

СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaAs, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ Si(100) МЕТОДОМ ДВУХСТАДИЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ В МОС ГИДРИДНОМ ПРОЦЕССЕ

Винокуров Д. А., Лантратов В. М., Сеницын М. А., Улин В. П.,
Фалеев Н. Н., Федорова О. М., Шайович Я. Л., Явич Б. С.

Проведен сравнительный анализ дефектности эпитаксиальных слоев GaAs/Si, выращенных двухстадийным и прямым методами, исследованы кривые дифракционного отражения рентгеновских лучей и спектры фотолуминесценции гетероструктур GaAs/Si и тех же слоев GaAs с удаленной подложкой. Приведены результаты микроструктурного исследования GaAs-слоев методом просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что кристаллическое совершенство слоев, полученных двухстадийным методом на точно ориентированных подложках, выше, чем у слоев, выращенных на разориентированных подложках Si; формирование промежуточного слоя GaAs путем трехкратного повторения циклов осаждения и рекристаллизации α -GaAs существенно улучшает кристаллическое совершенство основного слоя GaAs.

Введение. Большой интерес к использованию кремниевых подложек для эпитаксиального выращивания GaAs связан с возможностью соединения в таких гетероструктурах механических и термических свойств кремния (малый вес, высокие прочность и теплопроводность) с фундаментальными свойствами GaAs как прямозонного полупроводника (высокая подвижность свободных носителей заряда, эффективная излучательная рекомбинация), что в перспективе позволяет рассчитывать на монолитную интеграцию в одном ЧИПе быстродействующих интегральных схем на кремнии с оптоэлектронными приборами на основе GaAs.

К настоящему времени за рубежом создан ряд дискретных приборов на основе эпитаксиальных гетероструктур GaAs/AlGaAs, выращенных на кремниевых подложках: инжекционные лазеры, светодиоды, солнечные элементы, фотодиоды, полевые и биполярные транзисторы. Есть сообщения и о первых попытках монолитной интеграции приборов на основе Si и GaAs [1, 2].

При эпитаксиальном выращивании GaAs на Si-подложках значительное влияние на процесс кристаллизации и структуру эпитаксиальных слоев оказывают следующие особенности такой гетерокомпозиции:

- различие параметров решетки GaAs и Si (4.1 %), которое приводит к генерации большого числа дислокаций несоответствия на гетерогранице;

- существование на поверхности Si (100) в отличие от GaAs (100) террас, разделенных ступенями моноатомной высоты, что при изначально одинаковом чередовании атомных слоев As и Ga в формирующихся на них фрагментах эпитаксиального слоя GaAs обуславливает возникновение в нем антифазных границ;

- различие коэффициентов термического расширения Si и GaAs ($2.6 \cdot 10^{-4}$ и $6.86 \cdot 10^{-4}$ 1° C соответственно), приводящие к возникновению растягивающих напряжений в слоях GaAs, которые увеличиваются при охлаждении гетероструктур от температуры роста до комнатной.

В настоящее время существует ряд приемов, позволяющих выращивать на достаточно больших площадях однодоменные гетероэпитаксиальные слои

GaAs с плотностью наклонных дислокаций на уровне 10^6 см^{-2} . Так, разориентация подложки Si (100) на $2-3^\circ$ в направлении $\langle 110 \rangle$, и ее отжиг при температурах $\sim 900-1000^\circ \text{C}$ в вакууме, атмосфере водорода или смеси арсина и водорода обеспечивает коалесценцию моноатомных ступеней в двухатомные и соответственно образование на таких подложках слоев GaAs с практически монодоменной структурой [3-5]. Значительно более сложной задачей является снижение плотности дислокаций в слоях GaAs/Si. Один из способов ее достижения — создание вблизи гетерограницы Si—GaAs путем выращивания разделительного слоя, представляющего собой напряженную сверхрешетку, поля переменных по знаку упругих напряжений [6-8]. Несмотря на то что прорастающие от гетерограницы с кремнием дислокации отклоняются полем упругих напряжений сверхрешетки, сама сверхрешетка в некоторых случаях становится источником новых дислокаций и результирующая плотность дислокаций в слое GaAs оказывается не ниже 10^6 см^{-2} [9].

