

Кристаллическое совершенство пленок GaP, выращенных методом молекулярной эпитаксии на подложках Si с использованием атомарного водорода

© М.А. Путьято, Ю.Б. Болховитянов[¶], А.П. Василенко, А.К. Гутаковский

Институт физики полупроводников Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 11 февраля 2009 г. Принята к печати 23 февраля 2009 г.)

Методом помонослойной молекулярно-лучевой эпитаксии выращивались пленки GaP на подложках Si, отклоненных от плоскости (001) на 6° вокруг оси $\langle 011 \rangle$. Методами дифракции быстрых электронов, просвечивающей электронной микроскопии, а также с помощью рентгеновской дифрактометрии было показано, что введение атомарного водорода в процесс эпитаксии существенно улучшает общее структурное совершенство пленок GaP. Вплоть до толщины около 0.1 мкм полуширина пика на рентгеновской кривой в рефлексе (004) от таких пленок практически совпадает с теоретической для бездефектных пленок, что свидетельствует об их состоянии, близком к псевдоморфному.

PACS: 81.05.Cy, 81.05.Ea, 81.15.-z

1. Введение

Эпитаксиальные пленки GaP на Si-подложках используются как первая ступень при переходе от Si к GaAs [1,2], а также имеют самостоятельное значение как базовый элемент для различных приборных применений [3,4]. Обнадеживающим фактором является сравнительно малая разница параметров решетки GaP и Si (0.37%). Однако подробное изучение начальных стадий роста GaP на Si(001) с помощью ДБЭ и высокоразрешающей электронной микроскопии показало, что основной проблемой здесь является получение совершенного сплошного слоя GaP на начальной стадии эпитаксиального наращивания. Практически все исследователи сообщают, что сразу же после начала эпитаксиального роста GaP/Si ДБЭ картины показывают образование точечных рефлексов, что соответствует 3D росту. Takagi *et al.* [5] отмечают, что поверхность Si(001), стабилизированная фосфором, химически пассивна и даже при использовании на начальной стадии помонослойной методики нанесения GaP наблюдается стремление к образованию островкового роста GaP.

Разница параметров решеток GaP и Si при повышении температуры возрастает. При $T \approx 400^\circ\text{C}$ она составляет уже 0.5%. Рассчитанная для этой величины рассогласования по модели Matthews и Blakeslee [6] критическая толщина начала пластической релаксации пленки, выращиваемой на подложке Si(001) при температурах 400–500°C, не превышает 20 нм. Таким образом, при превышении пленкой GaP этой толщины и при наличии достаточного количества центров зарождения дислокаций несоответствия (ДН) начнется ее пластическая релаксация. В обычных режимах, при которых с самого начала реализуется островковый рост GaP на Si, фасетированная поверхность пленки (после смыкания островков) является активным источником дислокаций.

Пассивация поверхностной шероховатости пленки GaP на стадии ее докритических толщин ($h < h_c$) должна способствовать более позднему по толщинам началу пластической релаксации и введению ДН с поверхности при существенно меньшей плотности центров зарождения этих дефектов.

Судя по литературе, сплошные, предположительно псевдоморфные на их начальной стадии роста пленки GaP/Si удалось наблюдать только при выращивании их методом газофазной эпитаксии из металлоорганических источников (metal-organic chemical vapor deposition, MO CVD) [7,8]. К доказательствам возможного псевдоморфного состояния пленок GaP в этих работах можно причислить следующие: у Soga *et al.* [7] — это отсутствие дефектов на электронно-микроскопических изображениях поперечных срезов пленок, имеющих толщину до 90 нм, а у Kunert *et al.* [8] — наблюдаемые толщинные осцилляции сигнала на рентгеновских кривых качания пленок GaP. По-видимому, наличие водорода в атмосфере реактора при росте методом MO CVD является фактором, способствующим планаризации поверхности пленки GaP/Si на самых ранних стадиях ее роста.

