

Особенности формирования эпитаксиальных пленок на пористых подложках $A^{III}B^V$

© А.А. Ситникова, А.В. Бобыль, С.Г. Конников, В.П. Улин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 сентября 2004 г. Принята к печати 29 сентября 2004 г.)

Получены пористые подложки GaAs(100) и (111) с наноструктурированным (~ 10 нм) рельефом поверхности, под который на глубине $\sim (50-100)$ нм поры, ветвящиеся вдоль $\langle 111 \rangle$, образуют густую сеть с объемной плотностью $\sim 60\%$. Проведено исследование поверхности подложки и структуры выращенных на них слоев GaSb. Обнаружено уменьшение на 22% несоответствия параметров решеток на границе GaSb/GaAs(пористый) по сравнению с GaSb/GaAs(монокристалл). Развита представления о химических механизмах порообразования в кристаллах $A^{III}B^V$ и установлена связь структуры пористых слоев с составами электролитов и условиями анодирования. Показано, что зависимость скорости роста слоя от величины упругой деформации решетки может служить фактором ускоренного зарастания пор и перехода к планарному росту.

Использование пористых подложек в гомо- и гетероэпитаксиальной технологии позволяет существенно снизить внутренние механические напряжения в выращиваемых слоях [1]. Для небольших рассогласований параметров решеток ($f_m = \Delta a/a < 2\%$) в ряде случаев удается практически полностью локализовать в объеме пористого материала деформации несоответствия, возникающие в гетероструктуре [2]. В этой связи большой интерес представляет изучение возможностей использования пористых подложек из кремния и соединений $A^{III}B^V$ для эпитаксиального выращивания гетероструктур приборного качества в условиях значительных их размерных несоответствий с решетками наращиваемых материалов. Оценка диапазона таких возможностей требует учета особенностей структуры поверхности и объема пористых подложек при анализе ростовых процессов, условий и характера дефектообразования в эпитаксиальных слоях.

Простейшей количественной моделью расчета распределения деформации в структуре Γ эпитаксиальная пленка на пористой подложке является полоска пленки конечной ширины $2l$. Аналитический расчет показывает, что напряжение заметно релаксирует, когда отношение ширины полоски к ее высоте h мало, $2l/h < 3$ [1,3]. Более того, из теории следует, что пленка с достаточно малыми размерами в обоих горизонтальных направлениях ($l < l_{\min}$) может вырасти неограниченно большой толщины вообще без появления в ней дислокаций. Важно, что подложка берет на себя значительную часть деформации на начальной стадии роста пленки. Это подтверждается сравнительным расчетом для сплошных и пористых подложек, проведенным в работе [4].

В настоящей работе проведен анализ влияния пористой подложки на структуру интерфейса, величину деформаций, характер и плотность протяженных кристаллических дефектов в области сильно рассогласованной эпитаксиальной гетерограницы ($f_m > 7\%$). Исследование проведено методом просвечивающей электронной

микроскопии (ПЭМ). Исследуемые структуры представляли собой эпитаксиальные слои GaSb, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии (газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений) на пористых и монокристаллических подложках GaAs. При анализе динамики зарастания пор и перехода к планарному росту учитывалась деформационная зависимость латеральной скорости роста слоя на боковых гранях пора-пленка. Используемые в работе пористые подложки были получены анодным травлением химически полированных пластин GaAs ориентации (100), а также ориентаций (111)A и (111)B, n -типа проводимости в водных растворах HF и аналогичных по концентрациям HF (2–3 М) растворах с добавлением иодидов [2,5].

Параллельно были проведены исследования анодного поведения различных соединений $A^{III}B^V$ в водных и неводных галогенидных электролитах и электролитах с оксианионами. Изучена микроструктура пористых слоев, возникающих при аналогичных условиях на поверхностях кристаллов, ориентированных различным образом. Кроме того, были теоретически исследованы изменения химического состояния (состава и плотности адсорбционных покрытий) и электрофизического состояния (пространственного распределения потенциала) области межфазной границы полупроводник-электролит, происходящие по мере увеличения анодного смещения. Совокупный анализ результатов проведенных исследований позволил предложить новую модель процесса анодного порообразования в полупроводниках. Основным механизмом этого процесса являются реакции нуклеофильного замещения между координационно-насыщенными атомами в приповерхностном слое кристалла и анионами, химически адсорбированными поверхностью. На рис. 1 показано протекание повторяющихся циклов таких реакций с нуклеофильной атакой на антисвязывающие (sp^3)* орбитали решетки кристалла со стороны анионов, адсорбированных на внешнем слое атомов. Транспорт нуклеофильных частиц (анионов) из раствора

