

06;12

Исследование структурного совершенства, распределения и перераспределения кремния в эпитаксиальных пленках GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках с ориентациями (100), (111)A, (111)B

© Г.Б. Галиев,¹ В.Г. Мокеров,¹ В.В. Сарайкин,¹ Ю.В. Слепнев,¹
Г.И. Шагимуратов,¹ Р.М. Имамов,² Э.М. Пашаев²

¹ Институт радиотехники и электроники РАН,
103907 Москва, Россия

² Институт кристаллографии РАН,
113333 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 21 марта 2000 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии и ВИМС исследованы распределение кремния до и после термического отжига в тонких легированных слоях GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках с ориентациями (100), (111)A, (111)B. С помощью атомно-силового микроскопа исследованы рельефы поверхности выращенных эпитаксиальных пленок вне и внутри кратера ионного травления, возникающего во время измерения методом ВИМС. Выявлены особенности рельефа поверхности внутри кратера для разных ориентаций. Обнаруженные изменения формы профилей легирования объяснены как особенностями развития рельефа поверхности во время ионного травления при измерении методом ВИМС, так и ускоренной диффузией Si по дефектам роста.

Введение

Кремний до настоящего времени остается основным материалом, используемым для легирования эпитаксиальных пленок (ЭП) $A^{III}B^V$, выращиваемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В зависимости от условий роста и ориентации подложки он, как амфотерная примесь, может занимать узлы как в подрешетке галлия (Si_{Ga}), так и в подрешетке мышьяка (Si_{As}). В случае арсенида галлия при ориентации подложки (100) кремний занимает место преимущественно в подрешетке Ga, образуя ЭП n -типа проводимости. На подложках с ориентацией (111)A в зависимости условий роста, т.е. от температуры подложки и соотношения потоков мышьяка и галлия γ ($\gamma = P_{As}/P_{Ga}$, где P_{As} и P_{Ga} — парциальные давления мышьяка и галлия в зоне роста) можно получить как компенсированные ЭП, так n - или p -типа проводимости [1–5]. Однако структурное совершенство эпитаксиальных пленок может быть при этом очень разным [6].

При изготовлении приборов важное значение имеют резкость перехода подложка–эпитаксиальный слой и распределение примесей в ЭП. Если поведение кремния в подрешетке галлия Si_{Ga} для GaAs (100) во время роста и после термического отжига изучено детально [7–13], то для легированных кремнием ЭП GaAs, выращенных на подложках с ориентациями (111)A и (111)B, таких данных в литературе практически нет.

Целью данной работы является исследование структурного совершенства ЭП GaAs, выращенных на подложках с ориентациями (100), (111)A и (111)B, и распределения в них кремния во время роста и после термического отжига.

Экспериментальная часть

Исследуемые структуры выращивались методом МЛЭ на полуизолирующих подложках GaAs с ориентациями (100), (111)A и (111)B при $\gamma = 28$ и температуре роста $T_G = 600^\circ\text{C}$. Значение γ выбиралось из соображений, что при этих γ ЭП на подложках (111)A и (111)B получаются близкими к компенсированным и зеркальной поверхности [3], т.е. атомы Si занимают и узлы As, и узлы Ga в кристаллической решетке GaAs. Чтобы достичь идентичности технологических условий, все три образца растили в одном технологическом процессе. Это осуществлялось с помощью приклеивания трех подложек с разными ориентациями на один молибденовый держатель образца с помощью индия, что позволило обеспечить одинаковые условия роста для всех образцов. После выращивания буферного слоя толщиной $\sim 0.5 \mu\text{m}$ выращивались три легированных кремнием слоя толщиной $\sim 320 \text{ \AA}$, разделенных нелегированными слоями толщиной 640 \AA ; толщина верхнего нелегированного слоя (кап-слой) составляла 1280 \AA . Схематически структура исследуемых образцов приведена на рис. 1. При формировании легированных слоев температура кремниевого источника задавалась такой, чтобы обеспечить в ЭП GaAs (100) концентрацию электронов проводимости $n_e \cong 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Исследование кристаллической структуры ЭП проводилось на автоматизированном рентгеновском спектрометре по двухкристальной бездисперсионной схеме с использованием в качестве кристаллов-монокроматоров высокосовершенных кристаллов Ge в отражающем положении (400) и (111) и $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. Щель после монокроматора имела размеры $0.2 \times 0.5 \text{ mm}$, а перед