Можно ожидать, что атомарный водород, вводимый на начальной стадии зарождения и роста GaP/Si методом молекулярной эпитаксии, будет также способствовать выращиванию пленок GaP в псевдоморфном состоянии по причинам как более качественной очистки поверхности Si перед ростом, так и планаризации поверхности пленки GaP. Данная работа посвящена исследованию начальных стадий эпитаксиального наращивания GaP на Si с участием атомарного водорода.

2. Методика эксперимента

Пленки GaP выращивались методом молекулярной эпитаксии на установке типа „Штат“. Были использованы подложки Si(001), отклоненные на 6° вокруг

[¶] E-mail: bolkhov@isp.nsc.ru

Основные параметры пленок GaP, выращенных на подложках Si. Методы анализа: дифракция быстрых электронов (*a*), ПЭМ продольный срез (*b*), рентгеновская дифрактометрия (*в*). Величины полуширины пиков пленки для отражения (004) приведены в геометрии скользящего отражения

№	Образец	Толщина, мкм	H ⁺	T _g , °C	ПШПВ, arcsec	Релаксация, %	Методы анализа
1	St-712	0.05	Да	330	452	2–3	<i>a, в</i>
2	St-714	0.05	»	330	370	1–3	<i>a, в</i>
3	St-695	0.1	Нет	330	438	12–14	<i>a, в</i>
4	St-707	0.1	»	330	490		<i>a, б, в</i>
5	St-702	0.1	Да	330	206		<i>a, в</i>
6	St-693	0.1	»	330	198	2–3	<i>a, б, в</i>
7	St-702-2	0.2	»	330	137	5.5	<i>a, в</i>
8	St-702-3	0.4	»	330	275	9.7	<i>a, в</i>
9	St-694	0.1	Нет	440	310	12	<i>a, в</i>
10	St-807	0.1	Да	440	213		<i>a, в</i>
11	St-767	50 нм MEE + 0.8 мкм MBE	»	330/560	420	100	<i>a, в</i>
12	St-792	50 нм MEE + 1 мкм MBE	»	400/550	421		<i>a, в</i>
13	St-792 Отжиг	50 нм MEE + 1 мкм MBE	»	400/550	396		<i>a, в</i>

оси $\langle 011 \rangle$. Твердотельный источник фосфора на основе термического разложения InP, принципиальная схема которого приведена в [9], был снабжен вентилем. Это позволяло в широких пределах менять плотность потока P и быстро снижать остаточное давление этого элемента в камере роста.

Источник атомарного водорода выполнен на основе вольфрамового капилляра подобно устройству, приведенному в работе [10]. В качестве рабочего элемента использована вольфрамовая трубка (капилляр), окруженная резистивным нагревателем, изготовленным из вольфрамовой проволоки в виде цилиндрической спирали. Вольфрамовая трубка соединена последовательно со спиральным нагревателем. Поэтому нагрев трубки осуществляется не только излучением нагревателя, но и за счет протекания через нее электрического тока. В рабочем режиме нагреватель потребляет 80 Вт, при этом температура трубки составляет 1700 К. Источники подобного типа имеют эффективность разложения молекул водорода, достигающую 80%.

На начальных стадиях роста GaP на Si был использован новый вариант помonosлойной молекулярной эпитаксии, заключающийся в том, что Ga подается на поверхность импульсами при постоянном потоке фосфора, плотность которого в несколько раз ниже, чем требуется для проведения процесса молекулярной эпитаксии в непрерывном режиме при данных температуре и плотности потока Ga. За время импульса на поверхность поступает количество атомов галлия, достаточное для формирования нескольких монослоев GaP. В условиях дефицита фосфора это приводит к накоплению избытка галлия. Накопившийся галлий расходуется на рост пленки GaP в промежутках между импульсами, когда заслонка источника Ga закрыта. После встраивания излишка галлия поверхность переходит в фосфор-стабилизированное состояние. В каждом цикле значительную часть времени пленка GaP растет в усло-

