

УДК 621.315.592

## КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ LT-GaAs ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР

Т. М. Бурбаев, А. А. Горбацевич, В. И. Егоркин, И. П. Казаков,  
В. П. Мартовицкий, Н. Н. Мельник, Ю. А. Митягин, В. Н. Мурзин,  
С. А. Савинов, С. С. Шмелев

*Представлены результаты комплексного исследования эпитаксиальных структур LT-GaAs на подложках GaAs и Si методами дифракции быстрых электронов, спектроскопии анизотропного отражения, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции. Полученные результаты свидетельствуют о наличии нескольких каналов рекомбинации неравновесных носителей, зависящих, в частности, от типа подложки и от сложной зависимости концентрации структурных несовершенств от используемой технологии и условий выращивания структур.*

**Ключевые слова:** эпитаксиальные структуры, GaAs, структурные и оптические свойства, рентгеновская дифрактометрия, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция.

Интегрирование оптических устройств обработки информации с кремниевой электроникой – одно из наиболее перспективных направлений в области развития информационных технологий. Базовым материалом для создания оптических элементов при этом, как правило, служат гетероструктуры соединений  $A_3B_5$ . Наиболее распространенный и изученный материал GaAs этой группы имеет постоянную решетки, значительно отличающуюся от постоянной решетки Si ( $\sim 4\%$ ), что существенно усложняет получение кристаллически совершенных гетерокомпозиций. Несмотря на значительные усилия по разработке технологии GaAs оптических элементов, интегрированных на Si пластины

---

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский проспект, 53; e-mail: murzin@sci.lebedev.ru.

[1], и определенные успехи в этом направлении, промышленной технологии пока не создано. Между тем известен материал – LT-GaAs (LT – low temperature – низкотемпературный) [2], функциональные преимущества которого обусловлены именно наличием высокой концентрации структурных несовершенств в виде глубоких центров, возникающих в процессе роста благодаря избытку мышьяка. Эти глубокие центры обеспечивают рекордно низкие времена жизни неравновесных носителей [3]. Данный материал также обнаруживает низкую проводимость. При оптическом возбуждении носителей заряда LT-GaAs структуры способны генерировать пикосекундные (и более короткие) электрические импульсы. На этой базе могут быть созданы как приемники и генераторы терагерцового излучения [4], так и сверхбыстродействующие ключи, монолитно интегрированные с кремниевой электроникой [5]. Важным достоинством генераторов терагерцового излучения такого типа служит возможность получения гораздо более высокой выходной мощности, чем, например, у оптических генераторов на квантовых межподзонных переходах.

Вопрос о конкретных требованиях к параметрам структурных несовершенств LT-GaAs слоев для приборных применений все еще нельзя считать полностью изученным [6], поскольку избыточный мышьяк может локализоваться в структуре как в виде антиструктурных  $As_{Ga}$  глубоких акцепторных центров в объеме GaAs и на границах примесных кластеров (преципитатов), так и в виде межузельного As при наличии в слое вакансий Ga ( $V_{Ga}$ , действует как глубокий донор) и ряда других образований. Важную роль для разработки устойчивых технологий, ориентированных на промышленные применения, играют комплексные методики, позволяющие установить взаимосвязь оптических и структурных характеристик материала и, в дальнейшем, связать их с электрическими параметрами приборов. В настоящей работе, посвященной разработке технологии молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) выращивания слоев LT-GaAs на кремниевой подложке, приводятся результаты диагностики качества выращенных на кремниевой и арсенид-галлиевой подложках слоев LT-GaAs с использованием комплексного набора методов: дифракции быстрых электронов, сканирующей атомной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии анизотропного отражения, комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции.

