

Манаков С.М.

**Исследование эпитаксиальных пленок арсенида галлия, выращенных на подложках из антимонида никеля**

Исследованы структурные свойства пленок арсенида галлия с кристаллографической ориентацией (111), выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на интерметаллических подложках из антимонида никеля с ориентацией (0001). Показано, что спектры комбинационного рассеяния выращенных пленок так же, как для монокристаллического GaAs, характеризуются двумя линиями продольных (LO) и поперечных (TO) оптических мод фононов. Для комбинационных спектров полученных пленок наблюдается уширение спектральных линий и сдвиг максимумов LO и TO колебательных мод в длинноволновую часть спектра, что указывает на образование дефектов внутри эпитаксиальных слоев в процессе роста.

Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что полученные гетероэпитаксиальные слои NiSb-GaAs являются монокристаллическими с ориентацией (111). Установлено, что отжиг такой структуры в вакууме при температуре 620°С в течении 10 минут приводит к более узким пикам комбинационного рассеяния света, что свидетельствует об улучшенной кристаллической структуры в таких пленках.

**Ключевые слова:** арсенид галлия, эпитаксиальные пленки, комбинационное рассеяние света, электронная и атомно-силовая микроскопия.

Manakov S.M.

**Study of epitaxial films of the gallium arsenide grown on nickel antimonide substrates**

Structural properties of gallium arsenide films with a crystallographic orientation (111), grown by a molecular-beam epitaxy technique on intermetallic nickel antimonide substrates (0001) are investigated. It is shown that Raman spectra of grown films are the same as for single-crystal GaAs, and are defined by two lines of longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) modes. For grown films Raman spectra demonstrate broadening of LO and TO peak width and their shifting to long-wavelength part of the spectrum that indicates of defects generated within epilayers during the growth process.

X-ray structural analysis data confirm, that the grown NiSb-GaAs heteroepitaxial layers are single-crystal with a crystallographic orientation (111). It was found, that the annealing of such structures in vacuum at 620°С for 10 minutes result in more narrow Raman peaks and increases quality of crystalline structure in such films.

**Key words:** gallium arsenide, epitaxial films, light Raman scattering, electron microscopy, atomic-force microscopy.

Манаков С.М.

**Антимонид никелі түптөсемінде өсірілген эпитаксиалды арсенид галлий қабыршақтарын зерттеу**

Бағыты (0001) антимонид никелінен жасалған аралас-металлдық түптөсемде молекулярлы-түйінді эпитаксия әдісімен өсірілген кристаллографиялық бағыты (111) арсенид галлий қабыршағының құрылымдық қасиеттері зерттелді. Өсірілген қабыршақтардың комбинациондық таралу спектрлері монокристаллды GaAs қабыршақтарына сынды бойлық (LO) екі сызықпен және фонндардың көлденең (TO) оптикалық модтарымен сипатталады. Алынған қабыршақтардың комбинациондық спектрі үшін тербелмелі модтардың ұзынтолқынды спектр бөлігіне қарай спектралды сызықтардың кеңеюі және LO мен TO максимумдарының жылжуы байқалады. Бұл өсу процесі кезінде эпитаксиалды қабаттар ішінде ақаулардың пайда болғанын көрсетеді.

Рентгендік құрылымдық анализ мәліметтері алынған NiSb-GaAs гетероэпитаксиалды қабаттарының бағыты (111) монокристаллды екенін дәлелдейді. Мұндай құрылымды 10 минут ішінде 620°С температурадағы вакуумда күйдіру комбинациондық жарық шағылуының тарылуына алып келгені көрсетілді. Сәйкесінше айтылған қабыршақтардағы жақсартылған кристаллды құрылымына көз жеткізуге болады.