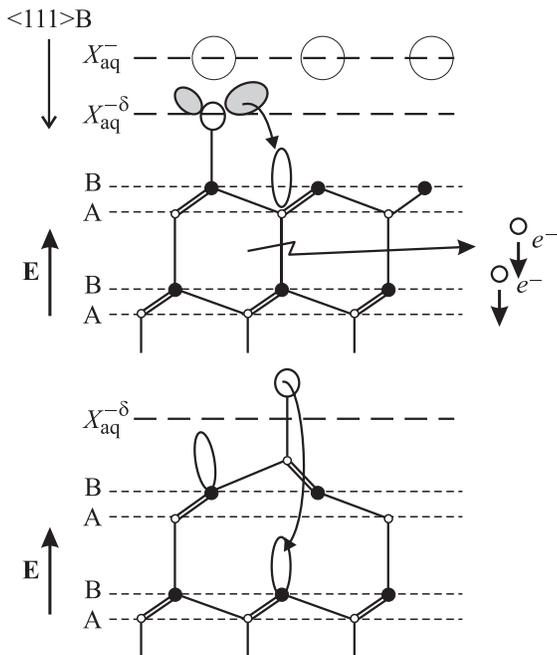


Рис. 1. Схема повторяющихся циклов реакции нуклеофильной атаки, приводящих к образованию пространственной структуры пористого слоя.

к вновь образуемой поверхности кристалла происходит через слой отделяющихся продуктов взаимодействия, выполняющих роль твердого электролита. Роль электрического поля E в инициации гетерогенных реакций нуклеофильного замещения сводится к сближению энергетических уровней электронов на заполненных несвязывающих орбиталях адсорбированных анионов и на вакантных орбиталях атомов в решетке полупроводникового кристалла. В силу непрерывности сети химических связей на кристаллических поверхностях вероятность протекания на них реакций нуклеофильного замещения как совокупности отдельных, независимых элементарных актов оказывается ниже вероятности протекания тех же реакций по кооперативному механизму синхронной активации в пределах достаточно больших участков сплошного адсорбционного слоя с замкнутым, компактным контуром. Именно этим объясняются флуктуационный характер распределения первичных областей травления на однородных поверхностях кристаллов (входные отверстия пор) и связь их размера с величиной анодного смещения. Незатронутая на начальной стадии электрохимического процесса часть поверхности оказывается электрически шунтирована токовыми каналами пор и не участвует в дальнейшем взаимодействии с раствором. Участие антисвязывающих (sp^3)* орбиталей атомной решетки $A^{III}B^V$ в формировании переходных комплексов объясняет наблюдаемую анизотропию распространения пор в объеме кристалла по направлениям $\langle 111 \rangle$. На рис. 2 представлено изображение поперечного по плоскости (110) сечения пористой подложки GaAs. Хорошо

видно, что каналы, по которым фронт реакции порообразования распространяется в объеме кристалла, направлены вдоль $\langle 111 \rangle$. Движущиеся по этим направлениям поры имеют треугольное сечение и ограничены поверхностями, близкими к (211). На вставке приведена соответствующая этому снимку микродифракционная картина, на которой присутствуют только точечные рефлексы. Это свидетельствует о монокристалличности образца, об отсутствии в нем поликристаллических или мозаичных включений. В полярных кристаллах со структурой сфалерита существует два набора из четырех эквивалентных направлений — $\langle 111 \rangle_A$ и $\langle 111 \rangle_B$. Пористые слои с выраженной анизотропной структурой формируются порами, распространяющимися только по направлениям одного из этих типов в соответствии с направлением наименьшей энергии активации нуклеофильной атаки. Использование эффекта селективной адсорбции различных анионов атомами A^{III} и B^V поверхности позволило в случае GaAs произвольно изменять полярность пор $\langle 111 \rangle$, распространяющихся в кристалле, изменяя состав электролита. Выбирая состав электролита и условия поляризации, можно влиять также на размер и плотность входных отверстий пор, менять интенсивность их ветвлений под поверхностью кристалла. Изменяя анионный состав раствора или повышая напряжение на ячейке, можно добиться перехода от анизотропного вдоль $\langle 111 \rangle$ распространения пор к развитию их вдоль линий электрического поля без выраженной связи с кристаллографическими направлениями (InP в хлоридных и бромидных водных растворах, GaP во фторидных электролитах). Этот эффект, скорее всего, вызывается сближением вероятностей ветвления пор по полярным направлениям $\langle 111 \rangle$, приводящим к суперпозиции их движений по направлениям A и B. Исключением являются сложные по геометрии структуры пористых слоев, возникающие при анодировании слабо легированных кристаллов GaP во фторидных электролитах при напряжениях > 25 В. В рамках предложенной модели этот эффект объясняется изменением электронной структуры переходных комплексов в реакциях нуклеофильного замещения, приобретающих конфигурацию d^2sp^3 .