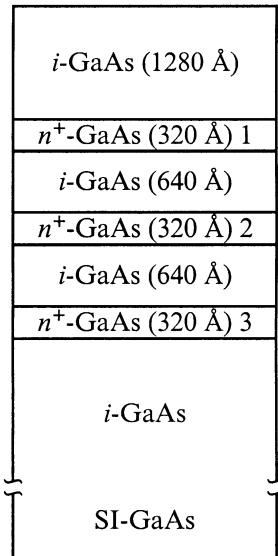


Рис. 1. Схема поперечного сечения исследуемых образцов. 1–3 — легированные кремнием области.

сцинтиляционным детектором — 1×2 mm. Измерения проводились в диапазоне углов $\Theta \sim 1100''$ в шаговом режиме с интервалом $5''$ вне области сильных дифракционных максимумов и $0.5''$ в области пика от подложки GaAs. Время накопления в точке составляло 60 s. Колебания интенсивности падающего излучения за время измерения не превышали 1.5%. Собственный шум детектора не превышал 0.2 pulse/s. Воспроизводимость результатов при повторных измерениях была не хуже 3%.

Профили распределения концентрации кремния по глубине $N_{Si}(x)$ измерялись на вторично-ионном масс-спектрометре IMS-4F фирмы "Самеса". При этом в качестве первичного пучка использовались ионы кислорода O_2^+ с энергией $E_p = 5$ keV. Площадь раstra составляла $250 \times 250 \mu m$, а сбор вторичных ионов кремния осуществлялся с центрального участка раstra размером $60 \times 60 \mu m$ при разрешении по массам 5000. Измерения шероховатости поверхности образца вне и внутри кратера после ионного травления при ВИМС проводились на атомно-силовом микроскопе (АСМ) P7-SPMLS-MDT (микроскоп компании NT-MDT) в режиме темпинг моды. Область сканирования составляла $\sim 10\,000 \times 10\,000$ nm. Последующий отжиг образцов для исследования перераспределения Si проводился в камере роста установки МЛЭ в потоке мышьяка при температуре отжига $T_a = 750^\circ C$ в течение 1 h и при давлении мышьяка $P_{As} \cong 10^{-5}$ Torr.

Результаты измерений и обсуждение

На рис. 2 представлены измеренные кривые дифракционного отражения (КДО) для всех исследуемых образцов до и после отжига при $T_a = 750^\circ C$ в течение 1 h. Как

видно из рис. 2, а, для образца, выращенного на подложке GaAs с ориентацией (100), наблюдается уменьшение полуширины пика (W) кривой КДО после отжига (от $15''$ до отжига до $13''$ после отжига). Кроме того, наблюдается спад "хвостов" КДО после отжига. Это свидетельствует об улучшении кристаллической структуры ЭП после отжига [7].

Несколько иная ситуация наблюдается для случая ЭП, выращенных на подложках GaAs с ориентацией (111)А. Как видно из рис. 2, б КДО в этом случае не претерпевает существенных изменений. Полуширина КДО от отжига составляет $24''$, а после отжига — $28''$.

Сильно отличающаяся ситуация по сравнению с ориентациями (100) и (111)А наблюдается для случая с ориентацией (111)В. Как видно из рис. 2, с, КДО для ЭП на (111)В имеет совершенно другой вид. Наряду с основным пиком со значением $W \approx 33$ по обе стороны от максимума пика наблюдаются широкие "хвосты" большой интенсивности в диапазоне углов от ± 100 до $\pm 300''$. Наличие таких особенностей в КДО может быть связано как с рассеянием рентгеновских лучей на несовершенствах кристаллической решетки, так и с возможным образованием дополнительной когерент-