*Особенности технологии изготовления LT-GaAs структур.* Слои LT-GaAs выращивались методом МПЭ на установке Цна-25. Использовались подложки Si(001) марки КЭФ-4,5 диаметром 76 мм и, для проведения сравнительных исследований, подложки *i*-GaAs (001) диаметром 40 мм. Перед загрузкой подложки Si травилась в смеси

$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$  (3:1:1) и пассивировались в растворе  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  (1:6). В ростовой камере проводился отжиг подложек Si в парах  $\text{As}_4$  при температуре подложки  $T_s = 700$  °C в течение 10 мин. Затем температура  $T_s$  опускалась до 270 °C, и выращивался слой LT-GaAs толщиной 0.5 мкм со скоростью 0.18 нм/с при эквивалентных давлениях паров Ga –  $3 \cdot 10^{-7}$  Торр и As –  $5 \cdot 10^{-6}$  Торр. После окончания роста температура  $T_s$  повышалась со скоростью 0.2 °C/с, и производился отжиг структуры при температуре  $T_s = 600$  °C в течение 10 мин. Процедура выращивания слоя LT-GaAs на подложке GaAs отличалась тем, что после десорбции окисла выращивался буферный слой GaAs толщиной 0.2 мкм при температуре  $T_s = 600$  °C.

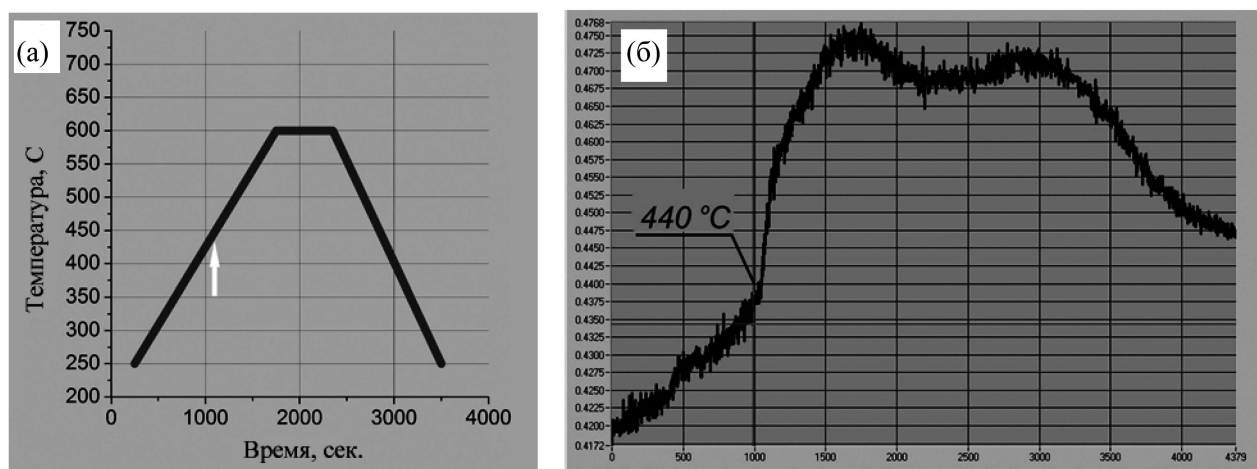


Рис. 1: (а) Температурно-временной режим послеростового отжига пленок LT-GaAs. (б) Измеренная при  $\lambda = 500$  нм зависимость сигнала отражения от слоя LT-GaAs от времени отжига. Стрелкой отмечено начало изменения дефектной структуры при температуре 440 °C.

Технология выращивания корректировалась в процессе роста и при проведении отжига с использованием данных “in situ” измерений дифракции быстрых электронов и экспериментов по регистрации анизотропного оптического отражения от поверхности слоёв LT-GaAs. Для измерений использовался ИК спектрометр EpiRAS IR TT (фирма LauTec), смонтированный на установке молекулярно-пучковой эпитаксии Цна-25. Как видно из рис. 1, при температурах порядка 440 °C зарегистрировано сильное увеличение сигнала отражения от слоёв LT-GaAs на длине волны  $\lambda = 500$  нм, свидетельствующее о начале изменения дефектной структуры слоя, сопровождающегося распадом антиструктурных дефектов  $\text{As}_{\text{Ga}}$  и диффузией высвобождающихся As к центрам зарождения преципитатов As. Резкое увеличение отражения объясняется металлической

природой образующихся в слое LT-GaAs преципитатов As. В измерениях при длине волны  $\lambda = 930$  нм зарегистрировано периодическое во времени изменение сигнала отражения сразу же после образования слоя с преципитатами (выше  $440$  °C), обусловленное интерференцией света в слое.