Значительный интерес для получения совершенных слоев GaAs на Si-подложках методами МОС гидридной и молекулярно-пучковой эпитаксии представляет двухстадийный процесс выращивания слоя GaAs, включающий в себя нанесение тонкого слоя аморфного GaAs толщиной 10—20 нм, его эпитаксиальную рекристаллизацию и последующее выращивание основного слоя GaAs в стандартных для этих методов условиях [10-13].

До сих пор в литературе отсутствует единое мнение об оптимальных условиях осаждения и рекристаллизации α -GaAs. Не исследованным остается процесс эпитаксиальной рекристаллизации α -GaAs на поверхности Si и влияние структуры поверхности Si на структуру рекристаллизованного слоя. Полезную информацию для обсуждения этих вопросов должен дать сравнительный анализ характера и уровня дефектности эпитаксиальных слоев GaAs/Si, выращенных двухстадийным и прямым методами, чему и посвящена настоящая работа.

Проведение и результаты эксперимента

Слои GaAs выращивались методом МОС гидридной эпитаксии в системе $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{—AsH}_3\text{—H}_2$ при атмосферном давлении в реакторе вертикального типа с ВЧ нагревом подложкодержателя [14]. В работе использовались Si-подложки двух ориентаций — $(100) \pm 20'$ и $(100) 4.5^\circ \rightarrow \langle 001 \rangle$. Предварительная обработка химико-динамически полированных подложек включала окисление в смеси растворов $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HCl}$ (1 : 3) и удаление окисла в растворе HF. Перед началом осаждения GaAs подложки отжигались в потоке $\text{H}_2 + \text{AsH}_3$ ($2 \cdot 10^{-3}$ атм) при температуре 950°C в течение 5 мин. Осаждение аморфного GaAs проводилось в температурном диапазоне $400\text{—}450^\circ \text{C}$. Парциальное давление $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (P_{TMG}) в исходной парогазовой смеси варьировалось от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$ атм, при этом соотношение между концентрациями мышьяка и галлия поддерживалось на уровне 70—100. Скорость роста пленки обнаруживала сильную зависимость от температуры осаждения и сублинейно зависела от давления $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. Так, при $P_{\text{TMG}} = 8 \cdot 10^{-5}$ и температурах 400 и 440°C скорости роста равнялись соответственно 14 и 54 \AA/мин , а при $P_{\text{TMG}} = 1.5 \cdot 10^{-4}$ — 19 и 70 \AA/мин . Все это указывает на определяющую роль гетерогенной кинетики в формировании слоя α -GaAs. Полученные пленки толщиной от 70 до 400 \AA подвергались рекристаллизационному отжигу при 750°C в течение 10 мин. В реактор при этом подавалась смесь $\text{H}_2 + \text{AsH}_3$ ($2 \cdot 10^{-3}$).

В специальной серии экспериментов проводилось последовательно три цикла, каждый из которых включал осаждение слоя α -GaAs толщиной 70 \AA и его эпитаксиальную рекристаллизацию. Затем при температуре $640\text{—}750^\circ \text{C}$ в стандартных условиях выращивался основной слой GaAs.

В отдельных опытах полученные слои как на подложке, дополнительно выращивались эпитаксиальные слои GaAs. Кроме того, для сравнения эпитаксиальные слои GaAs выращивали непосредственно на Si-подложках, минуя осаждение аморфной фазы.