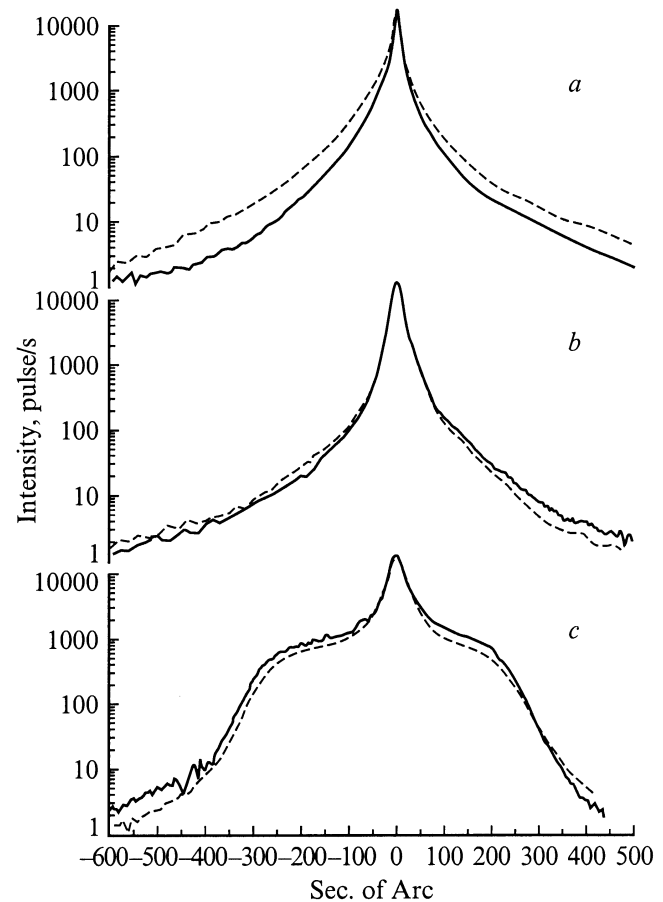


Рис. 2. Кривые дифракционного отражения эпитаксиальных пленок, выращенных на подложках с ориентациями (100), (111)А и (111)В. Сплошная кривая — КДО до отжига, штриховая — КДО после отжига.

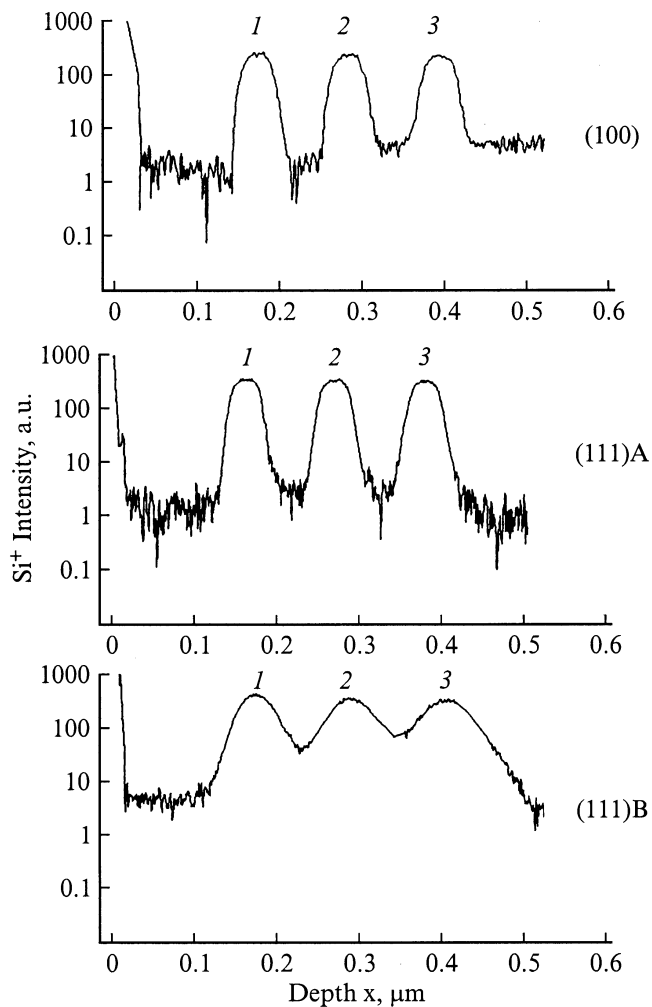


Рис. 3. Профили распределения кремния по глубине $N_{Si}(x)$, измеренные методом ВИМС, для исследуемых образцов, выращенных на подложках с ориентациями (100), (111)А, (111)В до отжига.