виях предельного обогащения поверхности по галлию, при этом скорость роста лимитируется поступлением молекул фосфора. Так как время выдержки без потока Ga больше, чем время, необходимое для встраивания накопленного галлия, каждый новый цикл начинается с роста на фосфор-стабилизированной поверхности. Описанный метод, как и метод помonosлойной эпитаксии MEE (migration enhanced epitaxy), позволяет проводить рост при низких температурах подложки (250–350°), но он более технологичен. Это обусловлено тем, что при послойном выращивании GaP методом MEE требуется время для снижения плотности потока фосфора до фонового уровня. Кроме того, при MEE наносится по одному атомному слою Ga за цикл. В нашем случае за цикл вырастает несколько монослоев GaP. С помощью этой методики осуществлялись начальные стадии роста GaP на Si.

Рост пленок GaP осуществлялся в ряде случаев при сравнительно низких температурах (вплоть до 330°C). Вследствие этого особое внимание было уделено определению температуры подложки. Калибровка термодпары нагревателя была проведена по температурам переходов поверхностных структур на GaAs(001) и температуре сублимации слоя аморфного мышьяка [11]. В процессе роста осуществлялся непрерывный мониторинг состояния поверхности с помощью дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Тип структурных дефектов и их пространственное распределение изучались просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), используя микроскоп JEM-400EX. Величина пластической релаксации определялась с помощью двухкристальной рентгеновской дифрактометрии. Поскольку в случае вицинальных границ раздела решетка пленки становится триклинной, для измерения степени релаксации записывались восемь спектров в рефлексах типа (224), данные этих спектров обрабатывались совместно. Для характеристики пленок по полуширине пика (величина ПШПВ —

полная ширина на половине высоты или full width on a half maximum, FWHM) использовался рефлекс (004) в геометрии скользящего отражения.

В таблице приведены основные параметры образцов GaP/Si, результаты исследований которых использованы в данной работе, а также методы их анализа.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В процессе роста пленок GaP осуществлялось непрерывное наблюдение за состоянием их поверхности с помощью дифракции быстрых электронов. При зарождении слоя GaP в отсутствие водорода основные рефлексы картины ДБЭ укорачиваются, а в их основаниях появляются точечные рефлексы (рис. 1, *a*). Сверхструктурные рефлексы не просматриваются. Наличие точечных рефлексов свидетельствует об образовании на поверхности подложки островков.

Зарождение и выращивание пленки GaP в присутствии водорода делает ее поверхность более гладкой и упорядоченной по сравнению со слоями, сформированными в тех же режимах, но без водорода. Об этом свидетельствуют картины ДБЭ, полученные от пленок GaP толщиной ~ 1 нм (рис. 1, *b*). В этом случае основные рефлексы имеют большие длину и интенсивность. Явно выраженных точечных рефлексов не наблюдается. На картине ДБЭ просматриваются сверхструктурные рефлексы. Это свидетельствует о наличии достаточно протяженных плоских участков GaP. При наращивании толщины пленок GaP основные тяжи картины ДБЭ удлиняются, а их ширина уменьшается. На рис. 1, *c* приведена фотография картины ДБЭ от пленки GaP толщиной 50 нм, выращенной в присутствии водорода. Основные рефлексы стали уже, а их длина увеличилась. Хорошо просматриваются сверхструктурные рефлексы. При нагреве пленки до 550°C на поверхности сформировалась сверхструктура (2×4).