**Түйін сөздер:** арсенид галлий, эпитаксиалды қабыршақ, комбинациондық жарық таралуы, электронды және атомдық-күш микроскоптары.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ АНТИМОНИДА НИКЕЛЯ**

### **Введение**

Прогресс в современной электронике тесно связан с созданием полупроводниковых гетероструктур, среди которых одно из важнейших мест занимают структуры на основе полупроводников  $A^{III}B^V$  и их твердых растворов. За несколько десятилетий, прошедших со времени получения первых гетероструктур, область их применения охватила практически все сферы человеческой деятельности. Электронные устройства на основе гетероструктур используются в телекоммуникационных системах, в системах спутникового телевидения, в бытовой технике, в космических программах и других отраслях науки и техники (солнечные элементы, диоды Ганна, резонансно-туннельные диоды, различные виды сенсоров) широко используются в опто- и наноэлектронике [1-4].

Рекордные значения эффективности фотопреобразователей (45-47%) также получены на основе гетероструктур [5]. В настоящее время гетероструктурная концепция стала основным принципом создания новых полупроводниковых материалов для электроники и оптоэлектроники.

Одной из важнейших характеристик полупроводникового материала является совершенство его структуры. Эффективность работы полупроводникового прибора и его надежность зависят от типа и концентрации поверхностных и объемных дефектов, наличия напряжений в кристаллах и эпитаксиальных пленках, скорости переноса потоков веществ из которых формируется пленка, процессов диффузии и распада твердых растворов, выделение примесей и других факторов.

Контроль структуры исходной монокристаллической подложки и выращенных на них эпитаксиальных пленок является неотъемлемой частью современной технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем [6].

Метод рентгеновского анализа по сравнению с другими методами позволяет осуществлять неразрушающий контроль качества структуры, проводить анализ материалов любого химического и фазового состава, обеспечивать высокую точность определения периода кристаллической решетки, кристаллографической ориентации как подложки, так и эпитаксиальной пленки и их степень совершенства. Дополнительную инфор-

мацию о качестве выращенных структур можно получить при использовании метода комбинационного рассеяния света, электронной и атомно-силовой микроскопии.

Все эпитаксиальные методы связаны с общей проблемой – потребностью в дешёвых подложках большой площади, которые структурно, химически, оптически и механически согласованы с полупроводниками. Наличие достаточно толстой (сотни микрон) полупроводниковой подложки создает последовательное сопротивление, ухудшающее параметры приборов, ухудшает экономические показатели (для работы приборов необходимы слои GaAs толщиной несколько микрометров), ограничивает теплоотвод от активной части прибора, что также сужает область применения таких приборов. Поиск новых материалов, пригодных для применения в качестве материалов подложек для эпитаксии арсенида галлия, к тому же с большей доступностью и достаточной дешевизной, был продолжен и продолжается до сих пор [7]. Использование в качестве подложек более дешевого кремния [8-10] также требует решения множества проблем: заметное несоответствие кристаллических решеток арсенида галлия и кремния (~ 4%), наличие на поверхности кремниевых подложек трудноудаляемых при температуре эпитаксии GaAs тонких слоев оксида кремния и большая разница (в два раза) коэффициентов термического расширения кремния и арсенида галлия.

Целью работы является исследование структурных свойств эпитаксиальных пленок GaAs, выращенных на монокристаллических подложках из NiSb, обладающих металлическим типом проводимости и высоким коэффициентом теплопроводности. Использование такой структуры позволит за счет уменьшения последовательного сопротивления приборов и увеличения тепловой мощности рассеяния повысить эффективность фотопреобразователей, мощность и рабочие частоты СВЧ – приборов.

### Экспериментальная часть

Подложки NiSb для создания гетероэпитаксиальных структур GaAs/NiSb изготавливались из пластин, вырезанных из монокристаллического слитка NiSb с ориентацией (0001), выращенного методом Бриджмена. Такая плоскость обеспечивала рост эпитаксиальной пленки GaAs в направлении (111), при этом рассогласование характерных параметров решеток NiSb и GaAs не превышало 0,4 %, в результате чего исключается

образование переходной области между подложкой и пленкой. Измерения электропроводности, проведенные на монокристаллах антимонида никеля показывают, что по электропроводности они более чем на порядок превосходят электропроводность сильнолегированного (до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>) арсенида галлия и составляет  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

На установке молекулярно пучковой эпитаксии «Эпиарс» выращены эпитаксиальные слои арсенида галлия с кристаллографической ориентацией (111) на подложках из арсенида галлия (111) и на подложках из антимонида никеля (0001). Эпитаксиальные слои арсенида галлия выращивались в режиме стандартных условий роста: предельный вакуум, достигнутый после недельного отжига ростовой камеры в наших условиях, составлял -  $2 \cdot 10^{-10}$  Па. Рабочий вакуум в процессе роста эпитаксиальных слоев –  $1 \cdot 10^{-2}$  или  $1 \cdot 10^{-3}$  Па, в зависимости от скорости напыления мышьяка, давление в камере в процессе роста основном определяется упругостью паров мышьяка в ростовой камере.