ной области. Таким образом данные по исследованию структурного совершенства исследуемых образцов показывают сильные отличия этих свойств от ориентации подложек.

Рассмотрим теперь результаты измерений содержания кремния $N_{Si}(x)$ для рассмотренных выше образцов до (рис. 3) и после (рис. 4) отжига. Цифрами 1–3 обозначены легированные кремнием слои, начиная от поверхности. Видно, что в приповерхностной области наблюдается большое содержание кремния, а для образцов после отжига эта область расширяется и содержание Si в этой области увеличивается. Кроме этого, видоизменения кривых $N_{Si}(x)$ для разных ориентаций разные. До отжига $N_{Si}(1) \geq N_{Si}(2) \geq N_{Si}(3)$ для всех трех образцов, что характерно при измерениях профилей легирования методом ВИМС. Это связано с особенностями метода, в частности с так называемым эффектом перемешивания [12–14]. (Здесь и далее $N_{Si}(1)$, $N_{Si}(2)$, $N_{Si}(3)$ — максимальные значения концентрации кремния

в легированных областях 1–3 соответственно, согласно рис. 1). Для образцов после отжига, как видно из рис. 4, ситуация другая, а именно: $N_{Si}(1) < N_{Si}(2) < N_{Si}(3)$ для ориентаций (100) и (111)А и $N_{Si}(1) > N_{Si}(2) > N_{Si}(3)$ для ориентации (111)В.

В табл. 1 представлены значения полной ширины при половине максимума пиков $N_{Si}(x)$, т.е. величины FWHM (FWHM — full width at half maximum) для исследуемых образцов до и после отжига, $N_{Si}(x)$ которых представлены на рис. 3 и 4. Обозначим значения FWHM соответствующих легированных слоев (согласно рис. 1) до отжига символами $\Delta_{00}(1, 2, 3)$, $\Delta_{0A}(1, 2, 3)$, $\Delta_{0B}(1, 2, 3)$, а после отжига $\Delta_{a0}(1, 2, 3)$, $\Delta_{aA}(1, 2, 3)$, $\Delta_{aB}(1, 2, 3)$ для ориентаций (100), (111)А и (111)В соответственно. По этим данным видно, что для ориентаций (100) и (111)В значения FWHM для пиков 1–3 до отжига соотносятся как $\Delta_{00}(1) < \Delta_{00}(2) < \Delta_{00}(3)$ и $\Delta_{0B}(1) < \Delta_{0B}(2) < \Delta_{0B}(3)$, а для (111)А $\Delta_{0A}(1) \approx \Delta_{0A}(2) \approx \Delta_{0A}(3)$. Следует также отметить, что для ориентации (111)В значения FWHM существенно больше чем для ориентаций (100) и (111)А.

Рассмотрим сначала ситуацию до отжига для ориентаций (100) и (111)В. Уширение профилей легирования