Были выполнены сравнительные исследования микроструктуры пленок GaP, выращенных до толщины 0.1 мкм с участием атомарного водорода и без него. По данным ПЭМ, в пленке St-707 (без использования H^+) не наблюдается сетки дислокаций несоответствия, характерной для гетеросистем (рис. 2, *a, b*). В пленке, выращенной в присутствии H^+ (St-693), такие ДН обнаруживаются в виде отдельных прямолинейных дислокаций, залегающих параллельно ростовой поверхности по направлениям $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ (рис. 2, *c*). Так как пленка находится на самой начальной стадии пластической релаксации (2–3% см. таблицу), дислокации имеют малую длину — не более 1 мкм. Кроме этих дефектов, наблюдаются дислокационные скопления и отдельные наклонные дислокации (рис. 2, *c*). Плотность их составляет примерно $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Образование скоплений, возможно, связано с агрегацией собственных точечных дефектов, концентрация которых может значительно превышать равно-

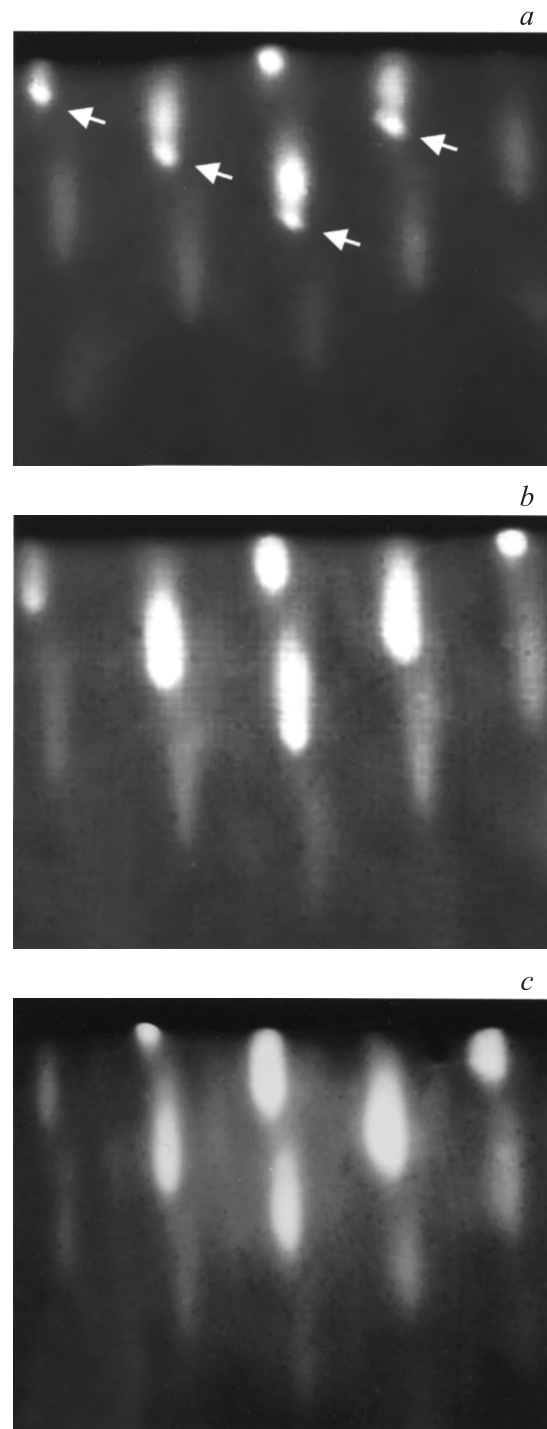


Рис. 1. ДБЭ от 4 монослоев GaP, выращенных без применения H^+ (*a*) и в его присутствии (*b*). Стрелками на рис. (*a*) отмечены яркие точки в основании рефлексов. *c* — ДБЭ от пленки GaP толщиной 50 нм.

