

УДК 535.376.2

**МЕХАНИЗМ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ  
НЕСООТВЕТСТВИЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ  
 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaSb}$  ( $x \sim 0.1$ ,  $y \sim 0.2$ )**

*Т. С. Аргунова, А. Н. Баранов, С. С. Рувимов, Л. М. Сорокин,  
В. В. Шерстнев*

Исследован механизм дефектообразования в гетероструктурах  $(\text{Ga})\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaSb}$  ( $x=0.08\div 0.13$ ,  $y=0.19\div 0.24$ ), выращенных методом жидкофазной эпитаксии. Исследование проводилось методами рентгеновской топографии, дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Показано, что исследованные гетероструктуры характеризуются значительным уровнем термических напряжений и большей пластичностью подложки по сравнению с пленкой; релаксация напряжений в них через образование полных сеток дислокаций несоответствия затруднена и существенную роль играет образование частичных дислокаций и дефектов упаковки (ДУ). При этом существует область деформаций, характеризующаяся малой плотностью ДУ в слое и отвечающая достаточно хорошим физическим характеристикам ГС.

Анализ зависимости нормальной компоненты деформации слоя от состава позволяет предположить, что при росте имеют место частичный распад твердого раствора и образование включений второй фазы. По данным ПЭМ, включения второй фазы, как и ДУ, являются основными структурными дефектами в слоях  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaSb}$  ( $x \sim 0.1$ ,  $y \sim 0.2$ ). Сделана оценка разности коэффициентов термического расширения слой-подложка, которая оказалась равной  $\Delta\alpha \approx 4 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ .

Изопериодические твердые растворы  $\text{InGaAsSb}$ , выращенные методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) в области составов, близких к  $\text{GaSb}$ , уже применяются в настоящее время для создания оптоэлектронных приборов и достаточно подробно описаны в литературе [1]. Рядом авторов проведено исследование дефектов кристаллической решетки [2], оказывающих существенное влияние на приборные характеристики. В то же время аналогичные твердые растворы, близкие по составу к  $\text{InAs}$ , практически не исследовались. Целью данной работы являлось изучение структурного совершенства этих твердых растворов в заданном интервале составов.

Твердые растворы  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$  в области составов  $x=0.08\div 0.13$ ,  $y=0.19\div 0.24$  были выращены методом ЖФЭ на подложках  $\text{GaSb}$  с ориентацией (111)А. Подложки представляли собой тщательно обработанные пластины антимонида галлия толщиной 350 мкм и площадью 1 см $^2$ . Эпитаксиальный рост производился в области температур около 550 °С при охлаждении системы со скоростью 0.15—1.2 град/мин. Варьировалось пересыщение расплавов, общая масса которых была 1.2—1.5 г, в момент контакта с подложкой за счет изменения концентрации мышьяка, а также концентрации Ga. В результате были получены эпитаксиальные слои толщиной от 1 до 3 мкм. Процесс производился в атмосфере водорода, очищенного путем диффузии через нагретые палладиевые фильтры.

Относительная разница межплоскостных расстояний слоя и подложки  $\epsilon_{\perp} = (\Delta d/d)_{\perp}$  в направлении нормали к границе раздела измерялась при комнатной температуре на двухкристальном рентгеновском дифрактометре (отражение (444) Mo  $K_{\alpha}$ ). Структурное совершенство образцов изучалось также методами металлографии, рентгеновской топографии (РТ)

(метод Берга—Барретта—Ньюкирка) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронно-микроскопические исследования проводились на приборе JEM-7A при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Металлография поверхности эпитаксиальных слоев выявила существенное ухудшение морфологии с ростом деформации. Наблюдался рельеф в виде ямок, наплывов, ступеней и т. д.