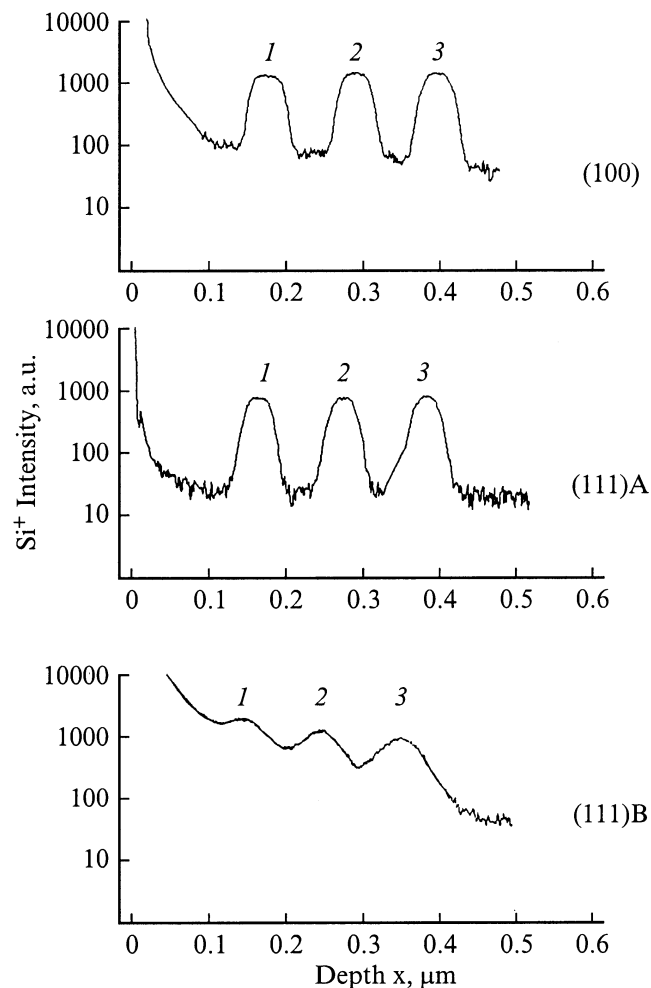


Рис. 4. То же, что на рис. 3, после отжига.

Таблица 1.

Номера слоев	Ориентация								
	(100)			(111)A			(111)B		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Обозначение значений FWHM (до отжига)	$\Delta_{00}(1)$	$\Delta_{00}(2)$	$\Delta_{00}(3)$	$\Delta_{0A}(1)$	$\Delta_{0A}(2)$	$\Delta_{0A}(3)$	$\Delta_{0B}(1)$	$\Delta_{0B}(2)$	$\Delta_{0B}(3)$
Значение FWHM в Å (до отжига)	350	364	376	350	350	350	475	575	650
Обозначение значений FWHM (после отжига) при $T = 750^\circ\text{C}$	$\Delta_{a0}(1)$	$\Delta_{a0}(2)$	$\Delta_{a0}(3)$	$\Delta_{aA}(1)$	$\Delta_{aA}(2)$	$\Delta_{aA}(3)$	$\Delta_{aB}(1)$	$\Delta_{aB}(2)$	$\Delta_{aB}(3)$
Значение FWHM в Å, (после отжига) при $T = 750^\circ\text{C}$	440	440	420	374	385	385	–	–	660

Таблица 2.

	Ориентация					
	(100)		(111)A		(111)B	
	Вне кратера	Внутри кратера	Вне кратера	Внутри кратера	Вне кратера	Внутри кратера
R_{\max}, nm	20	27	23	140	139	160
$R_{\text{mean}}, \text{nm}$	4.9	10.79	7.8	58	79	74
R_a, nm	0.9	3.47	1.7	30	14	17
R_q, nm	1.29	4.3	2.27	36	19	21

слоев 2 и 3 по сравнению со слоем 1, т.е. увеличение Δ , в данном случае можно объяснить особенностями метода ВИМС, т.е. эффектом "перемешивания" и/или развитием рельефа поверхности при ионном травлении. Кроме этого, уширения профилей легирования ниже лежащих от поверхности образца $\Delta(2)$ и $\Delta(3)$ слоев могут быть вызваны диффузией Si во время роста, поскольку слои 2 и 3 находятся при $T = T_G$ дольше, чем слой 1. Такие результаты были получены в [12] для δ -легированных слоев. Однако в нашем случае отжиг выращенных структур при $T_a = 750^\circ\text{C}$ в течение 60 min не привел к значительному уширению профилей. Поэтому изменения Δ в неотожженных образцах для ориентаций (100) и (111)B скорее всего связаны с развитием рельефа поверхности при измерениях $N_{\text{Si}}(x)$ методом ВИМС. В табл. 2 представлены данные по измерениям на АСМ значений R_{\max} , R_{mean} , R_a и R_q (R_{\max} — максимальное отклонение от среднего значения, R_{mean} — среднее значение, R_a — шероховатость поверхности, R_q — среднеквадратичное отклонение). Отметим значительное отличие значений FWHM для ориентаций (100) и (111)B, в частности $\Delta_{00} < \Delta_{0B}$, для всех слоев (табл. 1). Сравнение данных по этим образцам (табл. 1 и 2) позволяет предположить, что отличие в значениях FWHM связано скорее всего и с первоначальной шероховатостью, и с развитием рельефа поверхности при ионном травлении. В частности, если для ориентации (100) значение $R_a \cong 0.9$, то для (111)B

$R_a \cong 14$. Кроме того, как уже отмечалось ранее, данные по КДО для ориентации (111)B (рис. 2) сильно отличаются от данных по ориентациям (100) и (111)B. По-видимому, это связано с тем, что данные условия роста являются неоптимальными для ориентации (111)B. Поскольку КДО характеризуют структурные совершенства ЭП, то можно предположить, что ЭП на подложке с ориентацией (111)B получается сильно дефектной и распределение кремния получается сильно размытым еще до отжига.