Т а б л и ц а 1

*Технологические особенности некоторых выращенных образцов*

№ образца	Тип подложки	Температура подложки, °C	Соотношение эквивалентных давлений в молекулярных потоках As/Ga	Температура отжига, °C	Длительность отжига, мин.
479	GaAs (001)	270	10	600	10
480	GaAs (001)	270	10	без отжига	–
481	Si (001)	270	10	600	10
488	Si (001)	250	40	600	10

В таблице 1 приведены технологические параметры роста исследуемых образцов эпитаксиальных пленок LT-GaAs на различных подложках с различным содержанием сверхстехиометрического As в слоях LT-GaAs. Температура и длительность отжига:  $600$  °C и  $10$  мин (часть структур не подвергалась отжигу для сравнительных исследований). Выбор параметров и контроль за процессом отжига являются принципиально важными, поскольку последний влияет не только на релаксацию несовершенств структуры, но и на формирование преципитатов As в слое кристалла, определяющих в значительной степени электрофизические свойства LT-GaAs.

Проведенные исследования поверхности образцов на атомно-силовом микроскопе выявили существенное огрубление поверхности слоя LT-GaAs, выращенного на подложке Si, по сравнению со слоем, выращенном на подложке GaAs. Характерные размеры зерен (rms) для LT-GaAs/Si составляют  $7$  нм, для LT-GaAs/GaAs –  $0.2$  нм.

Структурные исследования методами рентгеновской дифрактометрии производились с использованием рентгеновского дифрактометра Panalytical X'Pert Pro MRD Extended на различных стадиях изготовления образцов. Для определения положений максимумов пиков подложки и эпитаксиального слоя для всех структур были измерены кривые качания около симметричного рефлекса (004) в двух режимах, в режиме  $\omega/2\theta$  –

сканирования при одновременном вращении образца и детектора вокруг вертикальной оси и в режиме  $\omega$ -сканирования в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

При исследовании LT-GaAs слоёв, изготовленных на подложках GaAs(001) (образец № 480), зарегистрировано, что параметр кристаллической решётки слоёв LT-GaAs до отжига ( $a_L = 5.6590 \text{ \AA}$ ) на 0.1% больше, чем у подложки GaAs ( $a_S = 5.6533 \text{ \AA}$ ), что обусловлено присутствием сверхстехиометрического As (антиструктурные дефекты типа  $\text{As}_{\text{Ga}}$ ). Показано, что последующий отжиг (образец № 479) приводит к релаксации кристаллической решётки и трансформации дефектов в слое LT-GaAs с образованием преципитатов As. В этих условиях после отжига параметр решётки LT-GaAs приближается к своему равновесному значению, благодаря релаксации структуры и выпадению преципитатов As. Процесс формирования преципитатов As не сопровождается генерацией дислокаций.