Нормальная деформация, измеренная при комнатной температуре,  $\epsilon_{\perp k}^T$  изменялась в интервале от  $1.2 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$ . При этом не удалось получить образцы с нулевым или отрицательным значением  $\epsilon_{\perp k}^T$ , что связано в первую очередь с существенной для данной гетеропары величиной разности коэффициентов термического расширения (КТР) слоя и подложки [3]. Попытки вырастить слои со значительной деформацией растяжения при температуре эпитаксии  $T_e$  путем соответствующего изменения состава слоя не увенчались успехом, так как приводили к подрастворению подложки GaSb.

Параметр твердого раствора можно вычислить по известной интерполяционной формуле [4] параметров бинарных соединений  $a_{A_i B_j}$  элементов, входящих в состав данного твердого раствора, преобразовав ее к виду

$$a = a_{\text{InAs}}(1-y) + x a_{\text{GaSb}} + (y-x) a_{\text{InSb}} - (x-xy) \Delta, \\ \Delta = [- (a_{\text{GaAs}} + a_{\text{InSb}}) + (a_{\text{InAs}} + a_{\text{GaSb}})] = 0.021.$$

Поскольку  $x, y \ll 1$ , из формулы видно, что параметр слоя почти линейно зависит от  $(y-x)$ . Очевидно, что такая же зависимость должна наблюдаться и для несоответствия параметров решетки (НПР) слоя и подложки

$$\Delta a/a = A(y-x) + B(1-y) + D(x-xy) = A(y-x) + B(1-y),$$

где

$$A = (a_{\text{InSb}} - a_{\text{GaSb}})/a_{\text{GaSb}} = 0.0638, \quad B = (-a_{\text{GaSb}} + a_{\text{InAs}})/a_{\text{GaSb}} = -0.0063, \\ D = -\Delta/a_{\text{GaSb}} = -0.0035, \quad \Delta a/a = (a - a_{\text{GaSb}})/a_{\text{GaSb}},$$

или с учетом

$$\epsilon_{\perp k}^T = \frac{C_{11} + (2/3)C}{C_{11} + 2C_{12}} \frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{0.674} \frac{\Delta a}{a}$$

(для (111) GaSb), где  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C$  — коэффициенты жесткости,

$$\epsilon_{\perp k}^T = 0.0947(y-x) - 0.0093(1-y) - 0.0052(x-xy).$$

На рис. 1 представлена такая зависимость ( $I$ ) для фиксированных значений последних двух членов ( $x=0.1, y=0.2$ ), рассматриваемых как поправки. Рядом проведены линии, отвечающие значениям  $y=0.22, x=0.10$  (2) и  $y=0.20, x=0.12$  (3). Штриховая линия — граница области, заполненной экспериментальными точками.

Определение состава твердой фазы  $y$  и  $x$  проводилось электронно-зондовым методом. Видно, что большинство экспериментальных точек соответствует построенной зависимости, однако часть точек в нее не укладывается. При этом большинство таких точек сдвинуто в сторону больших  $(y-x)$ . Даже учитывая погрешности при измерении  $\epsilon_{\perp k}^T$ ,  $y$  и  $x$ , а также неконтролируемые изменения параметра подложки и влияние дислокаций несоответствия, невозможно полностью объяснить наблюдаемые отклонения. Можно предположить, что при росте имеют место частичный распад твердого раствора и образование включений второй фазы. Если объем этих включений существенно меньше размера области, возбуждаемой электронным зондом, а плотность их в матрице твердого раствора достаточно велика, то разность измеряемых величин  $y$  и  $x$  будет отличаться от реального значения  $(y-x)$ , определяющего параметр решетки твердого раствора. При этом включения могут существенно не изменять параметр решетки слоя, внося вклад в измеряемую величину  $(y-x)$ .