В отличие от (100) и (111)B для ориентации (111)A значения FWHM до отжига практически не меняются (табл. 1), хотя изменения в R_{\max} , R_a , R_q внутри кратера существенно больше по сравнению с данными для ориентации (100). Этот результат можно объяснить разным развитием рельефа поверхностей для различных ориентаций при ионном травлении во время исследований методом ВИМС. На рис. 5 и 6 представлены поверхности, полученные методом атомно-силовой микроскопии, вне (рис. 5) и внутри (рис. 6) кратера ионного травления для образцов с ориентациями (100) и (111)A. Поскольку изображение поверхностей вне

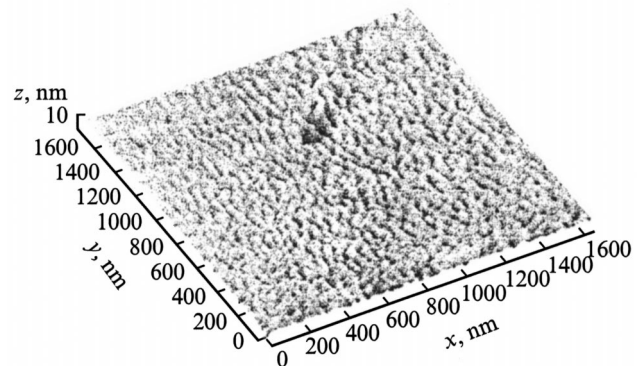


Рис. 5. Исходная поверхность эпитаксиального слоя, полученная атомно-силовым микроскопом. Образец выращен на подложке с ориентацией (100).