весную концентрацию в условиях эпитаксии при низких температурах. В пленках, выращенных без применения H^+ , основными дефектами структуры являются антифазные границы и наклонные дислокации. На рис. 2, *a* антифазные границы выявляются в виде белых квази-

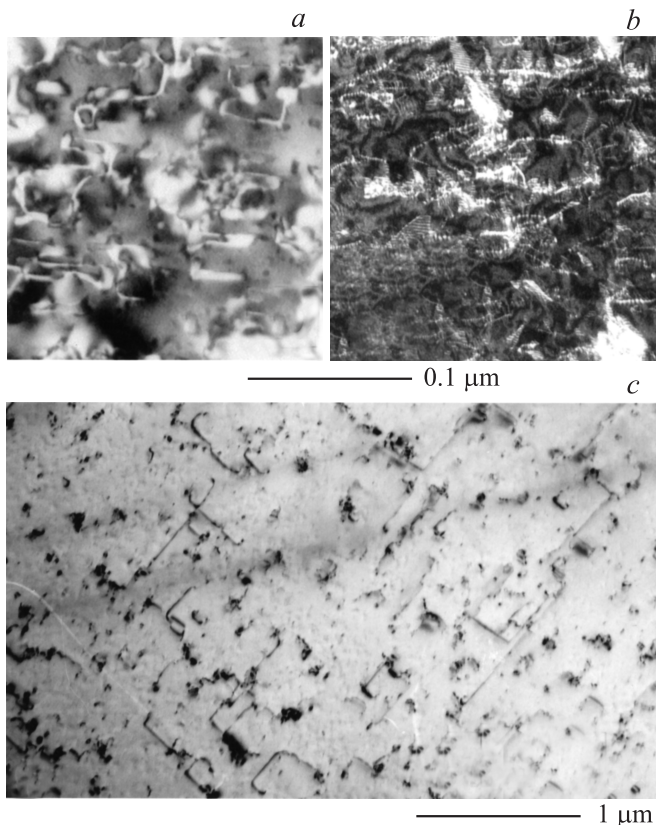


Рис. 2. Дефекты структуры в пленках GaP толщиной 0.1 мкм, выращенных на Si(001) без применения H^+ (*a, b*) и в его присутствии (*c*): *a, c* — светлопольные изображения в условиях двухволновой дифракции, $g = 220$, $s > 0$; *b* — темнопольное изображение в условиях „слабого пучка“, $g = 220$, $s \ll 0$.

замкнутых линий, а на изображениях, полученных в условиях „слабого пучка“ (рис. 2, *b*), наклонные антифазные границы имеют полосчатый контраст. Плотность антифазных границ и наклонных дислокаций в этих пленках составляет около 10^{10} см^{-2} .

Как видно из таблицы, а также из приведенных на рис. 1 и 2 картин дифракции быстрых электронов и электронно-микроскопических изображений продольных срезов структур GaP/Si, разница в структурном качестве пленок GaP, выращенных без применения H^+ и в его присутствии, оказалась существенной. Это подтверждается рис. 3, на котором представлены рентгеновские кривые дифракционного отражения от двух образцов GaP/Si одинаковой толщины, выращенных без и в присутствии атомарного водорода. Видно, что полуширина пика пленки на кривой в рефлексе (004) заметно уменьшается, если на начальной стадии роста GaP/Si используется атомарный водород.

Более полно на рис. 4 приведены величины ПШПВ пленок GaP, выращенных как с использованием атомарного водорода, так и без него, в зависимости от толщины пленок GaP. Величина ПШПВ является интегральной оценкой структурного совершенства кристаллического

материала и широко используется для сравнительной оценки качества полупроводниковых пленок [12]. В напряженных пленках, проходящих стадию пластической релаксации, величина ПШПВ зависит от степени релаксации. Весь массив величин ПШПВ ограничивается снизу теоретической кривой для идеально совершенной пленки, значения которой также зависят от толщины. Близость полуширины реальной напряженной пленки

