

# Дефекты структуры полупроводниковых сверхрешеток, выращиваемых на основе твердых растворов соединений $A^{III}B^{VI}$

© Г.Ф. Кузнецов<sup>¶</sup>

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,  
141190 Фрязино, Россия

(Получена 20 декабря 2006 г. Принята к печати 17 марта 2007 г.)

Методами рентгенодифрактометрии, дифракционных псевдокривых качания и частично рентгеновским топографическим методом изучены особенности дефектов кристаллических решеток многослойных приборных структур, содержащих малопериодные ( $T \lesssim 20$  нм) сверхрешетки, I типа  $ZnSe/Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe/\dots/ZnSe/(001)GaAs$  и II типа  $ZnS/ZnSe_{1-x}S_x/ZnS/\dots/ZnS/(001)GaAs$ . По данным количественного анализа рентгенодифракционных спектров периоды сверхрешеток, которые оказались в пределах  $T_I = 11.3-16.1$  нм (при составах  $Cd_xZn_{1-x}Se$   $x_1 = 0.047$  и  $x_2 = 0.107$ ) для I типа сверхрешеток и  $T_{II} = 15.6-17.2$  нм для II типа (при составах  $ZnSe_{1-x}S_x$   $x_1 = 0.20$  и  $x_2 = 0.10$ ). Ширины дифракционных максимумов как от слоев  $ZnSe$ , так и от малопериодных сверхрешеток на дифракционных псевдокривых качания значительно превышают их ширины на рентгенодифракционных спектрах. Это доказывает, что в изученных образцах приборных структур произошла мощная пластическая деформация с образованием рядов прямолинейных дислокаций в пересекающихся системах скольжения. Чтобы исключить генерацию дислокаций в процессах выращивания необходимо уменьшить концентрации твердого раствора до величин  $x < 0.047$  для первого типа сверхрешеток и до  $x \lesssim 0.062$  для второго типа сверхрешеток, а также надо уменьшить толщину слоев  $ZnSe$  и  $ZnS$ .

PACS: 61.10.Nz, 68.37.Yz, 81.05.Dz, 85.35.Be

## 1. Введение

Сверхрешеткам (СР) отводится особая роль в решении проблемы создания материалов функциональной микроэлектроники [1,2]. Это относится к сверхрешеткам, выращиваемым на основе трехкомпонентных твердых растворов бинарных полупроводниковых соединений, таких как  $A^{III}B^V$  [1,2] и  $A^{II}B^{VI}$  [3,4].

Поскольку СР выращиваются на монокристаллических подложках выбранного полупроводника и в самих СР обычно регулярно чередуются слои одного из бинарных соединений со слоями трехкомпонентного твердого раствора, то при этом возникает проблема согласования величин периодов кристаллических решеток, как чередующихся слоев СР между собой, так и согласования их с монокристаллической подложкой. Последний фактор особенно сильно сказывается на физических характеристиках выращиваемых отдельных СР и, тем более, сложных сверхрешеточных приборных структур [5–7]. Разумеется, ожидаемые параметры получаемых в процессах выращивания СР предварительно можно оценить, но только очень и очень приближенно.

При МOCVD-эпитаксии компьютерной программой контролируются и регулируются потоки металлоорганических соединений химических элементов компонент и температура подложки. Отслеживаются процесс очистки поверхности монокристаллической подложки и процессы наращивания отдельных слоев сложной приборной гетероструктуры, т.е. чередующихся в сверхрешетке слоев бинарного соединения со слоями твердого раствора. Толщины слоев также контролируется в про-

цессах наращивания. Однако все это еще часто не обеспечивает получение необходимых физических характеристик выращенных приборных сверхрешеточных гетероструктур. К тому же мало убедиться в том, что реальные физические характеристики не соответствуют требуемым величинам. Надо еще суметь понять, что же недопустимое произошло в процессе выращивания с полученной сверхрешеточной структурой? Какой именно физический фактор обусловил снижение ожидаемых физических характеристик СР структуры? Какие изменения условий выращивания надо сделать, чтобы получить требуемый результат?

Найти ответы на такие вопросы поможет комплексное использование неразрушающих рентгеновских дифрактометрических и топографических (РТГ) методов количественного анализа параметров и дефектов кристаллических решеток как самой монокристаллической подложки, так и наращиваемых на ней отдельных слоев и модельных сверхрешеток или сверхрешеточных приборных структур. Это следует рассматривать как поэтапный подход в совершенствовании технологии выращивания весьма сложных приборных сверхрешеточных структур (ПСРС) в твердотельной электронике.

В данной работе изучались приборные сверхрешеточные структуры, выращенные в ИРЭ РАН методом МOCVD-эпитаксии на основе полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  и их трехкомпонентных твердых растворов, а именно

$ZnSe/Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe/\dots/ZnSe/(001)GaAs$  — I тип,

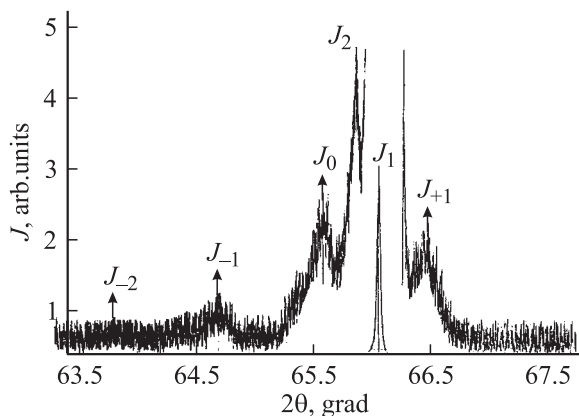
$ZnS/ZnSe_{1-x}S_x/ZnS/\dots/ZnS/(001)GaAs$  — II тип.