№ образца	Рост GaAs						Поверхность эпитаксиального слоя
	I этап		отжиг		II этап		
	Т, °С	толщина, Å	Т, °С	Время, мин	Т, °С	толщина, мкм	
1788	450	400	—	—	680	2	Слабо-маговая Маговая с зеркаль- ными участками Маговая } А — зеркальная В — маговая
2102	420	180	750	10	750	1.5	
2103	420	180	750	10	750	2	
2104	420	180	800	5	750	1	
2105	420	350	800	5	750	1	
2106	420	350	800	10	750	1	
2110	420	210	800	5	750	2.5	
2176	420	Изготовлено в три этапа			750	5	
		Изготовлено в три этапа					

Примечание. А — (100) ± 20°, В — (100) 4.5° → (001).

Полученные слои исследовали как в составе гетероструктур, так и отделенными от подложки. Для этого кремниевую подложку растворяли в горячем растворе щелочи.

В работе изучались кривые дифракционного отражения рентгеновского излучения от структур Si/GaAs; спектры фотолюминесценции (ФЛ) гетероструктур GaAs/Si и тех же слоев GaAs с удаленной подложкой; структурное совершенство GaAs-слоев исследовалось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Наличие антифазных границ и плотность наклонных дислокаций в слоях GaAs определялись с помощью их химического травления в растворе CrO₃ : HF и расплаве КОН соответственно.

Таблица 2

Результаты исследования GaAs/Si-структур методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии

№ образца	Толщина α-CaAs, Å	Полуширина кривой качания, угл. с
2104	100	{ 167 А 205 В
2105	350	{ 148 А 189 В
2106	350	{ 154 А 204 В
2110	3-70	{ 126 А 146 В
2176	3-70	{ 114 А 150 В

Проведенные исследования позволили установить следующее.

1) Слои GaAs, выращенные методом двухстадийного осаждения на кремниевых подложках обеих использованных ориентаций, являются монокристаллическими и преимущественно монодоменными в отличие от слоев, полученных в аналогичных условиях прямой гетероэпитаксией. Следует отметить, что плотность антифазных границ в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных непосредственно на отожженных в водороде подложках Si (100), как минимум на порядок ниже, чем в слоях, выращенных в таких же условиях на подложках Ge (100), в которых ≈ 30 % объема слоя занято доменами противоположной полярности [15] при характерных расстояниях между антифазными границами ≈ 2.5 мкм. Использование прослойки из рекристаллизованного аморфного материала дает возможность выращивать на кремний слои GaAs с существенно меньшей плотностью наклонных дислокаций (7 · 10⁵ — 2 · 10⁶ см⁻²), характеризующимися меньшими полуширинами линий дифракционного отражения рентгеновских лучей (114—167 и ≈ 249—280 угл. с соответственно).

Примечание. А — (100) ± 20°, В — (100) 4.5° → (001).

2) Степень кристаллического совершенства слоев, полученных двухстадийным методом на точно ориентированных подложках Si (100), при прочих равных условиях выше, чем у слоев, выращенных на разориентированных подлож-

ках. Такие слои имеют зеркальную поверхность, меньшую плотность дислокаций и меньшие полуширины кривых дифракционного отражения (табл. 1, 2). В то же время качественные показатели слоев, выращенных непосредственно на кремнии, относительно выше в случае использования разориентированных подложек.

3) На электронно-микроскопических изображениях слоев GaAs, полученных двухстадийным методом (рис. 1), обращает на себя внимание отсутствие дислокаций в поле зрения микроскопа (исследовались фрагменты слоев, прилегающие к их внешней поверхности). Вместе с тем на этих изображениях наблюдается сетчатый контраст с преимущественной ориентацией по направлениям типа $\langle 001 \rangle$. Причиной обнаруживаемого контраста могут быть только локализованные в объеме эпитаксиального слоя напряжения, которые, очевидно, не связаны с деформациями за счет различия КТР материалов слоя и подложки. На ПЭМ изображениях эпитаксиальных слоев, выращенных на Si (100) в одностадийном процессе при наличии сеток дислокаций и антифазных границ, деформационный контраст не обнаруживался.