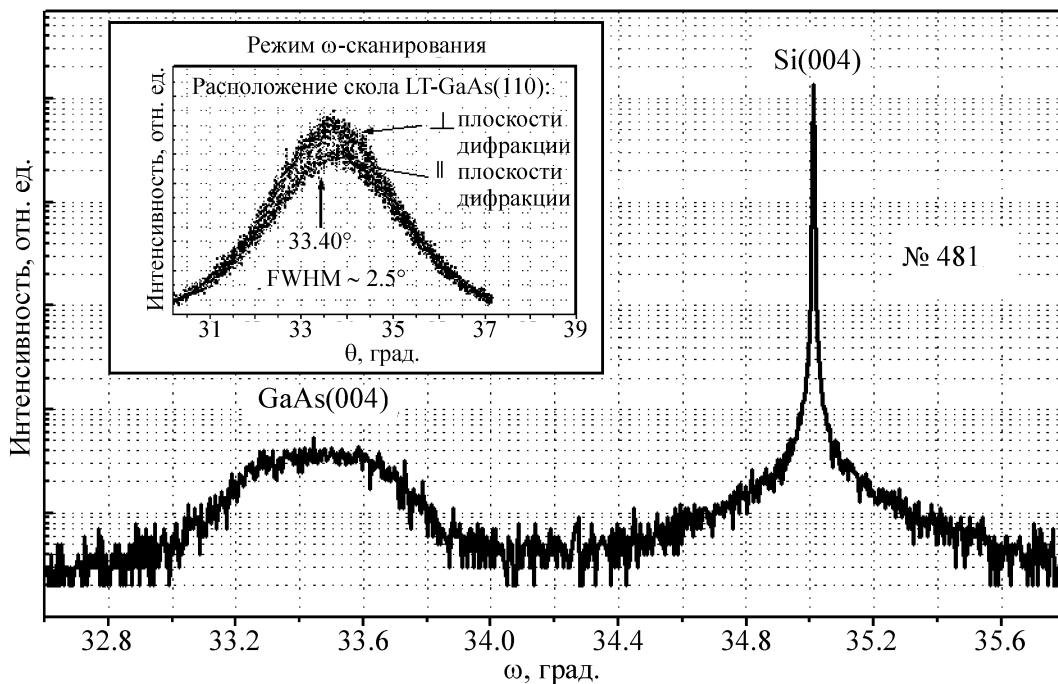


Рис. 2: Данные рентгеновской дифрактометрии. Приведена кривая качания на рефлексе (004) образца № 481 после отжига, измеренная в режиме  $\omega/2\theta$  – сканирования. На вставке приведены данные, полученные в режиме  $\omega$ -сканирования с гибридным монохроматором.

В случае отожженного слоя LT-GaAs, выращенного на подложке Si(001) (образец № 481), на кривой качания в режиме  $\omega/2\theta$  – сканирования зарегистрирована уширен-

ная линия GaAs ( $33.40^\circ$ ), причём полуширина этой линии примерно на порядок больше расчетного значения полуширины для слоя толщиной около 500 нм (рис. 2). С использованием гибридного монохроматора были сняты кривые качания образца № 481 в режиме  $\omega$ -сканирования в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Наличие пика на кривой качания при  $\theta \approx 33.40^\circ$ , характерного для GaAs, свидетельствует о монокристаллической структуре пленки LT-GaAs. Рассчитанный параметр решетки слоя LT-GaAs также приближается к своему равновесному значению. Полуширина кривой качания в обоих направлениях примерно одинакова и равна  $2.5^\circ$ . В случаях обоих типов образцов, выращенных на подложках GaAs и Si, отсутствие заметной анизотропии позволяет сделать вывод о том, что при снятии напряжений несоответствия в процессе послеростового отжига, слой LT-GaAs разбивается на мелкие блоки, разделённые малоугловыми границами. Эти данные получены при соотношении эквивалентных давлений в молекулярных потоках As/Ga, равном 10. При увеличении соотношения As/Ga до 40 (образец № 488), наблюдается поликристаллический рост слоёв LT-GaAs. Определённый в этом случае по угловому положению рефлекса параметр решетки поликристаллического слоя LT-GaAs  $a_L = 5.675 \text{ \AA}$  заметно превышает соответствующий параметр образца, выращенного на подложке GaAs без отжига ( $a_L = 5.6590 \text{ \AA}$ ).

*Методом комбинационного рассеяния (КРС) света* измерены спектры КРС изготовленных образцов LT-GaAs структур в геометрии “обратного рассеяния”. Спектры КРС регистрировались на спектрометре U-1000 фирмы Jobin-Yvon с максимальным разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ . Для возбуждения использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны  $\lambda = 514 \text{ нм}$ .

В слоях LT-GaAs, выращенных на GaAs подложке, в спектре КРС в геометрии “обратного рассеяния” проявляется только LO полоса, а TO полоса практически отсутствует (рис. 3). После отжига частота LO полосы сдвигается примерно на  $1.6 \text{ см}^{-1}$  в сторону LO полосы монокристалла GaAs ( $292 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об уменьшении внутренних напряжений в отожженном LT-GaAs слое и формировании преципитатов As. Это подтверждается тем, что после отжига в спектре КРС образца появляется дополнительная слабая полоса при  $215 \text{ см}^{-1}$ . Эти результаты с использованием данных работы [3] позволяют по положению этой новой появляющейся после отжига полосы оценить размеры преципитатов As в слое LT-GaAs, которые оказываются порядка 10 нм. При этой оценке использовался тот факт, что согласно [3] частота линии КРС, ответственной за колебания As кластеров, возрастает линейно с уменьшением размера кластера.