<sup>¶</sup> E-mail: gfk217@ire216.msk.ru

## 2. Исследование структур I типа ZnSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se/ZnSe/.../ZnSe/(001)GaAs

Рентгенодифрактометрический (РД) спектр структуры типа I приведен на рис. 1. Он снят на двухкристальном рентгеновском спектрометре (ДКРС), созданном на базе серийного рентгеновского дифрактометра типа ДРОН-2 [6]. Для этого пришлось увеличить на 4° угол вращения установочной плиты для ГУР-5 и добавить устройство, фиксирующее плиту. В качестве монохроматора использовалась пластина мало-дислокационного монокристалла (001)Ge в дифракционном отражении (004)CuKα<sub>1</sub>. Для получения монохроматического излучения CuKα<sub>1</sub> применили строгую коллимацию, установив после монохроматора две щели шириной 50 мкм. Это позволяло в падающем на исследуемый образец пучке отсечь из дублета вторую линию CuKα<sub>2</sub> характеристического рентгеновского излучения анода Cu.

Поскольку выращиваемая система I типа является приборной сверхрешеточной структурой, непосредственно на подложке (001)GaAs был выращен сравнительно толстый слой ZnSe, на котором затем наращена малопериодная ( $T \lesssim 20$  нм) сверхрешетка (МПСР). Потом на МПСР выращен еще один более толстый слой ZnSe. На рис. 1 в дифракционном отражении (004)CuKα<sub>1</sub> монохроматического излучения РД методом зарегистрировано 6 максимумов:  $J_1$  — от монокристаллической подложки GaAs,  $J_2$  — от верхнего и нижнего слоев ZnSe,  $J_0$  — основной максимум от МПСР и  $J_{+1}$ ,  $J_{-1}$ ,  $J_{-2}$  — его спутники. При этом  $J_0$  легко распознается, поскольку по обе стороны симметрично от него располагаются „положительный“  $J_{+1}$  и „отрицательный“  $J_{-1}$  спутники. А между ними еще находятся максимумы от подложки  $J_1$  и хорошо зарегистрированный дифракционный максимум  $J_2$  от обоих слоев ZnSe.



**Рис. 1.** Рентгенодифрактометрический спектр, измеренный в отражении (004) монохроматического излучения CuKα<sub>1</sub> от сверхрешетки I типа на двухкристальном рентгеновском спектрометре. Состав твердого раствора в слоях приборной сверхрешеточной структуры: Cd<sub>0.47</sub>Zn<sub>0.53</sub>Se.

Для количественного анализа параметров и дефектов кристаллической решетки приборных сверхрешеточных структур приведем необходимые расчетные формулы.

1) Величина периода любых сверхрешеток рассчитывается по формуле (см., например, [5–8])

$$T = \frac{\lambda j}{2\Delta\theta_j \cos \theta_0}, \quad (1)$$

где  $\lambda = 0.1540567$  нм — длина волны монохроматического рентгеновского излучения CuKα<sub>1</sub>,  $j = 1, 2, 3, \dots$  — порядковый номер спутника в РД-спектре,  $\Delta\theta_j$  — угловое расстояние между основным максимумом от сверхрешетки  $J_0$  и любым из ее спутников  $J_j$ ,  $\theta_0$  — угол брэгговской дифракции для основного максимума  $J_0$  от сверхрешетки. По данным рис. 1, измеренная величина периода данной сверхрешетки оказалась равной  $T_1^1 = 11.7$  нм (здесь верхний индекс указывает тип структуры, нижний — номер исследованного образца).

2) Величина несоответствия или упругой деформации сверхрешетки относительно подложки рассчитывается по формуле [5–7]

$$\varepsilon_{10} = \pm \frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}} \Delta\theta_{10}^\perp \operatorname{ctg} \theta_1, \quad (2)$$

где  $C_{11} = 8.03 \cdot 10^{10}$  Па и  $C_{12} = 4.51 \cdot 10^{10}$  Па — упругие константы для ZnSe [9]. Тогда фактор Хорнстра в выражении (2) будет [5,6]

$$H = \frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}} = 0.471.$$

Он необходим, чтобы исключить величину пуассоновской упругой деформации ПСРС, которая регистрируется на рентгенодифрактограмме. В выражении (2)  $\theta_1$  — угол брэгговской дифракции для максимума  $J_1$  в РД спектре,  $\theta_{10}$  — угловое расстояние между максимумами  $J_1$  и  $J_0$ . Величину упругой деформации ПСРС определяем по РД данным на рис. 1 и при расчете по (2) получаем  $\varepsilon_{10} = 3.253 \cdot 10^{-3}$ . Нам пока не ясно насколько велика эта деформация и сказалась ли она на процессе дефектообразования при выращивании этого образца ПСРС.

3) Для того чтобы получить состав твердого раствора непосредственно в чередующихся слоях твердого раствора сверхрешетки, а не среднюю величину  $x$  на всей толщине анализируемой ПСРС, необходимо использовать формулу для расчета  $x_i$  [5,6]

$$x_i = \frac{2C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}} \frac{\Delta\theta_{20}^\perp \operatorname{ctg} \theta_2}{2(a_3 - a_2)/(a_3 + a_2)}. \quad (3)$$

Здесь  $i$  — номер образца ПСРС, периоды кристаллических решеток ZnSe  $a_2 = 0.5661$  нм и CdSe  $a_3 = 0.6052$  нм. Для расчета состава твердого раствора в сверхрешетке приборной структуры I типа необходимо брать измеренную по дифрактограмме рис. 1 реальную величину углового расстояния между основным максимумом от СП  $J_0$  и максимумом  $J_2$  от слоев ZnSe как