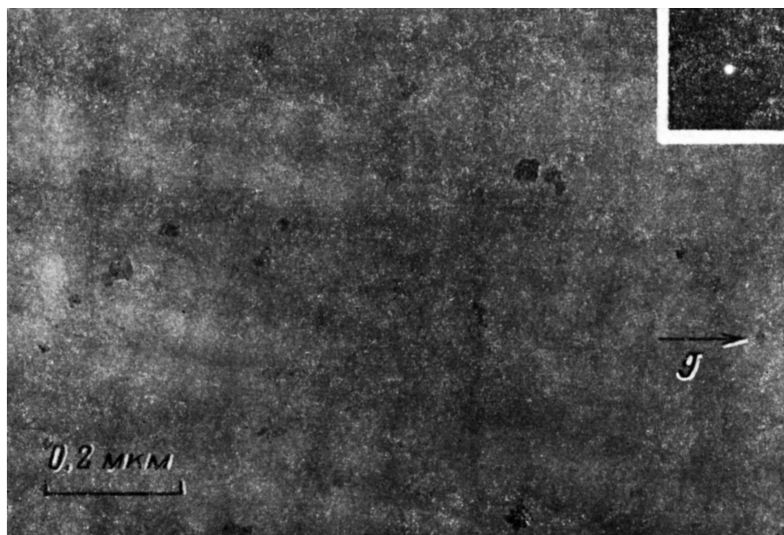


Рис. 1. ПЭМ изображение эпитаксиального слоя GaAs, выращенного на кремниевой подложке с использованием двухстадийного роста (образец 2110).

На вставке — электронограмма.

4) Формирование промежуточного слоя GaAs путем трехкратного повторения циклов осаждения и эпитаксиальной рекристаллизации α -GaAs существенно улучшает кристаллическое совершенство основного слоя GaAs. К дальнейшему улучшению качественных показателей гетероэпитаксиального GaAs приводит увеличение его толщины путем повторного (после охлаждения и нагрева гетероструктур) эпитаксиального наращивания (табл. 2, образец 2176).

5) Спектры ФЛ GaAs в эпитаксиальных слоях, выращенных на Si (100) методом двухстадийного наращивания, отличаются существенно большей интенсивностью и меньшей полушириной краевой полосы (рис. 2, кривые 2, 3; рис. 3, а) по сравнению со спектрами ФЛ GaAs, выращенного в процессе прямой гетероэпитаксии (рис. 2, кривая 4). Увеличение числа циклов нанесения и рекристаллизации аморфного GaAs при сохранении общей толщины рекристаллизованного слоя не оказывает заметного влияния на люминесцентные характеристики основного слоя GaAs. В то же время краевая полоса в спектрах ФЛ, выращенных этим методом на точно ориентированных подложках, имеет несколько меньшую полуширину относительно полос в спектрах слоев, полученных на разориентированных подложках (28, 29 и 32—34 мэВ соответственно). Заметного улучшения люминесцентных характеристик гетероэпитаксиального GaAs можно добиться, повторив процесс его эпитаксиального наращивания,

в особенности, если он проводится при более низкой температуре, чем процесс выращивания предыдущего слоя (рис. 2, кривая 3). Такой результат связан как с уменьшением степени легирования GaAs кремнием по мере утолщения слоя, так и с частичной релаксацией при этом напряжений, вызванных различием КТР GaAs и Si. Именно эти биаксиальные напряжения, действующие в плоскости слоя GaAs (100), вызывают сдвиг в длинноволновую сторону краевой полосы в спектрах ФЛ GaAs, ее уширение и наблюдаемое в ряде случаев расщепление, проявляющееся в виде максимумов интенсивности при энергиях 1.481 и 1.492—1.494 эВ ($T=77$ К). Доказательством этого служат спектры ФЛ тех же слоев, отделенных от подложки (рис. 3). В отсутствие напряжений,