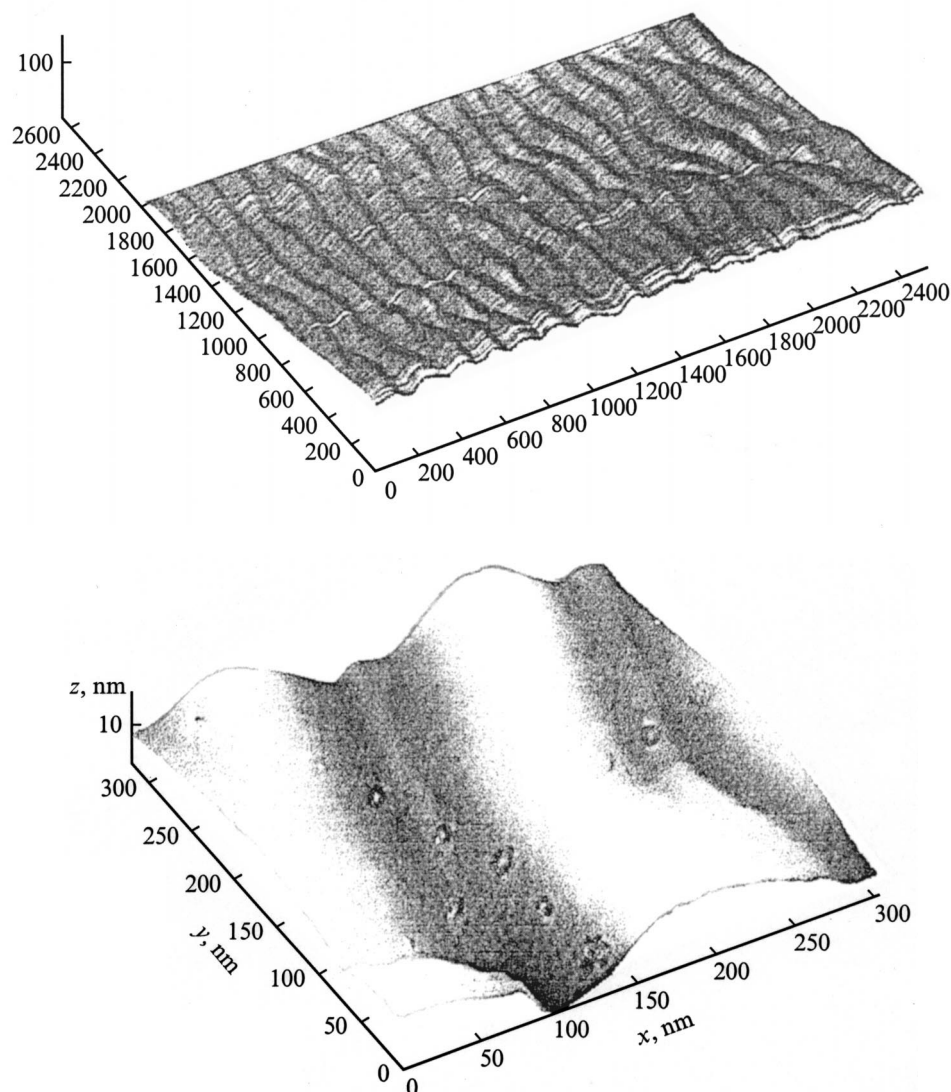


Рис. 6. Поверхность внутри кратера ионного травления, полученная атомно-силовым микроскопом. Образец выращен на подложке с ориентацией (111)А. Внизу — укрупненный фрагмент поверхности ионного травления.

кратера для всех трех исследуемых образцов друг от друга радикально не отличаются, здесь представлено изображение только для одного образца. Как видно из рис. 6, рельеф поверхности для ориентации (111)А после ионного травления представляет собой периодическую структуру чередующихся гребней и впадин с высотой $\sim 120 \text{ \AA}$. Заметим, что для ориентаций (100) и (111)В такого рельефа поверхности после ионного травления не наблюдается.

Аналогичный рельеф поверхности GaAs в кратере ионного травления во время измерений методом ВИМС, как в нашем случае для ориентации (111)А, наблюдали авторы в [15], которые такие неоднородности назвали "ripples". В [15] подробно исследованы условия возникновения, параметры неоднородностей типа "ripples" и их изменения в зависимости от изменения энергии и угла падения первичного ионного пучка (O_2^+).

В нашем случае неоднородности типа "ripples", как в [15], в кратере ионного травления появляются только в случае образца с ориентацией (111)А. Поскольку в наших измерениях методом ВИМС угол падения и энергия первичного пучка оставались при всех измерениях одинаковыми, то возникновение "ripples", вероятно, связано с особенностями взаимодействия первичного ионного пучка с поверхностью GaAs с ориентацией (111)А. По-видимому, выход ионов Si при анализе методом ВИМС в данном случае получается усредненным по толщине (амплитуде) "ripples" ($\sim 120 \text{ \AA}$ в нашем случае), а это в свою очередь и вызывает слабую зависимость уширения профилей в зависимости от глубины.

Рассмотрим данные для исследуемых образцов после отжига. Как видно из рис. 4, наряду с изменением вида кривых $N_{Si}(x)$, после отжига происходят изменения в величинах FWHM. В частности, для ориентации (100)

максимальные изменения значений FWHM для легированных кремнием областей 1–3 до и после отжига составляют $\Delta_{a0}(1) - \Delta_{00}(1) \cong 90 \text{ \AA}$. А для ориентации (111)А эти изменения незначительны и составляют $\Delta_{aA}(3) - \Delta_{0A}(3) \cong 30 \text{ \AA}$. Увеличение FWHM для ориентации (100) можно объяснить диффузией Si во время отжига, а зафиксированное незначительное увеличение значения FWHM для ориентации (111)А можно объяснить как диффузией, так и, как уже отмечалось выше, возникновением неоднородностей типа "ripples" во время ионного травления при измерении методом ВИМС, а также и особенностями выхода вторичных ионов из такой поверхности. Для образца с ориентацией (111)В изменения в значениях FWHM после отжига определить не удастся (кроме пика 3) из-за сильного видоизменения кривых $N_{Si}(x)$. Как видно из рис. 4, перераспределение Si в данном случае значительно. По-видимому, в этом случае идет ускоренная диффузия Si по дефектам. А поскольку данные и по АСМ, и по рентгенодифракционным измерениям показывают наибольшую дефектность ЭП на (111)В, то профили распределения Si в этом случае получаются сильно размытыми.