Другой интересной особенностью в расположении экспериментальных точек является то, что, если провести огибающую заполненной ими об-

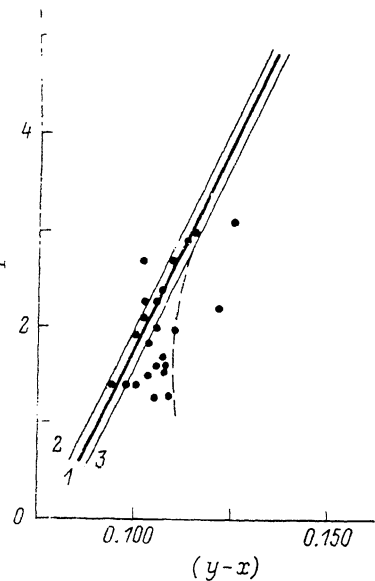
ласти, эта кривая приблизится к теоретической в интервале  $(y-x) \sim 0.11$  и  $\varepsilon_{\perp}^{T_k} \sim (2 \div 3) \cdot 10^{-3}$ . Предположив, что наиболее стабильные условия роста кристалл имеет при соответствии параметров решеток слоя и подложки при температуре эпитаксии, можно сделать вывод, что именно в этой области составов НПР при  $T_s$  близко к нулю. Указанные значения согласуются с выводами авторов [5], получивших оценку для параметра слоя при  $T_s$  по наблюдавшемуся ими эффекту стабилизации состава.

Если нулевому значению НПР при температуре эпитаксии  $T_s$  соответствует  $(\varepsilon_{\perp}^{T_k})_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ , то это означает, что средняя величина разности КТР слоя и подложки, определяющая указанное рассогласование, составляет

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\Delta T} (\varepsilon_{\perp}^{T_k})_0 \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}.$$

В то же время  $\alpha_{\text{InAs}} = 5.19 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_{\text{GaSb}} = 6.7 \cdot 10^{-6}$  и  $\Delta\alpha = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  при комнатной температуре. Большая величина  $\Delta\alpha$  может быть связана с нелинейным характером зависимости  $\alpha_{\text{GaSb}}(T)$  [3], причем в области  $T \sim T_s$  эта зависимость имеет более крутой характер. Это означает, что напряжения, обусловленные разностью КТР, будут значительными уже при  $T \sim T_s$ .

Рис. 1. Зависимости нормальной компоненты деформации  $\varepsilon_{\perp}^{T_k}$  от состава  $(y-x)$ .



Однако области пластичности слоя и подложки  $T \geq 0.8T_{\text{пл}}$  сдвинуты относительно друг друга ( $0.8T_{\text{пл GaSb}} = 788 \text{ K}$ ,  $0.8T_{\text{пл InAs}} = 973 \text{ K}$ ), так что  $T_s$  находится у нижнего края этой области для слоя и в центре ее для подложки. Вследствие этого можно ожидать повышенного уровня пластичности в подложке, нежели в слое.

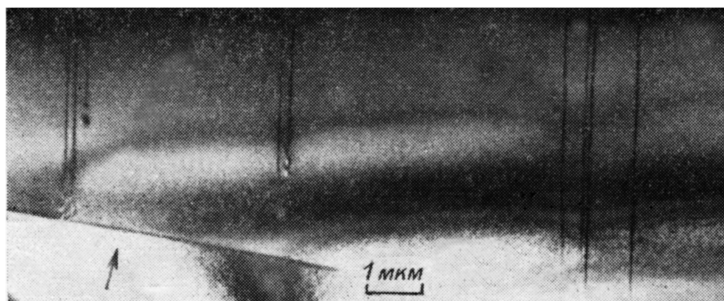


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок дислокаций несоответствия в ГС InGaAsSb/GaSb.

Стрелкой указана гетерограница, ниже которой расположена подложка.