С помощью методов комбинационного рассеяния света, оптической и электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа проанализировано качество эпитаксиальных слоев GaAs и выполнена оптимизация технологии их выращивания. Исследование комбинационного рассеяния света производилось с использованием спектрометра NT-MDT Ntegra Spectra, при возбуждении лазером мощностью 25 мВт на длине волны 477 нм, поверхность эпитаксиальных пленок исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200 i, а структура пленок проверялась на автоматическом рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-7.

### Результаты и обсуждение

При эпитаксиальном механизме роста пленок арсенида галлия на кристаллических подложках антимонида никеля (NiSb) для получения структурно-совершенных пленок необходимо преодолеть ряд препятствующих факторов:

– Рассогласование параметров кристаллических решеток подложки и пленки (отметим, что для системы NiSb – GaAs это рассогласование составляет 0,4 %).

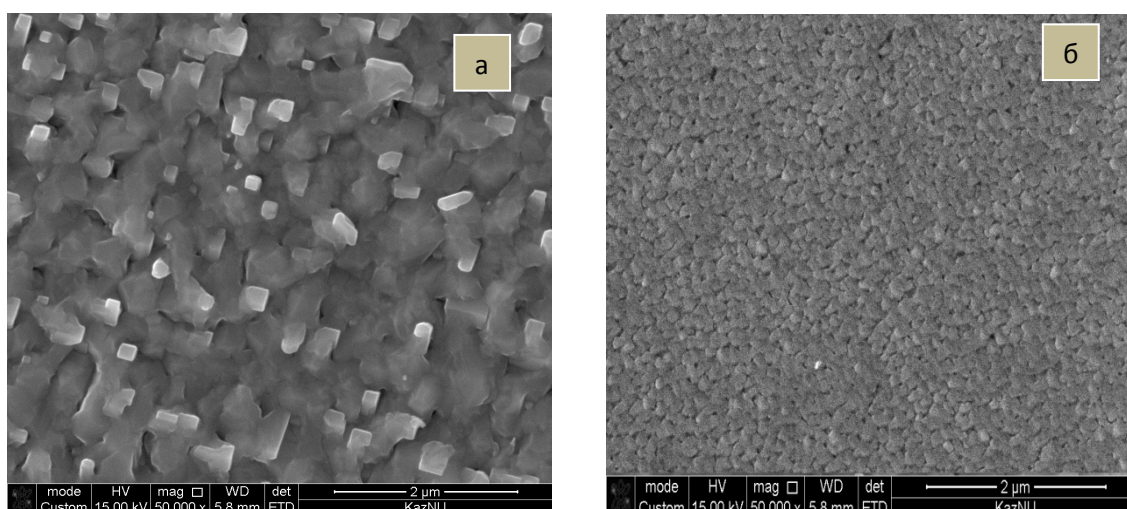
– Несовершенство поверхности подложки и необходимость тщательной ее подготовки, включая создание на ее поверхности оптимальной морфологии и химическую очистку подложки от загрязнений и оксидов.

– Различающиеся температурные коэффициенты расширения подложки и пленки необходимость выбора оптимальной температуры роста и отжига.

– Необходимость выбора оптимального соотношения потоков Ga/As.

Нарушение каких либо из перечисленных условий приводит к росту эпитаксиальных пленок с высокой плотностью дефектов и малой подвижностью носителей.

Основным параметром, влияющим на структуру растущей эпитаксиальной пленки GaAs, является температура поверхности подложки. Как показали результаты исследований, структура эпитаксиальных слоев арсенида галлия при изменении температуры подложки от 240<sup>0</sup>С до 650<sup>0</sup>С, меняется от текстурированного поликристалла, мозаичного монокристалла к монокристаллическому полупроводнику (рисунок 1).