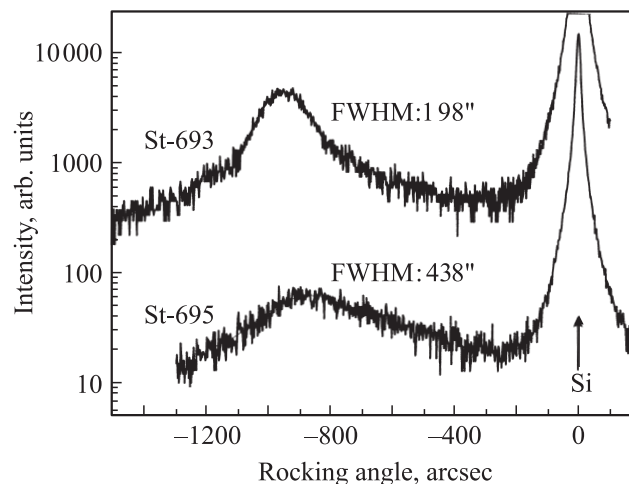


Рис. 3. Кривые дифракционного отражения в рефлексе (004), излучение $CuK\alpha$, от образцов с пленками GaP толщиной 0.1 мкм, выращенных без применения H^+ (St-695) и в его присутствии (St-693).

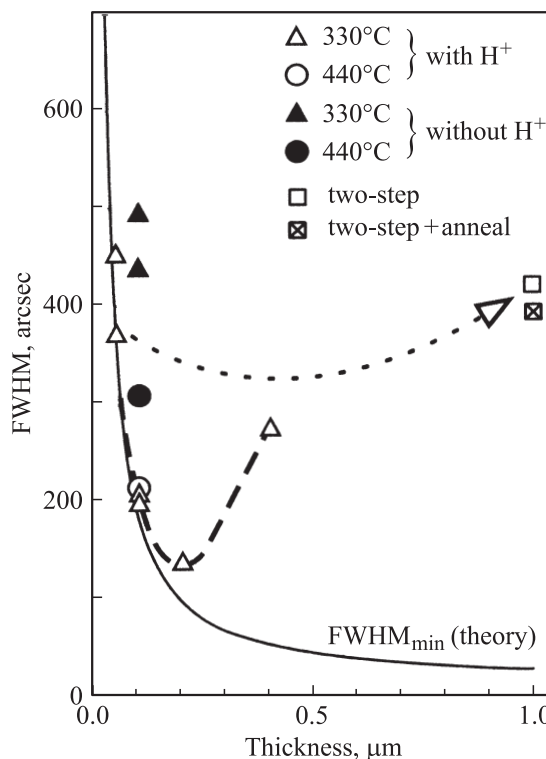


Рис. 4. Полуширина пика пленки в рефлексе (004) в зависимости от толщины пленки GaP на подложке Si.

известной (малой) толщины теоретическому значению является одним из главных признаков ее псевдоморфного состояния, т.е. отсутствия дефектов, искажающих плоскопараллельность отражающих плоскостей.

На рис. 4 видно, что величины ПШПВ существенно различаются для пленок GaP толщиной 0.1 мкм, выращенных с участием атомарного водорода и без него. Значения ПШПВ для пленок GaP, начальная стадия роста которых проходила в сопровождении атомарного водорода, с достаточной точностью совпадают с теоретической зависимостью, что свидетельствует о состоянии таких пленок, близком к псевдоморфному. При относительно небольшой разнице параметров решеток пленки и подложки, при которой возможно псевдоморфное (напряженное и бездефектное) состояние сплошной пленки, величина ПШПВ такой пленки с ростом толщины должна „скользить“ от больших величин к меньшим вдоль теоретической зависимости. Затем, после начала пластической релаксации, величина ПШПВ пленки будет отклоняться в сторону больших значений из-за введения дефектов, что и наблюдается для пленок GaP толщиной более 0.1 мкм (рис. 4). Основываясь на величинах ПШПВ, приведенных на рис. 4, и данных ТЕМ (рис. 2, с), можно заключить, что пластическая релаксация пленок GaP, выращиваемых при температуре 330°C в присутствии H⁺, начинается в интервале толщин 0.05–0.1 мкм. Такие пленки могут служить базовой платформой для выращивания на них GaAs и других соединений III–V.