Рис. 2. Изображение в просвечивающем электронном микроскопе сечения пористого слоя GaAs (110) с порами вдоль направления [111]. На вставке — картина электронной микродифракции, указаны индексы дифракционных рефлексов.

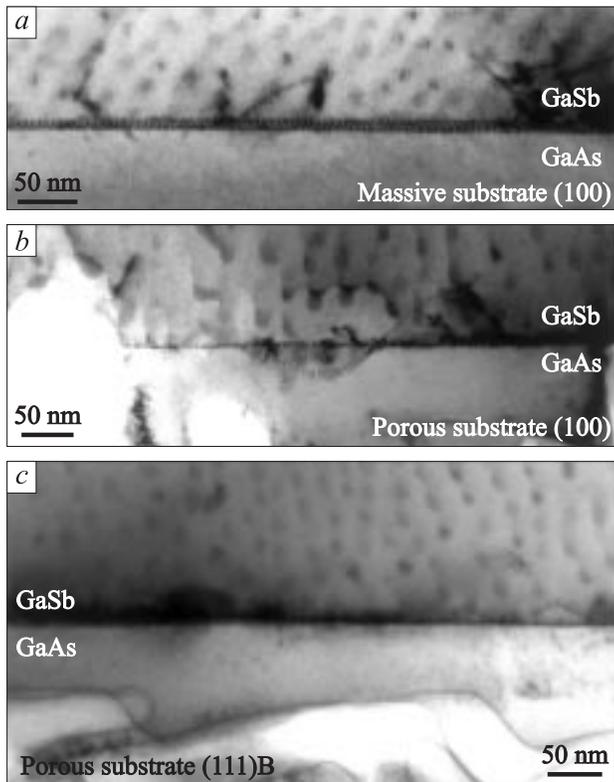


Рис. 3. ПЭМ-изображения сечения (110) эпитаксиальных структур GaSb/GaAs (100), выращенных на разных подложках: *a* — монолитная подложка (100); *b* — пористая подложка (100) с крупными, ~ 150 нм, входными отверстиями слабоветвящихся пор плотностью $\sim 10^9$ см $^{-2}$; *c* — пористая подложка типа (111)В с регулярным нанорельефом поверхности и низкой плотностью ($\sim 10^7$ см $^{-2}$) малых (~ 60 – 80 нм) входных отверстий пор, интенсивно ветвящихся под поверхностью кристалла по [111]А.

Возможность создания определенного архитектурного рисунка пор открывает перспективы использования пористого материала в качестве „мягких“ подложек при эпитаксиальном выращивании гетероструктур различными методами [6–8]. В качестве примера на рис. 3 приводятся сравнительные данные, полученные методом ПЭМ о структуре эпитаксиальных слоев GaSb/GaAs с толщинами 1.5–2 мкм, выращенных в одинаковых условиях на: монолитных подложках (100); пористых подложках (100) с крупными (~ 150 нм) плотно расположенными (10^9 см $^{-2}$) входными отверстиями слабоветвящихся пор; пористых подложках (111)В с регулярным микрорельефом поверхности и низкой плотностью (10^7 – 10^8 см $^{-2}$) мелких (60–80 нм) входных отверстий пор, интенсивно ветвящихся под поверхностью кристалла по направлениям $\langle 111 \rangle$ А. Измеренное по картинам микродифракции в области гетерограницы несоответствие параметров решетки пленка/подложка составляет: 7.4, 7.0, 5.8%. Таким образом, в случае роста на пористой подложке наблюдается уменьшение несоответствия