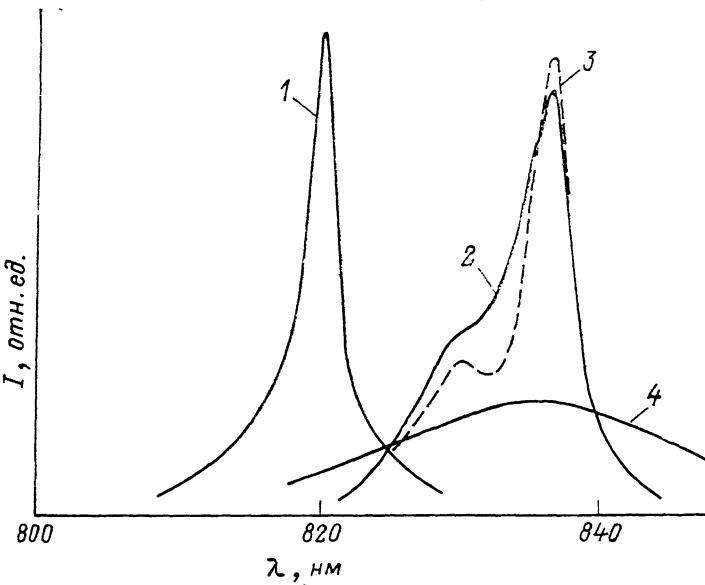


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции гомоэпитаксиальных структур (I — интенсивность). 1 — GaAs/GaAs ($T_{\text{роста}}=750$ °С), 2 — GaAs/Si (образец 2106), 3 — GaAs/Si с последующим наращиванием толстого слоя GaAs (образец 2176), 4 — GaAs/Si, выращенная в процессе прямой гетероэпитаксии без аморфного слоя (образец 1670).

вызванных подложкой, краевая полоса сужается приблизительно вдвое и сдвигается в коротковолновую область по сравнению с положением в спектрах ФЛ гомоэпитаксиальных слоев GaAs. Такой сдвиг характерен для GaAs с высокой концентрацией электронов в зоне проводимости ($> 10^{18}$ см $^{-3}$), связанных в данном случае с автолегированием эпитаксиального слоя кремнием. О факте значительного переноса кремния в слой GaAs, примыкающий к гетерофазной границе, свидетельствуют спектры ФЛ слоев GaAs, снятые с тыльной стороны слоя после удаления подложки (рис. 3, б).

Краевая полоса A в этих спектрах, как и в спектрах ФЛ приповерхностной области слоев, сдвинута на ≈ 20 нм в коротковолновую сторону, однако доминирующей оказывается широкая межпримесная полоса B с максимумом в области 1.22—1.27 эВ. Большая глубина проникновения и высокий уровень легирования гетероэпитаксиальных слоев GaAs кремнием позволяет предположить, что причиной их является не только ускоренная твердотельная диффузия Si в напряженный слой GaAs с повышенной концентрацией дислокаций, но и перенос кремния через газовую фазу, вызванный, вероятно, химическим взаимодействием метильных радикалов или продуктом их рекомбинации — атомарным водородом ($\text{CH}_3^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^*$) с кремниевой подложкой.

Обсуждение полученных результатов

Отмеченные различия структурных и люминесцентных характеристик слоев GaAs, выращенных методами прямой эпитаксии и двухстадийного осаждения на кремниевых подложках с точно ориентированной (100) и vicинальной

(100) $4.5^\circ \rightarrow \langle 001 \rangle$ поверхностями, обусловлены, очевидно, различными особенностями влияния атомной структуры этих поверхностей на процессы прямой гетероэпитаксии и эпитаксиальной рекристаллизации нанесенного слоя α -GaAs.

