon, Z. Weinrich, K. Haynes, X.-Y. Bao, P. Martin, K.S. Jones. *J. Mater. Sci.* **54**, 7028 (2019).
- [9] I.J. Luxmoore, R. Toro, O. Del Pozo-Zamudio, N.A. Wasley, E.A. Chekhovich, A.M. Sanchez, R. Beanland, A.M. Fox, M.S. Skolnick, H.Y. Liu, A.I. Tartakovskii. *Sci. Rep.* **3**, 1239 (2013).
- [10] J-S. Park, M. Tang, S. Chen, H. Liu. *Crystals* **10**, 12, 1163 (2020).
- [11] Z. Wang, B. Tian, M. Pantouvaki, W. Guo, P. Absil, J.V. Campenhout, C. Merckling, D.V. Thourhout. *Nat. Photon.* **9**, 837 (2015).
- [12] Z. Wang, B. Tian, M. Paladugu, M. Pantouvaki, N. Le Thomas, C. Merckling, W. Guo, J. Dekoster, J.V. Campenhout, P. Absil, D.V. Thourhout. *Nano Lett.* **13**, 11, 5063 (2013).
- [13] A.A. Geldash, V.N. Djuplin, V.S. Klimin, M.S. Solodovnik, O.A. Ageev. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1410**, 012030 (2019).

- [14] M.M. Eremenko, M.S. Solodovnik, S.V. Balakirev, N.E. Chernenko, I.N. Kots, O.A. Ageev. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1695**, 012013 (2020).
- [15] С.П. Авдеев, В.И. Авилов, В.О. Агеев, О.А. Агеев, Н.И. Алябьева, С.В. Балакирев и др. *Нанотехнологии в микроэлектронике / Под ред. О.А. Агеева, Б.Г. Коноплёва. Наука, М. (2019). С. 115–196.*
- [16] D. Bahrami, S.M. Mostafavi Kashani, A.A. Hassan, A. Davtyan, U. Pietsch. *Nanotechnol.* **31**, 185302 (2020).
- [17] H. Detz, M. Kriz, S. Lancaster, D. MacFarland, M. Schinnerl, T. Zederbauer, A.M. Andrews, W. Schrenk, G. Strasser. *J. Vac. Sci. Technol. B* **35**, 1, 011803 (2017).

Редактор К.В. Емцев