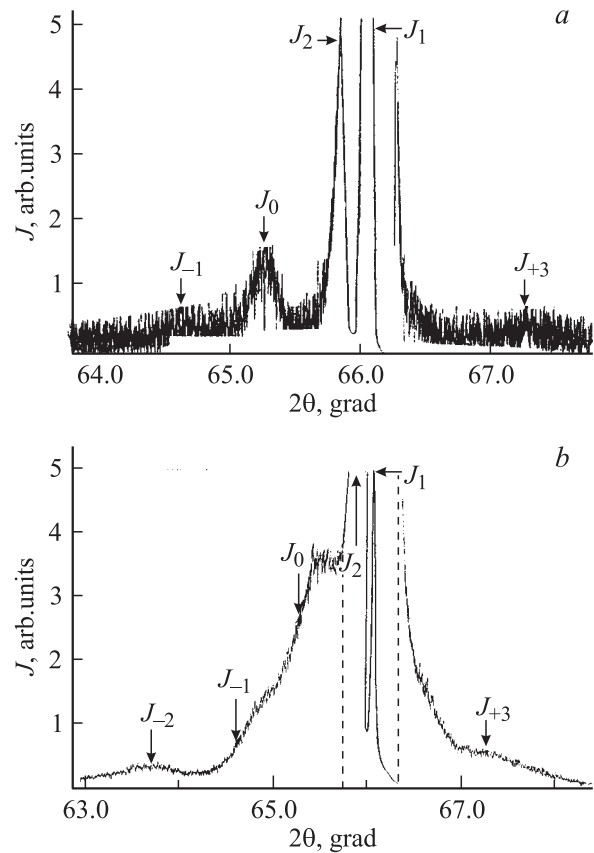
экспериментальную величину  $\Delta\theta_{20}^I \operatorname{ctg} \theta_2 = 3.305 \cdot 10^{-3}$ . Рассчитанная по формуле (3) реальная величина концентрации атомов кадмия в этом образце СП оказалась равной  $x_1 = 0.047$  в слоях твердого раствора  $\text{Cd}_{0.047}\text{Zn}_{0.953}\text{Se}$ . При этом реальная величина периода измеренной сверхрешетки  $T_1^I = 11.7$  нм оказалась почти вдвое больше ее величины, задаваемой компьютерной программой выращивания структуры.

Во 2-м подобном образце период оказался равным  $T_2^I = 11.3$  нм, в 3-м —  $T_3^I = 16.2$  нм. Как видно из полученных результатов, строгая повторяемость величин периодов в последовательно выращенных образцах ПСРС нет. Измеренные величины  $x$  для твердого раствора в этих сверхрешетках оказались равными  $x_1^I = 0.047$  в 1-м, во 2-м  $x_2^I = 0.107$  и в 3-м образце МПРС —  $x_3^I = 0.047$ .

На основе полученных РД измерений становится очевидным, что для уменьшения величины периода выращиваемых МПРС этого типа до требуемой величины надо уменьшить время наращивания каждого из пары чередующихся слоев в МПРС и сделать его постоянным и равным, при неизменных всех других параметрах в условиях данной технологии, времени наращивания для 1-го и 3-го образцов МПРС. Концентрация кадмия  $x_2$  во 2-м образце МПРС могла возрасти в результате чрезмерного поступления в реактивную зону металлоорганического соединения, содержащего атомы Cd. К тому же остается неясным, удачно ли подобрана концентрация атомов Cd в слое твердого раствора для данного типа МПРС.

На последний самый важный для коррекции технологии выращивания реальных ПСРС вопрос ответ может дать исследование тех же структур на том же ДКРС, но методом дифракционных псевдокривых качания (ДПКК) [5,6,10–12], либо ДПКК в сочетании с рентгеновской топографией (РТГ) [5,6,13–19]. Кстати, метод РТГ неожиданно пригодился для количественного анализа поликристаллических слоев алмаза [20,21].

Для реализации метода ДПКК достаточно удалить узкую щель перед счетчиком и повторить сканирование  $\theta-2\theta$  при полностью открытом счетчике для каждого из образцов. При этом угол раствора входного окна счетчика возрастет до  $\sim 3^\circ$ . Результат сканирования РД методом и ДПКК для 2-го образца приборной сверхрешеточной структуры типа I приведен на рис. 2, *a* и *b* соответственно. На рис. 2, *a* несколько хуже, чем на рис. 1, зарегистрирован максимум  $J_2$  от слоев ZnSe, однако основной максимум от СП  $J_0$ , как и максимумы его сателлитов  $J_{-2}$  и  $J_{+3}$ , зарегистрирован достаточно надежно. К сожалению, сателлиты  $J_{+1}$  и  $J_{+2}$  „утонули“ на фоне очень сильных дифракционных максимумов от слоев ZnSe и от подложки GaAs соответственно. Величина периода сверхрешетки, рассчитанная для этого образца по сателлитам  $J_{-1}$  и  $J_{+3}$ , оказалась равной  $T_2^I = 11.3$  нм. Концентрация атомов Cd составила величину  $x_2^I = 0.107$  в слоях твердого раствора сверхрешетки  $\text{Cd}_{0.107}\text{Zn}_{0.893}\text{Se}$ . Таким образом, количественный РД анализ однозначно подтверждает, что в



**Рис. 2.** Спектры, измеренные в отражении (004) монохроматического излучения  $\text{CuK}\alpha_1$  от сверхрешетки I типа на двухкристальном рентгеновском спектрометре методами: *a* — рентгеновской дифрактометрии, *b* — дифракционных псевдокривых качания. Состав твердого раствора в слоях приборной сверхрешеточной структуры:  $\text{Cd}_{0.107}\text{Zn}_{0.893}\text{Se}$ .

этом образце приборной сверхрешеточной структуры концентрация Cd в твердом растворе ( $x_2^I$ ) более чем в 2 раза превышает его концентрацию в двух других ПСРС такого же типа ( $x_1^I$  и  $x_3^I$ ).

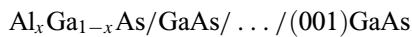
Измерения на ДКРС методом ДПКК дали еще и другой очень важный результат, необходимый для коррекции технологии выращивания таких ПСРС. Ширина максимумов от самой подложки  $J_1$  и от слоев ZnSe  $J_2$ , как и линий сателлитов на ДПКК (рис. 2, *b*), оказалась в несколько раз больше, чем на РД кривых для одних и тех же образцов ПСРС этого типа. Как видно из рис. 2, *a*, дифракционные максимумы  $J_1$  от подложки GaAs и  $J_2$  от слоев ZnSe сравнительно узкие на РД спектре, но на ДПКК-кривой (рис. 2, *b*) они оказались намного шире и в значительной своей части даже перекрываются между собой. Их удалось разделить на ДПКК-спектре (рис. 2, *b*) только благодаря изменению диапазонов регистрации с  $10^4$  импульсов в секунду при записи дифракционного максимума  $J_1$  от подложки на  $10^2$  имп/с для слоев ZnSe  $J_2$ . Примерно пятикратное уширение максимума  $J_2$  по сравнению с его шириной на РД спектре показывает, что в слоях ZnSe произошла

пластическая деформация посредством мощной генерации рядов дислокаций в пересекающихся системах скольжения.