Реальную поверхность (100) кремния можно представить как совокупность террас, разделенных преимущественно моноатомными ступенями, ориентированными по направлениям типа $\langle 011 \rangle$. Разориентация поверхности увеличивает плотность ступеней, что облегчает их коалесценцию в двухатомные. Движущей силой такой коалесценции в условиях существования плотного адсорбционного покрытия поверхности водородом служит, по-видимому, снижение линейного натяжения ступеней вследствие упорядочения напряжений в процессе релаксации поверхностного слоя кристалла — подложки. Образование

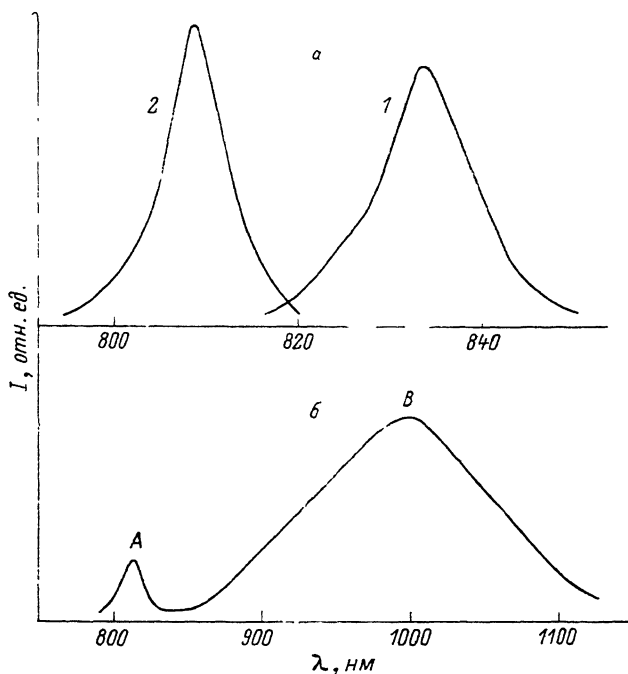


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции GaAs, выращенного на подложке Si, и тех же слоев GaAs после удаления кремниевой подложки (образец 2110).

1 — гетероструктура GaAs/Si, 2 — слой GaAs после удаления Si-подложки со стороны слоя GaAs (а); слой GaAs после удаления Si-подложки со стороны подложки (б).

двухатомных ступеней устраняет основную причину появления антифазных доменов в слоях материалов со структурой сфалерита, кристаллизующихся на подложках со структурой алмаза. Подгонка среднего расстояния между дислокациями несоответствия на гетерогранице Si/GaAs, обеспечиваемая выбором направления и угла разориентации ($4.5^\circ \rightarrow \langle 001 \rangle$), способствует при послойном эпитаксиальном росте GaAs из газовой фазы локализации дислокаций в плоскости гетерограницы. В случае осаждения и последующей рекристаллизации аморфной фазы GaAs на поверхности Si нужно учитывать наличие на ней плотного, практически сплошного при $T \approx 450^\circ \text{C}$ адсорбционного слоя водорода, который может выполнять функцию пассивирующего покрытия. Кроме того, в самом аморфном GaAs оборванные связи также насыщены водородом или заняты метильными радикалами. Поэтому эпитаксиальной рекристаллизации α -GaAs должна предшествовать десорбция водорода с поверхности кремния. Этот процесс начинается прежде всего на ступенях в положении полукристалла для «молекул» Si_2 , в которых расстояния между адатомами H оказываются минимальными. Освобождающиеся центры могут быть заполнены молекулами Ga—As из аморфного слоя, попадающими, таким образом, в эпитаксиальное