По данным рентгеновской топографии, дислокации несоответствия (ДН) в исследованных образцах наблюдались редко. Оценка критической величины деформации  $f_{\text{кр}}^{T_s}$  зарождения ДН по формуле [6]

$$f_{\text{кр}}^{T_s} = \frac{b}{8\pi(1-\nu)h} \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \right) \left( \ln \frac{2h}{b} - \frac{1}{2} \right)$$

дает при векторе Бюргера  $b = 4 \text{ \AA}$  ( $60^\circ$  ДН), коэффициенте Пуассона  $\nu = 0.352$  значение  $f_{\text{кр}}^{T_s} = 0.34 \cdot 10^{-4}$  для толщины слоя  $h = 3 \text{ мкм}$  и около

$1 \cdot 10^{-4}$  для толщины слоя  $h=1$  мкм. Очевидно, для большинства образцов  $f_{кр}^{T_3} \ll \varepsilon_{\perp}^{T_3}$ , если считать, что КТР мало зависит от состава слоя. Поэтому отсутствие ДН в образцах может быть связано с затрудненностью скольжения дислокаций в слое при  $T_3$ . Действительно, по данным ПЭМ, в тех случаях, когда ДН возникают, они расположены вблизи гетерограницы в слое толщиной до  $1000 \text{ \AA}$  со стороны подложки (рис. 2). ДН  $60^\circ$  с вектором Бюргерса  $\mathbf{b}=a/2 \langle 110 \rangle$ .

В образце (рис. 3) имеет место начальный этап формирования сетки ДН. Деформация при комнатной температуре  $\varepsilon_{\perp}^{T_k}=3.2 \cdot 10^{-3}$ . Анализ рентгенотопографического контраста дислокаций по методу [7] и данные ПЭМ указывают, что экстраплоскость ДН «подходит» к границе раздела со стороны подложки, т. е. параметр слоя в момент их образования превышал параметр подложки, что согласуется со сделанным ранее предположением о  $(\varepsilon_{\perp}^{T_k})_0$ . В области деформаций растяжения слоя напряжения  $\sigma^{\Delta a}$  и  $\sigma^{\Delta z}$  компенсируют друг друга, снижая вероятность образования сетки ДН.

По данным ПЭМ, основными структурными дефектами в слоях  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaSb}$  ( $x \sim 0.1$ ,  $y \sim 0.2$ ) являются включения второй фазы и дефекты упаковки. Последние, как правило, расположены вблизи включений или областей, имеющих на электронно-микроскопических снимках более темный контраст (рис. 4). Эти области могут быть связаны с локальными неоднородностями состава в слое, причем их электронно-микроскопический контраст обусловлен как изменением условий рассеяния электронов в данной области вследствие деформации решетки, так и эффектом поглощения. Размер наблюдаемых неоднородностей менее  $0.1$  мкм. Исходя из анализа зависимости  $\varepsilon_{\perp}^{T_k}(y-x)$ , можно ожидать обогащение этих областей InSb.

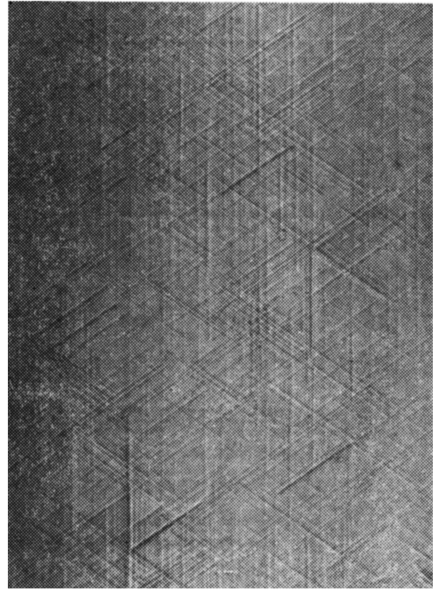


Рис. 3. Рентгеновская топограмма (метод Берга—Барретта—Ньюкирка),  $(444) \text{ Cu } K_{\alpha}$ , ГС  $\text{InGaAsSb/GaSb}$ , содержащей дислокации несоответствия.  $\times 20$ .