параметров решетки пленка/подложка на 22% по сравнению с величиной рассогласования решеток в случае роста на монолитной подложке. Такой результат может свидетельствовать о появлении распределенных упругих деформаций в достаточно широкой области пористого материала подложки, примыкающей к гетерогранице. При этом главным технологическим достижением является существенное уменьшение концентрации протяженных дефектов в эпитаксиальной пленке, выращенной на подложке с высокой плотностью сравнительно мелких пор, образующих регулярную объемную сетку с ветвлением вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ А. Очевидное преимущество последнего типа подложек инициировало более тщательное рассмотрение механизмов упругого сопряжения поверхности модифицированных подложек и нарастающего слоя. Аксонометрическое изображение поверхности пористого GaAs (рис. 4), полученное методом атомно-силовой микроскопии, выявляет сложный рельеф, с перепадом высот ~ 10 нм, состоящий из смыкающихся однородных холмиков с размерами ~ 100 нм

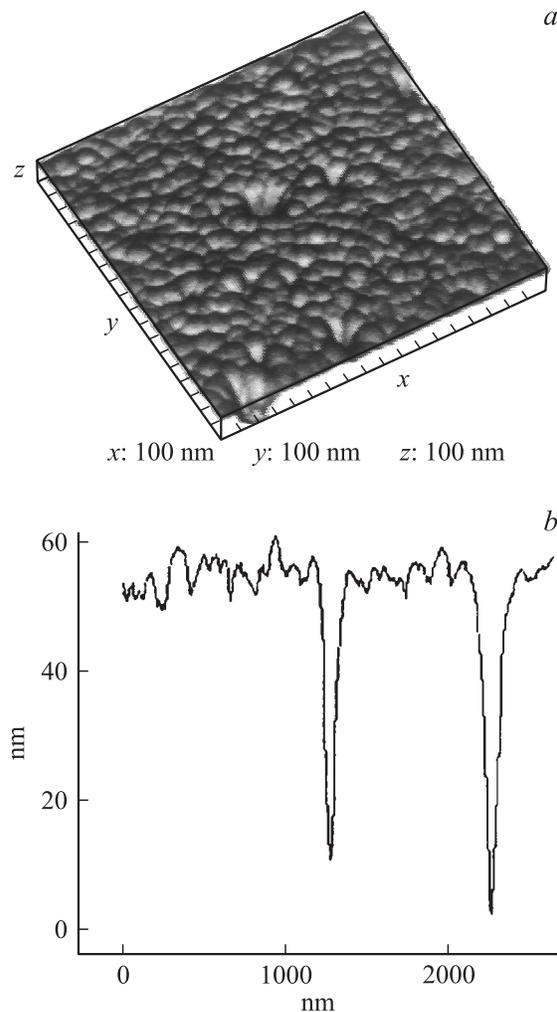


Рис. 4. Аксонометрическое изображение поверхности пористой подложки GaAs (100) (*a*) и глубина рельефа поверхности (*b*), полученные на атомно-силовом микроскопе.

в тангенциальных направлениях. Кроме того, на изображении присутствуют отдельные глубокие кратеры диаметром 60–80 нм, которые являются областями устойчивого развития химического взаимодействия (входами пор). Зарастание такого рельефа эпитаксиальной пленкой можно разделить на два независимых процесса: а) смыкание кристаллических плоскостей над отверстием и б) образование сплошного малодефектного слоя на поверхности с нанорельефом.

Из представленных результатов очевидно, что рост сплошной пленки становится возможным, если в начале эпитаксии имеет место латеральное зарастание как мелкого рельефа, так и глубоких входных отверстий пор. Имеется тривиальный механизм, обусловленный поступлением ростовых компонентов решетки с фронтальной плоскости на формирующиеся вокруг входов боковые грани пор. В качестве модели, описывающей процесс роста, может быть использована модель двухкомпонентной диффузии из источника по плоскости, сопровождаемой образованием неподвижных комплексов [9].

Далее рассмотрим деформационную зависимость параметров нормального роста при поступлении атомов из газовой среды или расплава. В работе [10] было получено выражение для скорости роста V на кристаллической поверхности, имеющей изломы с расстояниями λ между ними,

$$V \approx \frac{\Delta T}{A} \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 a \nu \frac{\Delta H}{kT_{ml}} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT_{ml}}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где ΔT — переохлаждение на фронте кристаллизации, E — потенциальный барьер на фазовой границе, ΔH — теплота фазового перехода, a — постоянная решетки, ν — частота колебаний атомов ($\nu \approx 10^{13} \text{ см}^{-1}$). Поскольку $\Delta H \gg E$, теплота фазового перехода в простейшем случае может считаться линейно зависящей от деформации ε : $\Delta H = \Delta H_0 + A\varepsilon$, где $\varepsilon = \Delta a/a$, величина A может иметь величину от единиц до десятков эВ [11]. Величина $\Delta H/kT$ принимает значение от 3 до 20 в зависимости от характера осаждаемого материала, фазовой принадлежности и химического состава ростовой среды и параметров эпитаксии. Поскольку при росте происходит искривление фронта кристаллизации, величина λ будет зависеть от угла φ между поверхностью и плотно упакованными плоскостями решетки. Для малых φ