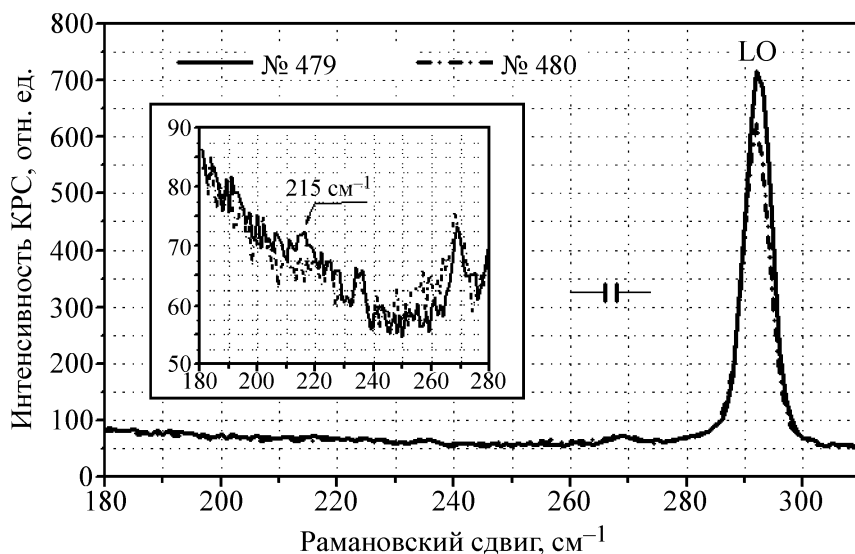


Рис. 3: Спектры КРС пленок *LT-GaAs* на *GaAs* подложке до отжига (образец № 480) и после отжига (образец № 479). Стрелкой во вставке помечена полоса при 215 см<sup>-1</sup>, обусловленная формированием в слое *LT-GaAs* преципитатов *As*.

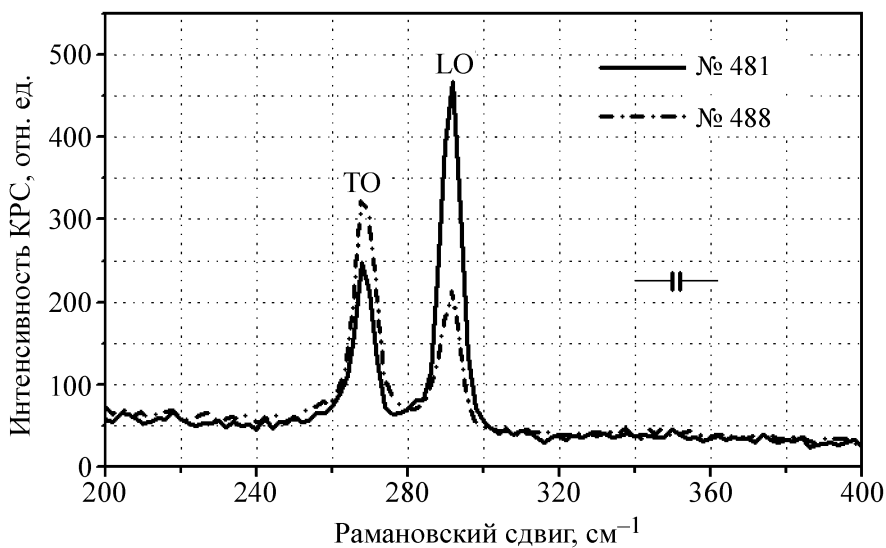


Рис. 4: Спектры КРС пленок *LT-GaAs* на *Si* подложке после отжига (образцы № 481 и № 488).

Методом КРС исследован процесс трансформации дефектной структуры с формированием преципитатов мышьяка в условиях избыточного количества мышьяка в структуре *LT-GaAs*, выращенной на *Si* подложке. В спектре КРС образцов № 481 и № 488,

как видно из рис. 4, присутствуют две интенсивные полосы с частотами, близкими к частотам ТО и LO монокристалла GaAs ( $269 \text{ см}^{-1}$  и  $292 \text{ см}^{-1}$ ), что указывает на хорошее качество изготовленной на кремниевой подложке LT-GaAs структуры. Совпадение частот КРС LT-GaAs слоя после отжига с соответствующими частотами монокристаллического GaAs свидетельствует об отсутствии сильных внутренних напряжений в отожженном LT-GaAs слое благодаря выпадению избыточного мышьяка в преципитаты As. Процесс формирования преципитатов As не сопровождается генерацией дислокаций.