относительно подложки положение и соответственно приобретающими минимальную свободную энергию в системе аморфная фаза — кристаллическая подложка. Дальнейший процесс рекристаллизации сводится к ориентации соседних молекул относительно занявших правильное эпитаксиальное положение на гетерогранице. Наибольшей активностью в этом случае должны обладать центры кристаллизации, возникающие в областях стыка взаимноперпендикулярных ступеней, представляющих собой фрагменты ступеней типа $\langle 001 \rangle$. Таким образом, процесс рекристаллизации аморфного GaAs можно рассматривать как происходящий из точечных жестко связанных с подложкой центров, локализованных на стыках двухатомных ступеней на поверхности (100) Si. Очевидно, плотность этих центров тем выше, чем больше углы разориентации подложки и чем ближе направление разориентации к $\langle 001 \rangle$. Поскольку центры первичной кристаллизации сопряжены с подложкой, расстояния между ними кратны межатомному расстоянию в кремниевой решетке. Поэтому в ходе их тангенциального разрастания формируется блочная структура рекристаллизованного слоя, образуемого одинаково ориентированными, но рассогласованными друг относительно друга кристаллитами. При этом поскольку направления типа $\langle 001 \rangle$ являются быстрорастущими, а система зародышей среднестатистически представляет собой квадратную сетку, стыки блоков происходят также преимущественно по направлению $\langle 001 \rangle$. Тогда на стыках блоков в объеме рекристаллизованного слоя должна возникнуть сетка напряжений, возможно частично снимаемых дислокациями. При последующем эпитаксиальном наращивании GaAs из газовой фазы МОС гидридным методом, характеризующим преимущественно нормальным механизмом роста слоя в плоскостях (100), каждый из блоков-кристаллитов, образовавшихся в рекристаллизованном слое, выполняет роль подложки, вследствие чего выращиваемый слой наследует структуру и напряженное состояние буферного слоя. Увеличение циклов нанесения и рекристаллизации α -GaAs ведет к укрупнению блоков и улучшению кристаллического совершенства эпитаксиального слоя. Тот же результат дает точная ориентация поверхности Si-подложки, что и подтверждается приведенными здесь данными сравнительного исследования гетероструктур Si/GaAs.

Выводы. Таким образом, нами показано, что для получения монокристаллических слоев GaAs на кремнии высокого качества с монокристаллической структурой необходимо использование двухстадийного метода выращивания, причем формирование промежуточного аморфного слоя GaAs путем трехкратного повторения циклов осаждения и эпитаксиальной рекристаллизации существенно улучшает кристаллическое совершенство основного слоя GaAs, качество которого также возрастает с увеличением его толщины. В этом случае удается получать слои GaAs с плотностью наклонных дислокаций порядка $7 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, которые характеризуются очень малой шириной дифракционного отражения рентгеновских лучей (114 угл. с).

Список литературы

- [1] Choi H. K., Turner G. W., Tsang B. Y. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1987. V. 9. P. 213—224.
- [2] Morkoc H., Unlu H., Zabel M., Otsuka N. // Sol. St. Techn. 1988. N 3. P. 71—75.
- [3] Akiyama M., Kawarada Y., Ueda T., Nishi S., Kaminishi K. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 77. P. 490—497.
- [4] Vernon S. M., Haven V. E., Tobin S. P., Wolfson R. G. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 77. P. 530—538.
- [5] Freudlich A., Grenet J. C., Neu G., Leycuras A., Verie C., Gibart P. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. P. 487—493.
- [6] Hamaguchi N., Humphreys T. P., Moore D. J., Parker C. A., Bedair S. M. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. P. 449—458.
- [7] Sakai A. // Semiconductor international. 1988. N 3. P. 15.
- [8] Choi C. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 997.
- [9] Hayafuji N., Ochi S., Miyashita M., Tsugami M., Murotani T., Kawagishi A. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. P. 494—498.
- [10] Akiyama M. // Japan. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. L843.
- [11] Akiyama M., Kawarada Y., Ueda T., Nishi S., Kaminishi K. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 77. P. 490—497.
- [12] Shastry S. K., Zemon S., Oren M. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 77. P. 503—507.

- [13] Mizugushi K., Hayafuji N., Ochi I., Murotani T., Fujikawa K. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 77. P. 509—514.
- [14] Коваленков О. В., Машевский О. Г., Снницын М. А., Федорова О. М., Явич Б. С. // Письма ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 3. С. 222.
- [15] Конников С. Г., Улин В. П., Фалеев Н. Н. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1988. № 1213.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 4.02.1991
Принята к печати 13.02.1991