Последнее утверждение было доказано автором ранее в работе [5–7,10–15] на примере двухслойных гетероэпитаксиальных систем  $\text{ZnSe}/(001)\text{GaAs}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/(111)\text{GaAs}$  и сверхрешеточных структур

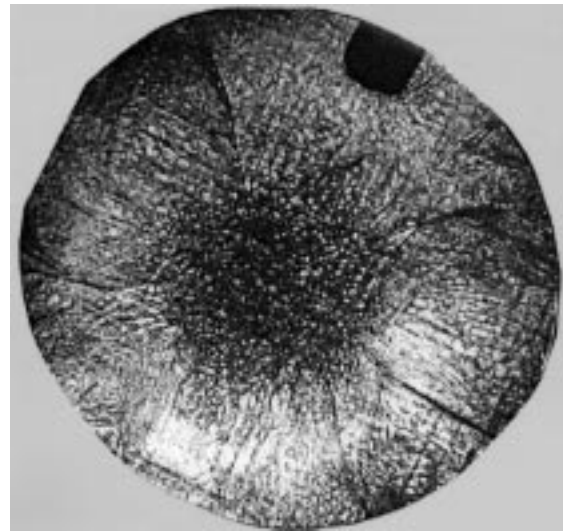


и



как методами РД и ДПКК [10–12], так и прямым методом рентгеновской топографии [12] в сочетании с методами РД и ДПКК. При этом было показано, что в выращенном на подложке монокристалла  $(001)\text{GaAs}$  слое  $\text{ZnSe}$  толщиной 7 мкм плотность дислокаций достигает величины  $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  в его поперечном сечении [11]. В отличие от этого в слое  $\text{In}_{0.88}\text{Ga}_{0.12}\text{As}/(111)\text{GaAs}$  произошла мощная пластическая деформация посредством генерации трех групп прямолинейных дислокаций в пересекающихся под углами  $120^\circ$  трех системах октаэдрического скольжения [12], т.е.  $\langle 110 \rangle \{111\}$ . Линейная плотность дислокационных групп в каждом из трех направлений грубо оценивается по топограмме как  $300 \text{ см}^{-1}$  [12]. В сверхрешетках типа  $\text{GaAs}_{0.96}\text{P}_{0.04}/\text{GaAs}/\dots/(001)\text{GaAs}$  в двух пересекающихся системах октаэдрического скольжения  $\langle 110 \rangle \{111\}$  плотность дислокаций достигает величины  $10^3 \text{ см}^{-2}$  [6,7].

Кроме того, значительное уширение максимума от подложки на ДПКК-кривой явно свидетельствует, что в самой подложке  $\text{GaAs}$  имеется сильно развитая ячеистая дислокационная структура (см. рентгено топограмму на рис. 3), которая обуславливает расширение ее ДПКК. Явление значительного расширения дифракционных линий на ДПКК-кривой при генерации дислокаций, т.е. при пластической деформации в анализируемых слоях гетероструктур и сверхрешетках, неоднократно демонстрировалось автором в работах [5–7,10–14]. При этом чем больше генерируется дислокаций в различных системах скольжения, тем больше становится ширина дифракционных максимумов на ДПКК-спектре. Именно из этого следует, что в слоях  $\text{ZnSe}$  генерация дислокаций произошла в большей степени, чем в слоях самой МПСР. И наоборот, при чисто упругой деформации гетерослоев или сверхрешеток, ширины дифракционных максимумов, измеренные методами РД и ДПКК, всегда одинаковы [10]. Это и дает возможность утверждать, что ПСРС, которые дают одинаковые ширины дифракционных кривых при РД- и ДПКК-съемках, подвержены действительно исключительно упругой деформации [10]. Заметной пластической деформации в процессах выращивания в таких образцах ПСРС не произошло, хотя это не исключает возможность генерации малого числа дислокаций. Рентгеновская же топография обнаруживает даже единичные дислокации, генерировавшие в процессе



**Рис. 3.** Рентгено топограмма демонстрирует ячеистую дислокационную структуру монокристаллической подложки  $(001)\text{GaAs}:\text{Cr}$ , на которой выращивались сверхрешетки. Получена методом Бормана в отражении излучения  $(220)\text{CuK}\alpha_{1,2}$ .

выращивания ПСРС, не говоря уже о более сложных дислокационных конфигурациях.

В слоях 2-го образца МПСР типа I пластическая деформация прошла в большей степени, чем в 1-м и 3-м. Это следует из того, что расширившийся основной максимум от сверхрешетки  $J_0$  невозможно выделить на фоне сильно расширенного дифракционного максимума от слоев  $\text{ZnSe}$ . На ДПКК-кривой (рис. 2, b) только сателлит  $J_{-2}$  четко выделяется, тогда как даже сателлит  $J_{+3}$  обнаруживает лишь свой хвост, но невозможно указать точку его максимума. Сателлиты же  $J_{+1}$  и  $J_{+2}$  вообще „утопили“ на фоне некогерентного рассеяния дефектной структуры самой подложки и пластически деформированных слоев  $\text{ZnSe}$ .

Итак, проведенные исследования показывают, что в результате пластической деформации во всех слоях структуры типа I образовались взаимно разориентированные фрагменты кристаллической решетки. Ширины сателлитов максимума  $J_0$  на ДПКК-спектрах оказались так велики, что их угловые положения уже определяют не столько брэгговской дифракцией, сколько угловым распределением числа фрагментов кристаллической решетки в МПСР и в пластически деформированных слоях  $\text{ZnSe}$ , а также ячеистой дислокационной структурой самой монокристаллической подложки. Максимальные угол их разориентации достигает величины  $\Delta\theta \lesssim 0.5^\circ$ .