Методами фотолюминесценции (ФЛ) исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) выращенных образцов. Для квазистационарного фотовозбуждения структур использовалось излучение He-Cd лазера с длиной волны ( $\lambda = 440 \text{ нм}$ ). Спектр рекомбинационного излучения регистрировался с помощью светосильного дифракционного монохроматора и охлаждаемого жидким азотом германиевого pin-фотодиода с использованием синхронного детектирования.

Проведено сравнение спектров ФЛ слоев LT-GaAs, выращенных на GaAs(001) и Si(001) подложках. Цель исследований состояла в определении влияния состава слоя и отжига структур на фотолюминесцентные свойства LT GaAs, а также особенностей, возникающих при замене подложки из монокристаллического GaAs на кремниевую подложку. Метод ФЛ позволяет проследить за тем, возникают ли при выбранном технологическом режиме роста в структурах LT-GaAs/Si структурные несовершенства, обусловленные различием постоянных решеток Si и GaAs. В случае, если дислокации несоответствия возникают, необходимо было оценить их влияние на основные параметры приборов, чувствительность и быстродействие.

В спектре ФЛ отожжённых LT-GaAs образцов № 479 и № 481, выращенных на подложках GaAs и Si, в измерениях, выполненных при 300 К, зарегистрирована широкая полоса ( $FWHM \approx 300 \text{ мэВ}$ ) с максимумом при энергии фотонов 1020 мэВ (рис. 5(а)). Эта полоса обусловлена излучательными переходами с участием комплекса  $V_{\text{Ga}}$  [7]. Энергетическое положение линий ФЛ структур LT-GaAs/GaAs и LT-GaAs/Si, как видно из рис. 5(а), полностью совпадает. Совпадает также и нормированная форма линий ФЛ. Вместе с тем интенсивность ФЛ в структурах на подложке Si почти в 3 раза ниже, чем в структурах на подложке GaAs. Это означает, что при комнатной температуре в структурах LT-GaAs/Si в отличие от структур LT-GaAs/GaAs присутствует значительная концентрация центров безызлучательной рекомбинации.



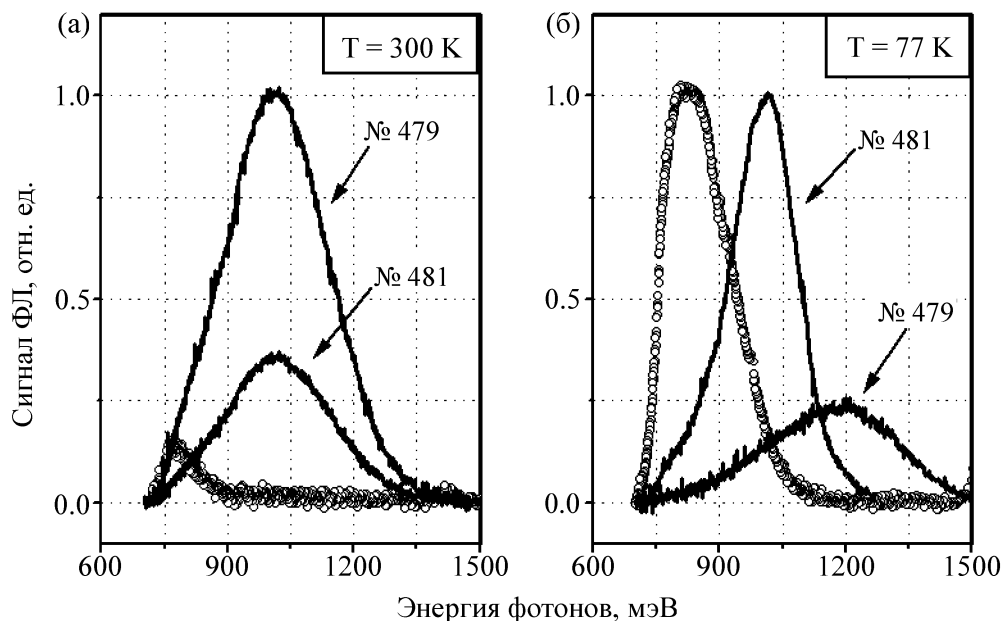


Рис. 5: Спектры ФЛ отожженных пленок LT-GaAs на подложках GaAs (образец № 479) и Si (образец № 481): (а)  $T = 300$  К, (б)  $T = 77$  К. Кругами показан спектр ФЛ подложки GaAs. Приведенные данные нормированы относительно максимума сигнала ФЛ.