Возникновение дефектов упаковки (ДУ) происходит, по-видимому, на стадии охлаждения, когда  $\sigma^{\Delta z} \gg \sigma^{\Delta a}$ . Плотность ДУ минимальна при  $\varepsilon_{\perp}^{T_k} \sim 1.6 \cdot 10^{-3}$  и возрастает от  $N=10^6$  до  $N=5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  при увеличении деформации  $\varepsilon_{\perp}^{T_k}$  от  $2.7 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  (рис. 5). В то же время плотность включений значительна при  $\varepsilon_{\perp}^{T_k} < 2 \cdot 10^{-3}$ . Включения, наблюдаемые в ПЭМ, образуются, по-видимому, в начальный момент роста и связаны с частичным подрастворением подложки. При  $\varepsilon_{\perp}^{T_k} \sim 5 \cdot 10^{-3}$  суммарное НПР при  $T \sim T_3$  достигает такого уровня, что становится энергетически выгодным скольжение частичных дислокаций в слое, плотность ДУ возрастает до  $N=5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  и фактически образуется сетка частичных ДН. Зарождение частичных дислокаций в этом случае может происходить не только вблизи включений и локальных неоднородностей состава, но и за счет генерации дислокаций с поверхности или путем расщепления прорастающих в слой наклонных дислокаций из подложки.

Вопрос о доминирующем типе ДН при гетерозпитаксии неоднократно рассматривался в литературе. В работе [8] была теоретически изучена зависимость преобладающего типа ДН от ориентации подложки и величины НПР. В частности, было показано, что при уровне НПР  $< 7 \cdot 10^{-3}$  для любой ориентации подложки энергетически выгодным является об-



разование полных ДН. Действительно, в работе [2] наблюдалось образование сеток полных ДН в слоях InGaAsSb, близких по составу к GaSb и, следовательно, более пластичных при температуре эпитаксии, чем твердый раствор, рассматриваемый в данной работе. Авторы [2] отмечают, что характерной особенностью изученных ими структур является образование ДУ, однако подробно их не анализируют.

Сопоставление наших данных и результатов работы [2] подтверждает тот факт, что если развитие напряжений происходит при остывании структуры и температура начала дефектообразования ниже области пластичности материала, то релаксация напряжений происходит за счет частичных дислокаций. В этом случае скольжение полных дислокаций

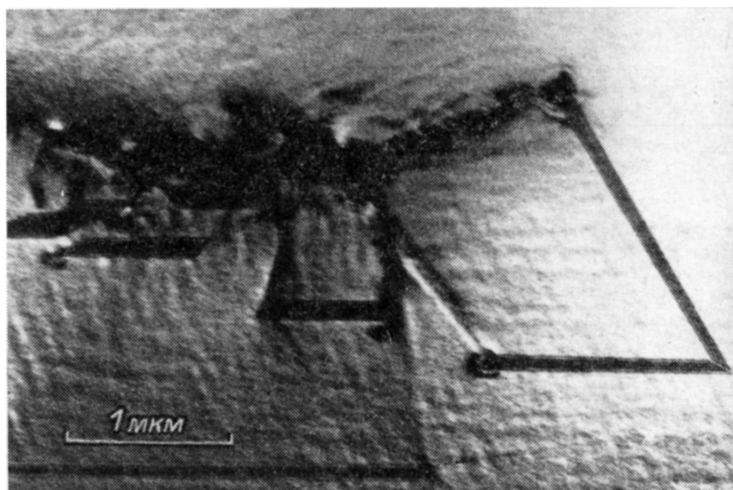


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок области эпитаксиального слоя твердого раствора InGaAsSb ( $\epsilon_{1k}^T = 2.3 \cdot 10^{-3}$ ), содержащей дефекты упаковки, включения второй фазы и микронеоднородности состава.