$$\lambda = [1 - 1/2(\lambda_0/a)^2 \varphi^2] \lambda_0, \quad (2)$$

где λ_0 — расстояние между изломами при $\varphi = 0$, возникающими в результате тепловых флуктуаций, $\lambda_0 = a[\exp(\omega/kT) + 2]/2$, ω — энергия образования излома. Для больших φ

$$\lambda = \alpha(\sin \varphi)^{-1}. \quad (3)$$

Относительно величины ω заметим, что при $\omega/kT < 0.7$ поверхность представляет собой случайное скопление агрегатов. С другой стороны, при больших значениях

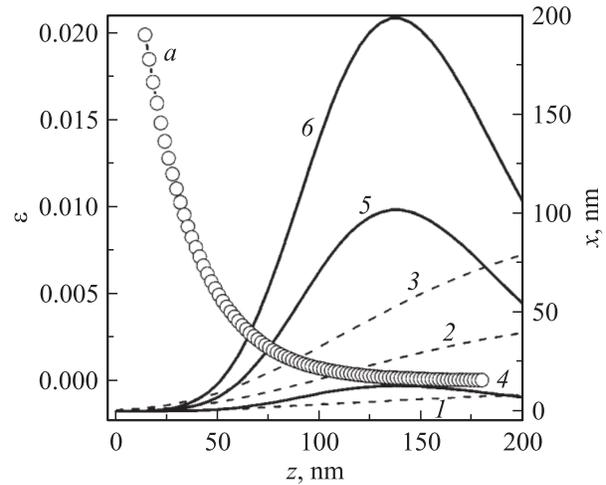


Рис. 5. Распределения деформации ε на боковой стороне полоски (а) и положение фронта латерального роста через 2 (1), 10 (2) и 30 с (3) для $a/\lambda = 30$, через 2 (4), 4 (5) и 5 с (6) с учетом зависимости λ от φ .

этого отношения, когда длина пробега адатомов становится меньше λ , имеет место островковый механизм роста, для которого уже неприменимо выражение (1).

Для описания распределения деформации в полоске шириной $2l$ используем выражение, полученное в двумерной модели,

$$\varepsilon = f_m \exp\left(-\frac{\pi \gamma^{1/2} z}{2l}\right) \cos(\pi x/2l), \quad (4)$$

где z и x — расстояния от гетерограницы и в плоскости от центра полоски соответственно, $\gamma = C_{11}/C_{44} \approx 2$, f_m — параметр несоответствия, $f_m = (a_f - a_{sub})/a_{sub}$, a_f , a_{sub} — параметры решетки пленки и подложки. Последний множитель в (4) обусловлен краевым условием — отсутствием деформации непосредственно на боковых гранях. Однако, поскольку при температуре роста это условие нарушается значительными тепловыми флуктуациями и большой плотностью изломов, этот множитель не обращается в 0 при $x = l$. На рис. 5 показаны результаты расчетов распределения деформации на боковой стороне полоски и положение фронта латерального роста. Значение последнего множителя в (4) было принято равным 0.2, что соответствует его усредненному значению на 0.1l слоя от боковой стороны. Были использованы следующие значения других параметров: $\Delta T/T = 1/30$, $a = 0.6 \text{ нм}$, $\Delta H/kT_{ml} = 20$, $A = 25 \text{ эВ}$, $f_m = 0.1$, $2l = 300 \text{ нм}$. При $\varepsilon = 0$ из (1) можно получить скорость роста: $V = 5 \text{ нм/с}$. Из рис. 5 видно, что положение фронта латерального роста (кривая б) хорошо количественно описывает профиль купола поры, показанной на рис. 3, в случае роста на пористых подложках (111)В. Необходимо заметить, что приведенный анализ является, на наш взгляд, ключевым в рассмотрении механизма роста на пористой подложке,

однако его следует рассматривать только как первый этап. Последующие этапы должны включать:

а) анализ локальных неоднородностей поля упругих напряжений в тонких эпитаксиальных слоях, кристаллизующихся на поверхности с вицинальными холмиками субмикрометровых размеров;

б) оценку влияния модуляции механических напряжений на формирование и структуру сетки дислокаций несоответствия на гетерогранице;

в) анализ упругих напряжений в системе «слабонарушенный, приповерхностный слой толщиной ~ 50 нм, покрывающий губчатый объем пористой подложки (с пористостью $\sim 60\%$)» — «эпитаксиальный слой толщиной, равной или больше критической».