С понижением температуры измерений до 77 К картина ФЛ изменяется (рис. 5(б)). В структурах LT-GaAs/GaAs (образец № 479) полоса, обусловленная излучательными переходами с участием комплекса  $V_{Ga}$ , исчезает и появляется относительно слабая новая полоса излучения при энергии 1200 мЭВ, обусловленная центрами  $V_{As}Cu_{Ga}$ ,  $Te_{As}V_{Ga}$ ,  $Te_{As}Cu_{Ga}$  [7]. Концентрация этих центров мала, поэтому сигнал ФЛ от них низкий. В структурах LT-GaAs/Si полоса, обусловленная излучательными переходами с участием комплекса  $V_{Ga}$ , также исчезает, и возникает новая интенсивная полоса с максимумом при 1015 мЭВ. Мы полагаем, что эта полоса обусловлена дислокациями несоответствия, ФЛ которых проявляется при низких температурах. При комнатной температуре эти дислокации являются центрами безызлучательной рекомбинации. Таким образом, следует ожидать высокого быстродействия приборов, изготовленных из таких структур и работающих при комнатной температуре. Однако подвижность носителей и, соответственно, чувствительность прибора, могут оказаться заметно ниже, чем в случае подложки из полуизолирующего GaAs. В тех же исследованиях изучено влияние состава на люминесцентные свойства LT-GaAs/Si структур (сравнивались структуры № 481

и № 488). Показано, что увеличение содержания As в слое LT-GaAs приводит к значительному падению (в 4 раза) интенсивности и изменению формы линий ФЛ при обеих температурах измерений 77 и 300 К. Эти данные согласуются с результатами рентгеновской дифрактометрии (образец № 488) и свидетельствуют о поликристалличности слоя LT-GaAs.

Представленный в настоящей работе комплекс методов исследования структурных и оптических свойств эпитаксиальных пленок LT-GaAs позволил проследить зависимость характеристик структурных несовершенств не только от параметров технологического процесса (температура подложки при росте и температура и длительность отжига), но и от типа подложки. В целом сформированный комплекс методик создает необходимую основу для разработки управляемой технологии роста эпитаксиальных структур LT-GaAs для приборных приложений, обладающих как малым временем жизни неравновесных носителей заряда, так и высоким темновым сопротивлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.513.11.3079), РФФИ (№ 11-02-12133-офи\_м, № 11-02-01182, № 11-02-00432-а), Программы Президиума РАН № 24 и ОФН РАН IV.12 и III.7.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Ю. Б. Болховитянов, О. П. Пчеляков, УФН, **178**, 459 (2008).
- [2] F. W. Smith, H. Q. Le, V. Diadeuk, et al., Appl. Phys. Lett. **54**, 890 (1989).
- [3] M. Toufella, P. Puech, R. Carles, et al., J. Appl. Phys. **85**, 2929 (1999); doi: 10.1063/1.369058.
- [4] Y. G. Shen, P. C. Upadhyya, H. E. Beere, et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 164 (2004).
- [5] K. Ma, R. Urata, D. A. B. Miller, J.S. Harris Jr. IEEE J. Quantum Electron. **40**, 800 (2004).
- [6] D.-H. Youn, S.-H. Lee, H.-C. Ryu, S.-Y. Jung, et al., J. Appl. Phys. **103**, 123528 (2008).
- [7] В. И. Гавриленко, А. М. Грехов, Д. В. Корбутяк, В. Г. Литовченко, *Оптические свойства полупроводников*. Справочник (Наукова Думка, Киев, 1987).

Поступила в редакцию 6 ноября 2012 г.