затруднено. Последнее обусловлено тем, что для полупроводников характерна резкая зависимость скорости движения дислокаций от температуры. Это согласуется с термофлуктуационной природой образования и перемещения двойных перегибов, посредством которых дислокация преодолевает потенциальный рельеф. Кроме того, образование и распространение частичных дислокаций зависит от энергии дефекта упаковки  $\gamma$  и происходит легче в материалах с низкой величиной  $\gamma$ . В нашем случае состав слоя близок к InAs, который характеризуется относительно низкой энергией образования ДУ ( $\gamma = (2.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup>) — вдвое меньше, чем, например, в арсениде галлия. Образование частичных дислокаций в областях кристалла вблизи включений или локальных неоднородностей состава становится более вероятным не только вследствие возникающих в этой области дополнительных напряжений, но и из-за наличия в них примесей, снижающих энергию ДУ.

Возникновение микронеоднородностей состава в эпитаксиальных слоях может быть связано с рядом причин. Такими причинами являются, например, захват компонентов расплава при росте и распад твердого раствора. Последняя причина представляется достаточно вероятной, однако окончательное решение вопроса требует дальнейшего исследования.

Таким образом, в работе показано, что исследованные гетероструктуры In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub>/GaSb ( $x \sim 0.1$ ,  $y \sim 0.2$ ) характеризуются значительным уровнем термических напряжений и большей пластичностью подложки по сравнению с пленкой; релаксация напряжений в них через образование сеток полных ДН затруднена и существенную роль играет

образование частичных дислокаций и ДУ. При этом существует область деформаций  $\epsilon_{\perp k}^T \sim 2 \cdot 10^{-3}$ , характеризующаяся малой плотностью ДУ

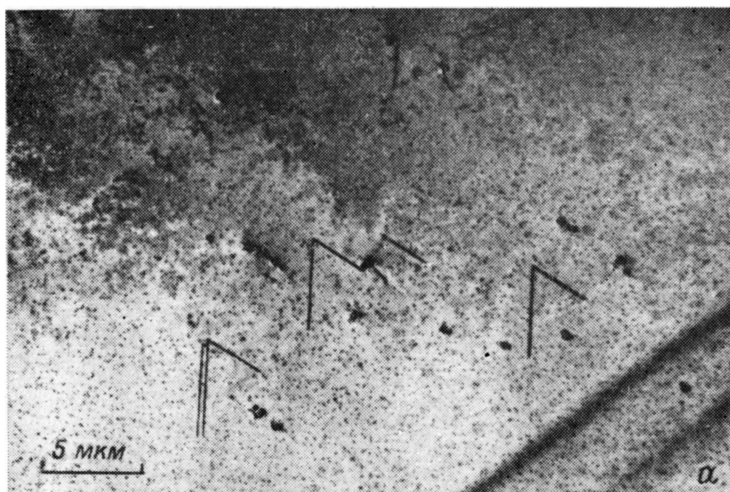


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки слоев InGaAsSb, демонстрирующие увеличение плотности ДУ с ростом деформации.

$$a - \epsilon_{\perp k}^T = 3.1 \cdot 10^{-3}, N_{ДУ} = 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}; \quad б - 5 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}.$$

в слое и отвечающая достаточно хорошим физическим характеристикам ГС, что позволяет надеяться на возможность практического использования таких структур.

#### Список литературы

- [1] Бочкарев А. Э., Долгинов Л. М., Дружинина Л. В., Мильвидский М. Г. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1983. Т. 19. № 1. С. 13.
- [2] Вдовин В. И., Долгинов Д. М., Дружинина Л. В. и др. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 4. С. 799—804.
- [3] Bernstein L. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 122.
- [4] Долгинов Л. М. и др. // Квант. электр. 1976. Т. 3. № 7. С. 1381—1383.
- [5] Баранов А. Н., Качалова И. А., Кузнецов В. В. и др. // Тез. докл. VII Всес. конф. по росту кристаллов. М., 1988. Т. 2. С. 281—282.
- [6] Владимиров В. И. и др. // Поверхность. 1988. № 6. С. 46—51.
- [7] Аргунова Т. С. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1052—1057.
- [8] Гутаковский А. К., Пчеляков О. П., Степин С. И. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 4. С. 806—814.