Для того чтобы исключить пластическую деформацию МПСР  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}/\text{ZnSe}$ , необходимо уменьшить концентрацию атомов  $\text{Cd}$  до  $x < 0.047$ . Критическую величину несоответствия периодов решеток (НПР), предотвращающих генерацию дислокаций в процессе наращивания чередующихся слоев МПСР при заданной их толщине, можно рассчитать теоретически, используя формулу (7) из работы [14]. Там рассчитывались

критические толщины гетерослоев для измеренных величин НПР для каждого из гетерослоев относительно общей для них подложки и относительно друг друга. Из предельной величины НПР можно найти и допустимую концентрацию атомов для любого ряда непрерывных твердых растворов.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что при таких, очевидно, слишком высоких концентрациях атомов Cd в твердом растворе  $x \gtrsim 0.047$  даже в малопериодных сверхрешетках (МПСР) с величиной периодов  $11.3 \lesssim T \lesssim 16.1$  нм, при температуре наращивания в данной гетероэпитаксиальной системе возникают столь высокие упругие напряжения, что они вызывают лавинную генерацию дислокаций в нескольких системах октаэдрического скольжения. Для того чтобы предотвратить генерацию дислокаций и, следовательно, пластическую деформацию в МПСР типа I, необходимо существенно снизить концентрацию атомов Cd в слоях твердых растворов таких сверхрешеток. Поскольку период решетки кубической фазы кристаллов CdSe  $a_3 = 6.052$  Å существенно больше, чем периоды решетки ZnSe  $a_2 = 5.667$  Å и GaAs  $a_1 = 5.654$  Å, введение атомов Cd вместо Zn вызывает возрастание величины НПР CdSe относительно подложки GaAs до предельной величины  $\varepsilon_{13} = 6.7999 \cdot 10^{-2}$ .

Напомним, что величину НПР лучше рассчитывать по более точной формуле [5,6]

$$\varepsilon_{13} = \frac{2(a_3 - a_1)}{a_1 + a_3}. \quad (4)$$

Если же рассчитывать НПР, как это принято во многих опубликованных работах, по приближенной формуле

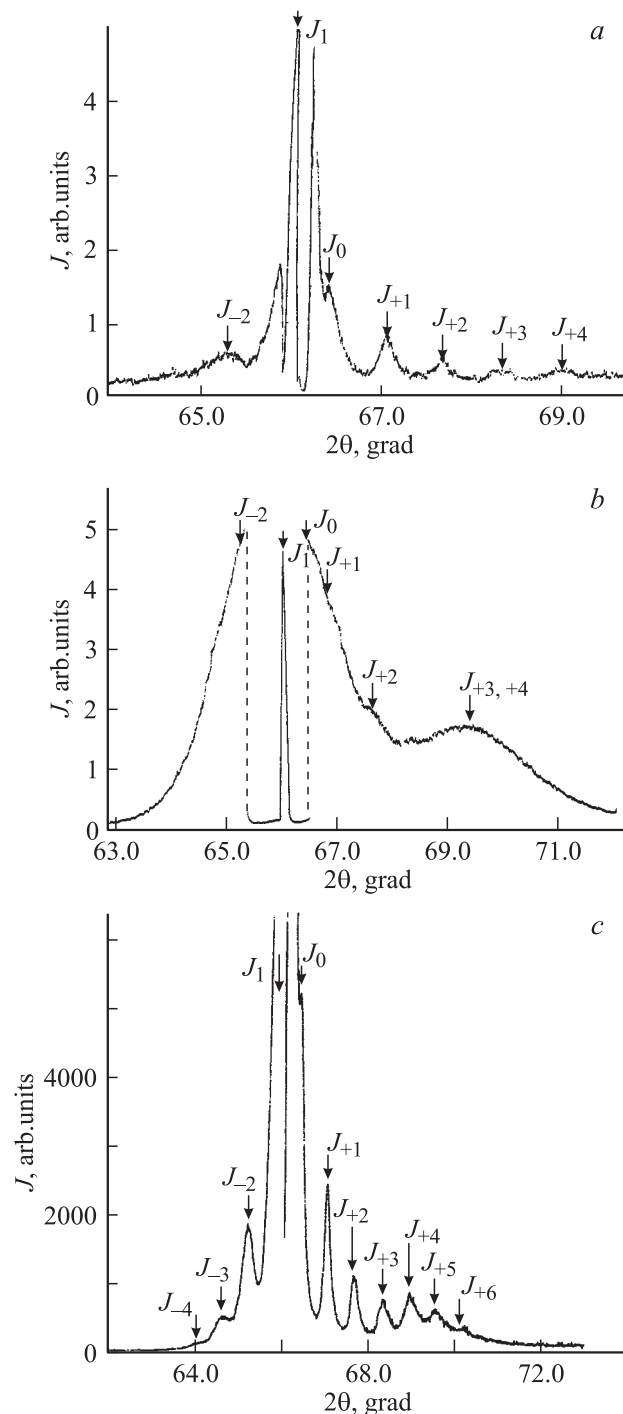
$$\varepsilon_{13} \approx \frac{a_1 - a_3}{a_1},$$

которая вытекает из предыдущей (4) в предположении  $a_1 \approx a_3$ , то получим  $\varepsilon_{13} = 7.0393 \cdot 10^{-2}$ . Приближенная величина НПР завывает точно рассчитанную на 3.5%.