Таким образом, использование пористых подложек приводит к значительному уменьшению плотности протяженных дефектов на гетерогранице. Оптимальными являются пористые подложки с однородной наноструктурированной поверхностью и низкой плотностью входных отверстий пор (10^7 см $^{-2}$) в сочетании с высокой плотностью сетки мелких пор (20–60 нм), формирующейся на глубине $\sim (50\text{--}100)$ нм за счет интенсивного ветвления вдоль $\langle 111 \rangle$ А. Для объяснения процесса зарастания пор и перехода к плоскостному росту необходимо учитывать деформационную зависимость латеральной скорости роста слоя на боковых гранях пора–пленка. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что управление параметрами структуры пористых кристаллов открывает хорошие перспективы в использовании пористых подложек при гетероэпитаксиальном выращивании слоев различными методами (молекулярно-пучковой эпитаксии, МОС-гидридной эпитаксии и т.д.) при наличии значительных рассогласований параметров решеток.

Список литературы

- [1] S. Luryi, E. Suhir. Appl. Phys. Lett., **49**, 140 (1986).
- [2] В.В. Мамутин, В.П. Улин, В.В. Третьяков, С.В. Иванов, С.Г. Конников, П.С. Копьев. Письма ЖТФ, **25**(1), 3 (1999) [V.V. Mamutin, V.P. Ulin, V.V. Tret'jakov, S.V. Ivanov, S.G. Konnikov, P.S. Kopev. Techn. Phys. Lett., **25**(1), 1 (1999)].
- [3] A. Atkinson, S.C. Jain, A.H. Harker. J. Appl. Phys., **77**, 1907 (1995).
- [4] A. Fischer, H. Richter. J. Appl. Phys., **75**, 657 (1994).
- [5] И.Н. Арсентьев, М.В. Байдакова, А.В. Бобыль, Л.С. Вавилова, С.Г. Конников, В.П. Улин, Н.С. Болговец, Р.В. Конакова, В.В. Миленин, Д.И. Войчиховский. Письма ЖТФ, **28**(17), 57 (2002). [I.N. Arsent'ev, M.V. Bajdakova, A.V. Bobyl', L.S. Vavilova, S.G. Konnikov, V.P. Ulin, N.S. Boltovez, R.V. Konakova, V.V. Milenin, D.I. Voitsikhovskii. Techn. Phys. Lett., **28**(9), 735 (2002)].
- [6] S. Guha, A. Madhukar, Li Chen. Appl. Phys. Lett., **56**, 2304 (1990).
- [7] M. Mynbaeva, S.E. Sadow, G. Melnychuk, I. Nikitina, M. Scheglov, A. Sitnikova, N. Kurnetsov, K. Mymbaev, V. Dmitriev. Appl. Phys. Lett., **78**, 117 (2001).
- [8] S. Jin, H. Bender, L. Stalmans, R. Bilyalov, J. Poortmans, R. Loo, M. Caymax. J. Cryst. Growth, **212**, 119 (2000).
- [9] С.В. Булярский, В.И. Фистуль. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках (М., Наука, 1997) гл. 6, с. 254.
- [10] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. Современная кристаллография (М., Наука, 1980) т. 3, гл. 1, с. 85.
- [11] A.V. Bobyl, M.E. Gaevskii, S.F. Karmanenko, R.N. Kutt, R.A. Suris, I.A. Khrebtov, A.D. Tkachenko, A.I. Morosov. J. Appl. Phys., **82**, 1274 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Specifics of the epitaxial film formation on porous III–V substrates

A.A. Sitnikova, A.V. Bobyl, S.G. Konnikov, V.P. Ulin

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Porous GaAs (100) and (111) substrates with a ~ 10 nm characteristic relief of the surface have been fabricated. The porous structure with the volume fraction of about 60% is found to extend by hundreds of nanometers into the substrate. The morphology of GaSb layers grown upon the porous GaAs substrates has been investigated. We have observed a 22% decrease of the lattice mismatch at the GaSb/GaAs boundary as compared to ordinary bulk materials. Chemical aspects of the porous net formation in III–V materials under different electrolyte compositions and anodisation conditions have been discussed. The elastic strain may serve as a factor of accelerated pore healing and subsequent transition to a planar growth mode.