Пленки GaP больших толщин (до 1 мкм) были выращены по так называемой двухступенчатой методике: первая ступень при низких температурах (330–440°C) до толщины ~ 0.05 мкм методом описанной ранее циклической помонослойной эпитаксии и с участием атомарного водорода, затем, после повышения температуры до 550°C, до толщин ~ 1 мкм — методом МЛЭ. Схематично ход такого выращивания представлен пунктирной стрелкой на рис. 4. Величины ПШПВ таких пленок составили около 400 угл. с, попадая в область значений, известных из литературы для таких же толщин пленок GaP на Si [12], выращенных разными методами. После-ростовой отжиг пленки (~ 650°C, ~ 5 мин) улучшает ее структурное совершенство (величина ПШПВ уменьшается, см. таблицу и рис. 4), однако это уменьшение незначительно.

Заключение

Исследованы начальные стадии зарождения и роста пленок GaP на Si (001) 6° → (111), выращиваемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии с участием атомарного водорода. Показано, что введение атомарного водорода в процесс эпитаксии существенно улучшает общее структурное совершенство пленок GaP: вплоть до толщин около 0.1 мкм полуширина пика на рентгеновской кривой качания в рефлексе (004) от

таких пленок практически совпадает с теоретической для бездефектных пленок, что свидетельствует об их состоянии, близком к псевдоморфному.

Список литературы

- [1] T. Tsuji, H. Yonezu, N.J. Ohshima. *Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 1428 (2004).
- [2] J.F. Geisz, J.M. Olson, M.J. Romero. *4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion* (Waikoloa, Hawaii, May 7–12, 2006).
- [3] X. Yu, P.S. Kuo, K. Ma. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 1451 (2004).
- [4] B. Kunert, K. Volz, W. Stolz. *Phys. Status Solidi B*, **244**, 2730 (2007).
- [5] Y. Takagi, H. Yonezu, K. Samonji. *J. Cryst. Growth*, **187**, 42 (1998).
- [6] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee. *J. Cryst. Growth*, **27**, 118 (1974).
- [7] T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2543 (1993).
- [8] B. Kunert, I. Nemeth, K. Volz, W. Stolz. *Abstracts Int. Conf. Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-5)*, May 2007 (Marseille, France) p. 178.
- [9] M.A. Putyato, Yu.B. Bolkhovityanov, S.I. Chikichev, D.F. Feklin, A.M. Gilinsky, A.K. Gutakovskii, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Revenko, B.R. Semyagin, K.D. Chitchebathev. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 417 (2003).
- [10] K.G. Tschersich, V. von Bonin. *J. Appl. Phys.*, **84**, 4065 (1998).
- [11] В.В. Преображенский, М.А. Путятю, Б.Р. Семягин. *ФТП*, **36**, 897 (2002).
- [12] Ю.В. Болховитянов, О.П. Пчеляков. *УФН*, **178** (5), 459 (2008).

Редактор Л.В. Беляков

Crystal quality of GaP films grown by solid source MBE on Si with atomic hydrogen irradiation

M.A. Putyato, Yu.B. Bolkhovityanov, A.P. Vasilenko, A.K. Gutakovskii

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract GaP films were grown by migration enhanced epitaxy on Si substrates tilted on 6° around (011) axes. Reflection high-energy electron diffraction transmission electron microscopy and X-ray diffraction were used for investigation. It was shown that introduction of atomic H at the initial parts of GaP epitaxy considerably increases the structural quality of the films. Up to 0.1 μm in thickness of films their full width of a half maximum on X-ray rocking curve practically coincides with the theoretical dependence for defect-less films that is an evidence of their near-pseudomorphic condition.