### 3. Исследование структур II типа ZnS/ZnSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>/ZnS/. . ./ZnS/(001)GaAs

РД спектр от МПСР типа II, измеренный на ДКРС в отражении (004)CuK $\alpha_1$  монохроматического излучения, приведен на рис. 4, *a*. На нем зарегистрировано 7 максимумов:  $J_1$  — максимум от подложки; справа от него пять максимумов с последовательно убывающей интенсивностью и с одинаковыми расстояниями между каждым из соседей, которые явно относятся к МПСР. Первый максимум справа от максимума подложки  $J_1$  можно принять за основной максимум  $J_0$  от МПСР, тогда за ним следуют убывающие по интенсивности максимумы положительных спутников  $J_{+1}, J_{+2}, J_{+3}$  и  $J_{+4}$ . Седьмой максимум находится слева от максимума подложки  $J_1$ . Он является отрицательным спутником 2-го

порядка  $J_{-2}$ , тогда как спутник  $J_{-1}$  „тонет“ в фоне дифракционного отражения от подложки. Измеренная и рассчитанная по дифрактограмме рис. 4, *a* величина периода данной МПСР оказалась равной  $T_1^{\text{II}} = 15.6$  нм,



**Рис. 4.** Спектры, измеренные в отражении (004) монохроматического излучения CuK $\alpha_1$  от 1-го образца сверхрешетки типа II со слоями твердого раствора ZnSe<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>: *a, b* — на двухкристальном рентгеновском спектрометре, *c* — при использовании синхротронного монохроматического излучения. Измерения выполнены методами: *a* — рентгеновской дифрактометрии, *b* — дифракционных псевдодокривых качания.

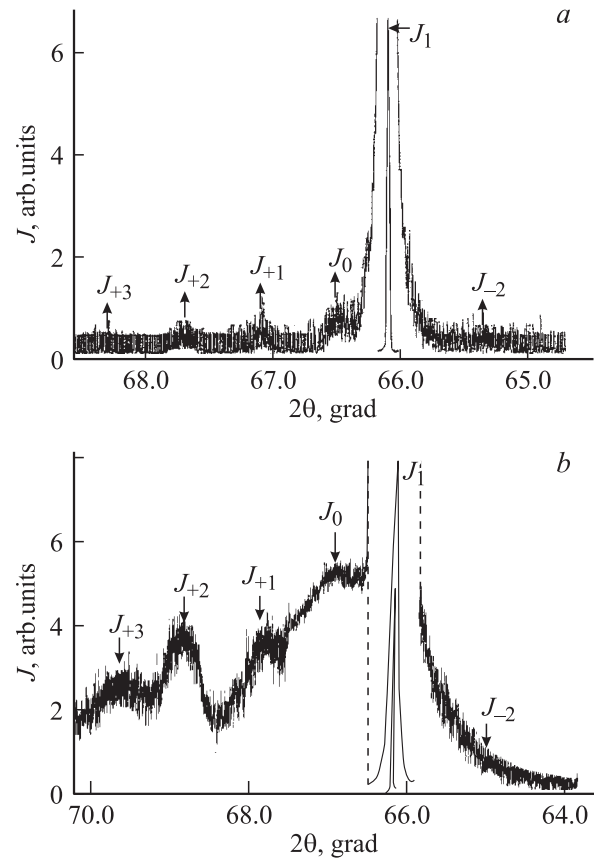
а концентрация атомов серы S в слоях твердого раствора  $x_1^{\text{II}} = 0.20$ , т. е.  $\text{ZnSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ .

Совместно с Г.С. Юрьевым из ИХ СО РАН была предпринята попытка использовать синхротронное излучение (СИ) на базе ИЯФ СО РАН для выяснения возможностей количественного анализа параметров сверхрешеток в сравнении с обычной рентгенодифрактометрией (методы РД и ДПКК). При этом из полихроматического пучка СИ кремниевым монохроматором выделялся узкий пучок монохроматического излучения с длиной волны, близкой к длине волны характеристического излучения анода  $\text{CuK}\alpha_1$ , испускаемого стандартной отпаянной рентгеновской трубкой.

После проведенного нами совместного эксперимента можно предварительно утверждать, что чрезвычайно высокая интенсивность падающего на сверхрешетку типа II синхротронного рентгеновского излучения не очень существенно влияет на выявление числа спутников основного максимума более высоких порядков. Надо отметить, что роль самой большой величины интенсивности используемого рентгеновского излучения, которое может давать современный синхротрон, в выявлении большого числа спутников от сверхрешеток подлежит дальнейшему тщательному изучению, включая и совершенствование метода регистрации дифракционной картины от СИ. Однако в нашем эксперименте на СИ в отражении (004) было зарегистрировано 10 максимумов (рис. 4, c), обусловленных дифракцией на сверхрешетке, тогда как на двухкристальном рентгеновском спектрометре (ДКРС), созданном на базе ДРОН-2, с обычным вакуумным источником монохроматического рентгеновского излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ , при съемке рентгенодифрактометрическим (РД) методом таких максимумов зарегистрировано не более 7 (рис. 4, a). При этом длина волны СИ была выбрана практически такой же, как и на ДКРС при монохроматическом излучении  $\text{CuK}\alpha_1$ . Таким образом, СИ действительно дает возможность увеличить число порядков регистрируемых спутников от сверхрешетки. Однако принципиально новой дополнительной информации о параметрах анализируемой реальной СР, как и о ее дефектах, при использовании дорогостоящего синхротронного излучения мы не получили.

На дифракционной псевдокривой качания (ДПКК) от 1-го образца типа II (рис. 4, b) спутники  $J_{+3}$  и  $J_{+4}$  очерчиваются одной огибающей их кривой. Основной максимум  $J_0$  от этой МПСР, как и ее положительные и отрицательные спутники 1-го ( $J_{+1}, J_{-1}$ ) и 2-го ( $J_{+2}, J_{-2}$ ) порядков, на ДПКК-спектре практически „тонут“ на фоне некогерентного рассеяния от пластически деформированной сверхрешетки и ячеистой дислокационной структуры самой подложки GaAs. Рентгенограмма на рис. 3 подтверждает наличие ячеистой дислокационной структуры в монокристаллической подложке (001)GaAs:Ст, на которой выращивались и сверхрешетки типа II.

Во 2-м образце МПСР этого же типа (см. РД спектры на рис. 5, a) величина периода оказалась  $T_2^{\text{II}} = 17.2$  нм,



**Рис. 5.** Спектры, измеренные в отражении (004) монохроматического излучения  $\text{CuK}\alpha_1$  от 2-го образца сверхрешетки типа II со слоями твердого раствора  $\text{ZnSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$  на двухкристальном рентгеновском спектрометре методами: *a* — рентгеновской дифрактометрии, *b* — дифракционных псевдокривых качания.