**Рисунок 1** - Микрофотография поверхности эпитаксиальной пленки GaAs: (а) – поликристалл, (б) – монокристалл

С увеличением температуры увеличивается скорость перемещения атомов по поверхности, поэтому повышается вероятность «благоприятных встреч» с исходными центрами кристаллизации. Этим можно объяснить существование так называемой *эпитаксиальной температуры*, выше которой растут ориентированные монокристаллические эпитаксиальные слои, ниже – разоориентированные поликристаллические. При температуре подложки 650<sup>0</sup>С наблюдалось уменьшение скорости роста эпитаксиальной пленки, связанное с процессом реиспарения адсорбированных на поверхности атомов галлия и мышьяка.

Таким образом, в результате исследования морфологии поверхности пленок, их свойств и структуры были определены оптимальные технологические условия их роста: температура подложки 600<sup>0</sup>С, температура источника мышьяка 240<sup>0</sup>С, температура источника галлия 960<sup>0</sup>С.

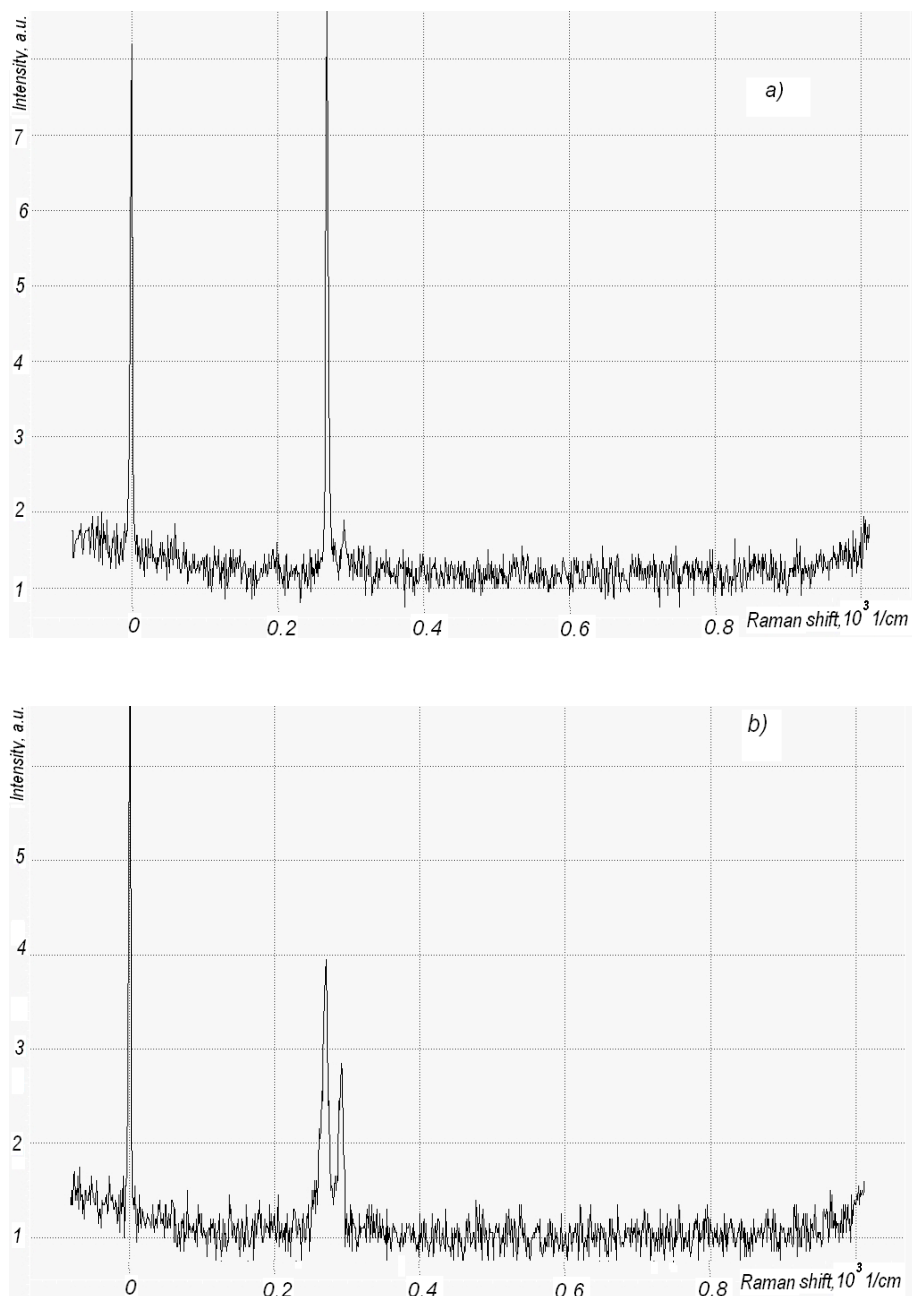
На рисунке 2 представлены спектры комбинационного рассеяния света кристаллического