В заключение рассмотрим изменение вида $N_{Si}(x)$ в приповерхностной области. Наличие первоначального содержания кремния в тонкой приповерхностной области для легированных кремнием глубинных эпитаксиальных слоев GaAs наблюдались во многих работах [8,11,12]. Эта область некоторыми авторами не рассматривается, а, согласно [11], наличие большого содержания Si в начальной нелегированной области не представляет реально высокую концентрацию кремния в узлах решетки GaAs и больше похожа на вкрапления Si в местах дефекта роста, что авторы наблюдали в микроскоп. В нашем случае это тоже хорошо проявляется во время анализа методом ВИМС в режиме ионного изображения, когда эти вкрапления Si видны в виде светящихся точек в области анализа. Сильный уход кремния к поверхности после отжига для образца, выращенного на подложке с ориентацией (111)В, можно объяснить ускоренной диффузией Si по дефектам роста, поскольку эта поверхность при данных условиях роста получается наиболее дефектной.

Заключение

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Структурное совершенство и шероховатость поверхности эпитаксиальных пленок, выращенных на подложках с ориентациями (100), (111)А и (111)В при одинаковом значении γ , различно. В частности, при $\gamma = 28$ структурное совершенство и состояние поверхности наилучшее для ориентации (100) и наихудшее для (111)В ($W_{(100)} < W_{(111)B}$, R_a для (100) $\ll R_a$ для (111)В).

2. При исследовании поверхностей методом АСМ обнаружено, что при ионном травлении во время измерений методом ВИМС рельеф поверхности GaAs с

ориентацией (111)А в отличие от (100) и (111)В развивается в виде неоднородностей типа "ripples". Показано, что такая особенность развития рельефа может ухудшить разрешение по глубине метода ВИМС, особенно при измерениях профилей распределения примеси в тонких и сверхтонких слоях.

3. Выявленное увеличение содержания кремния в приповерхностной области в образцах после отжига, на наш взгляд, связано с ускоренной диффузией Si по дефектам.

Авторы выражают благодарность В.К. Неволину за помощь в проведении измерений на АСМ и полезное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технологий РФ (подпрограмма "Физика твердотельных наноструктур", проекты № 98-3009 и 99-2044).

Список литературы

- [1] Wang W.I., Mendez E.E., Kuan T.S., Esaki L. // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 47. P. 826.
- [2] Piazza F., Pavesi L., Henin M., Johnston D. // Semicond. Sci Technol. 1992. N 7. P. 1504.
- [3] Мокеров В.Г., Галиев Г.Б., Слепнев Ю.В., Хабаров Ю.В. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 1320.
- [4] Okano Y., Seto H., Katahama H. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1989. Vol. 28. N 2. P. L151.
- [5] Kadoya Y., Sato A., Kano H. // J. Cryst. Growth. 1991. Vol. 111. P. 280.
- [6] Галиев Г.Б., Мокеров В.Г., Слепнев Ю.В. и др. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 68.
- [7] Галиев Г.Б., Иمامов Р.М., Медведев Б.К. и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 10. С. 1168.
- [8] Jansen Ph., Meuris M., Van Rossum M., Borgs G. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. P. 3766.
- [9] Schubert E.F., Stark J.B., Chiu T.H., Tell B. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. P. 293.
- [10] Lee K.H., Stevenson D.A., Deal M.D. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. P. 4008.
- [11] Paves L., Ky N.H., Ganiere J.D. et al. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. P. 2225.
- [12] Beall R.B., Clegg J.B., Harris J.J. // Semicond. Sci. Technol. 1988. Vol. 3. P. 612.
- [13] Lanzillotto A.-M., Santos M., Shayegan M. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 55. P. 1445.
- [14] Greiner Mark E., Gibbons J.F. // Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 44. P. 750.
- [15] Ishitani A., Karen A., Nakagawa Y. et al. // Proc. SIMS VIII. Amsterdam: International Congress Centre RAI, 1991. P. 315.