а концентрация твердого раствора составила  $x_2^{\text{II}} = 0.10$ . На ДПКК-кривой 2-го образца МПСР (рис. 5, b), напротив, спутники хотя и уширены значительно, но максимумы спутников 1-го ( $J_{+1}$ ), 2-го ( $J_{+2}$ ) и 3-го ( $J_{+3}$ ) порядков довольно четко различаются. Однако основной максимум  $J_0$  от сверхрешетки плохо разделяется с максимумом первого положительного спутника  $J_{+1}$ . Отрицательные спутники 1-го и 2-го порядков  $J_{-1}$  и  $J_{-2}$ , как видим на рис. 5, b, „утонали“ на фоне некогерентного рассеяния от дефектов подложки. Положение  $J_{-2}$  указано на рис. 5, b только на основе РД снимка (рис. 5, a) при угле  $2\theta \approx 65^\circ$ . В этом случае сказывается сильно развитая ячеистая дислокационная структура самой монокристаллической подложки, некогерентное рассеяние от которой накладывается и на основной максимум  $J_0$  от МПСР.

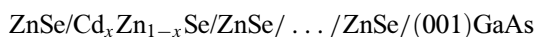
К тому же в результате пластической деформации самой сверхрешетки все спутники  $J_{+1}, J_{+2}, J_{+3}$ , как и основной максимум  $J_0$ , значительно уширились на ДПКК-кривой в результате наложения некогерентного рассеяния от фрагментов пластически деформированной кристаллической сверхрешетки на максимумы их

когерентного рассеяния. Максимум сателлита  $J_{-2}$  на ДПКК-кривой рис. 5, *b* с трудом разделяется на фоне некогерентного рассеяния от ячеистой дислокационной структуры самой монокристаллической подложки GaAs. Такое разделение способствует его известное угловое положение на РД кривой (рис. 5, *a*).

Очень большие различия ДПКК-кривых на рис. 4, *b* и 5, *b* для двух образцов ПСРС одного и того же типа II обуславливаются тем, что в 1-м образце ПСРС концентрация твердого раствора  $x_1^{\text{II}} = 0.20$ . Напротив, во 2-м образце существенно более низкая концентрация твердого раствора ( $x_2^{\text{II}} = 0.10$ ) в слоях малопериодной сверхрешетки и большая величина ее периода. В общем данные анализа методом ДПКК однозначно доказывают, что в обоих образцах МПСР типа II в процессе выращивания произошла пластическая деформация. В результате этого в слоях МПСР образовались взаимно разориентированные фрагменты кристаллической решетки, т.е. их решетка разделилась на многочисленные мозаичные фрагменты или блоки. Физическим механизмом такого деления решетки слоев сверхрешеток на блоки была массовая генерация пучков прямолинейных дислокаций в 2–4 пересекающихся системах октаэдрического скольжения  $\langle 110 \rangle \{111\}$ . Тот же факт, что на ДПКК-спектре 1-го образца МПСР типа II несколько положительных сателлитов очерчиваются единой огибающей кривой (как на рис. 4, *b*) а в ДПКК-спектре от 2-го образца на фоне общей кривой все же выделяются уширенные максимумы сателлитов низких порядков (рис. 5, *b*), означает одно: максимальные углы разориентации фрагментов кристаллической решетки в 1-м образце МПСР типа II существенно больше, чем во 2-м. Следовательно, пластическая деформация в слоях сверхрешетки 1-го образца ПСРС типа II прошла в значительно большей степени, чем во 2-м. Обусловлено это существенно большей концентрацией атомов серы  $x_1^{\text{II}} = 0.20$  в слоях твердого раствора малопериодной сверхрешетки, и, следовательно, величина несоответствия периодов решеток в 1-м образце МПСР типа II существенно больше, чем во 2-м при концентрации S в твердом растворе  $x_2^{\text{II}} = 0.10$ .

#### 4. Заключение

Из приведенных результатов РД измерений и их анализа для образцов МПСР, выращиваемых на основе трехкомпонентных твердых растворов соединений  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ , мы делаем следующее главное заключение. Концентрации как атомов Cd при  $x^{\text{I}} \gtrsim 0.047$ , так и атомов S при  $x^{\text{II}} \gtrsim 0.10$  слишком велики для того, чтобы выращивать малопериодные ( $T \lesssim 20$  нм) сверхрешетки типа



или



с весьма совершенной кристаллической решеткой, т.е. без генерации дислокаций и, следовательно, без пластической деформации. А для предотвращения пластической деформации в таких сверхрешеточных приборных структурах, очевидно, необходим экспериментальный подбор величин концентраций твердого раствора для каждого из типов этих МПСР. Подобная задача была решена в работе [10] для трехслойной гетероэпитаксиальной системы  $\text{ZnSe/ZnSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{ZnSe}/(001)\text{GaAs}$ . При концентрации атомов серы  $x = 0.062$  в слое твердого раствора  $\text{ZnSe}_{0.938}\text{S}_{0.062}$  толщиной  $h = 4$  мкм не происходит генерации дислокаций, следовательно, нет и пластической деформации этого слоя, тогда как оба слоя ZnSe примерно такой же толщины претерпели сильную пластическую деформацию [10]. Для многопериодных сверхрешеток, как и для сверхрешеточных приборных структур, эта задача также может быть решена. Но для этого необходим контроль выращенных образцов объективными и достаточно оперативными РД методом и ДПКК. В решении этой проблемы основную роль может сыграть использование для качественного анализа данных для выращенных образцов МПСР комбинации двух весьма оперативных неразрушающих рентгеновских методов РД и ДПКК, реализуемых на рентгенодифрактометрах типа ДРОН [6] в режиме двухкристального рентгеновского спектрометра. В частности, на ДРОН-4М предусмотрена и возможность компьютерного накопления дифракционной информации в сочетании с его довольно высокой ( $\sim 15''$ ) угловой разрешающей способностью дифракционных максимумов, которая существенно превышает разрешение позиционно-чувствительного детектора ( $73''$  на 1 канал) в серийных трехкристальных рентгеновских спектрометрах. Лишь в исключительных случаях для более точного и надежного доказательства полученных данных необходимо исследовать еще и рентгенотопограммы, как мы это делали в работах [5–7,12].

Итак, для того чтобы предотвратить генерацию дислокаций и, следовательно, пластическую деформацию в ПСРС типа  $\text{ZnSe/Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se/ZnSe}/\dots/\text{ZnSe}/(001)\text{GaAs}$ , необходимо уменьшить толщину наращиваемых слоев ZnSe и существенно снизить концентрацию атомов Cd до величин  $x < 0.047$  в слоях твердых растворов таких сверхрешеток. В системах ПСРС типа  $\text{ZnS/ZnSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{ZnS}/\dots/\text{ZnS}/(001)\text{GaAs}$  необходимо уменьшить толщину наращиваемого слоя ZnS и снизить концентрацию атомов S до величин  $x \leq 0.062$ . При этом необходимо в подложках монокристаллов GaAs:Cr избавиться от ячеистой дислокационной структуры.

Автор выражает благодарность старшему научному сотруднику ФИРЭ РАН П.И. Кузнецову, вырастившему образцы вышеназванных ПСРС и предоставившему их для рентгенодифрактометрических исследований, а также доктору химических наук Г.С. Юрьеву (ИНС СО РАН), предоставившему измеренный на синхротронном излучении РД спектр от ПСРС.

## Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров, Ю.В. Жилияев, Ю.В. Шмарцев. ФТП, **5** (1), 196 (1971).
- [2] Ж.И. Алфёров. В кн.: *Наука и человечество. Международный ежегодник* (М., Знание, 1976).
- [3] Р.А. Сурис. Электронная промышленность, № 5, 52 (1977).
- [4] Ю.В. Гуляев, Л.Ю. Захаров, В.А. Лузанов и др. ДАН СССР, **302** (5), 1098 (1988).
- [5] Г.Ф. Кузнецов. Электрон. техн., сер. 8. Управление качеством, стандартизация, метрология, испытания, № 3 (114), 39 (1985).
- [6] Г.Ф. Кузнецов. Автореф. докт. дис. (М., ИРЭ АН СССР, 1989).
- [7] Г.Ф. Кузнецов, А.С. Игнатъев, В.А. Кусиков и др. Деп. ВИНГИТИ № 200-093, 29.01.93.
- [8] Л.С. Палатник, А.А. Козьма, И.Ф. Михайлов, В.Н. Маслов. Кристаллография, **33** (2), 570 (1978).
- [9] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов (М., Наука, 1985).
- [10] Г.Ф. Кузнецов. Кристаллография, **40** (5), 936 (1995).
- [11] Г.Ф. Кузнецов. ЖТФ, **66** (1), 18 (1996).
- [12] Г.Ф. Кузнецов. Кристаллография, **45** (2), 326 (2000).
- [13] Ю.П. Хапачев, Г.Ф. Кузнецов. Кристаллография, **28** (1), 27 (1983).
- [14] Г.Б. Бокый, Г.Ф. Кузнецов. ДАН СССР, **279** (4), 876 (1984).
- [15] G.F. Kuznetsov. In: *Physics of Semiconductors Devices*, ed. by V. Kumar, S.K. Agarwal (Delhi, India, 1997) v. II, p. 1099.
- [16] G.F. Kuznetsov. In: *Physics of Semiconductors Devices*, ed. by V. Kumar, S.K. Agarwal (Delhi, India, 1999) v. I, p. 179.
- [17] Г.Ф. Кузнецов. Электрон. техн., сер. 6. Материалы, № 2, 106 (1974).
- [18] Г.Ф. Кузнецов, С.А. Семилетов. Обзоры по электрон. техн. Сер. Микроэлектроника, вып. 1 (280) (М., ЦНИИ „Электроника“, 1975).
- [19] Г.Ф. Кузнецов, А.А. Телегин, Л.С. Телегина и др. В кн.: *Процессы синтеза и роста полупроводниковых кристаллов и пленок* (Новосибирск, Наука, 1975) ч. 2.
- [20] Г.Ф. Кузнецов, В.Г. Ральченко, В.П. Варнин и др. Кристаллография, **47** (2), 333 (2002).
- [21] Г.Ф. Кузнецов. ЖТФ, **73** (12), 45 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

## Defects of semiconductor superlattice-structures growing on the base of A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> solid state solutions

G.F. Kuznetsov

Institute of Radioengineering and Electronics,  
Russian Academy of Sciences,  
141190 Fryazino, Moscow region, Russia

**Abstract** The peculiarities of little-period ( $T < 20$  nm) superlattices (LtPSL) in ZnSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se/ZnSe/.../ZnSe/(001)GaAs and ZnS/ZnSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>/ZnS/.../ZnS/(001)GaAs multi-layer device-structures have been studied by non-destructive methods X-ray diffractometry (XRD), X-ray diffractometry pseudo-rocking curve (XRDPRC) and classical method X-ray diffractometry rocking curve (XRDR). The sizes of LtPSL periods  $T = 11.3$ – $16.1$  nm for first type of superlattices and  $T = 15.6$ – $17.2$  nm for second type were calculated. The Cd molar concentration for first type LtPSL samples was  $x_1 = 0.047$ ,  $x_2 = 0.107$  and the S molar concentration for second type LtPSL samples was  $x_1 = 0.20$ ,  $x_2 = 0.10$ . The breadths of diffraction maximums received from the ZnSe layers and from LtPSL by XRDPRC method are considerable more than is breadths received by XRD method. This means that the powerful plastic deformation has happened in the all studied LtPSL samples, and it was generation of the dislocations in the several crossing of system sliding. In order to exclude the generation of dislocations in processes of growing LtPSL, it is necessary to decrease the Cd molar concentration  $x_1 = x_2 < 0.047$  for first type LtPSL, and the S molar concentration to  $x_1 = x_2 < 0.10$  for second type device-structures. The decrease of thickness for ZnSe and ZnS layers will permit to prevent the generation of dislocation also.