монокристаллического GaAs (111) выращенного по методу Чохральского (кривая (а)) и эпитаксиальной пленки GaAs толщиной 2 мкм (кривая (б)). Значения частот и ширин линий оптических мод кристаллического GaAs равны соответственно 292.0 и 4.1 см<sup>-1</sup> для LO-фонона и 269.0 и 4.5 см<sup>-1</sup> для TO-фонона.

При переходе к эпитаксиальным слоям GaAs в спектрах наблюдается низкочастотный сдвиг и уширение обеих фононных линий. Спектры комбинационного рассеяния света в полученных пленках GaAs толщиной 0,2 мкм также характеризуются двумя линиями продольных и поперечных оптических мод TO (271 см<sup>-1</sup>) и LO (293 см<sup>-1</sup>) – фононов, положения пиков и полуширина линий которых характерны для объемного монокристаллического GaAs (рисунок 2). Сдвиг для TO-моды составляет 2 см<sup>-1</sup>, а ширина линии 6.1 см<sup>-1</sup>, тогда как для LO-моды сдвиг равен 1 см<sup>-1</sup>, при полуширине линии 8 см<sup>-1</sup>. Наряду с описанными выше изменениями происходит также перераспределение интенсивностей между TO- и LO-модами.

Поскольку глубина проникновения зондирующего лазерного излучения при 477 нм составляет для GaAs  $\sim 100$  нм, то спектры ком-

бинационного рассеяния дают информацию о структуре эпитаксиальной пленки в пределах 0,1 мкм от поверхности пленки.



**Рисунок 2** - Спектры комбинационного рассеяния света:  
а) монокристаллический GaAs, б) эпитаксиальная пленка GaAs толщиной 2 мкм

Сдвиг максимумов TO и LO мод в длинноволновую область спектра и уширение линий указывает на образование дефектов внутри эпитаксиального слоя во время процесса роста. Более того, спектры эпитаксиальных пленок

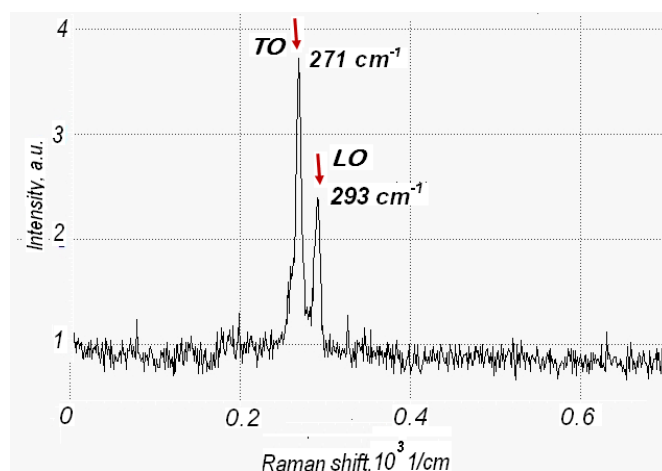
GaAs демонстрируют широкий пик с центром на  $200 \text{ см}^{-1}$ , связанный с колебательными модами кластеров мышьяка [6]. Избыток мышьяка на поверхности GaAs способствует образованию связей As-As и связанные с As точечные



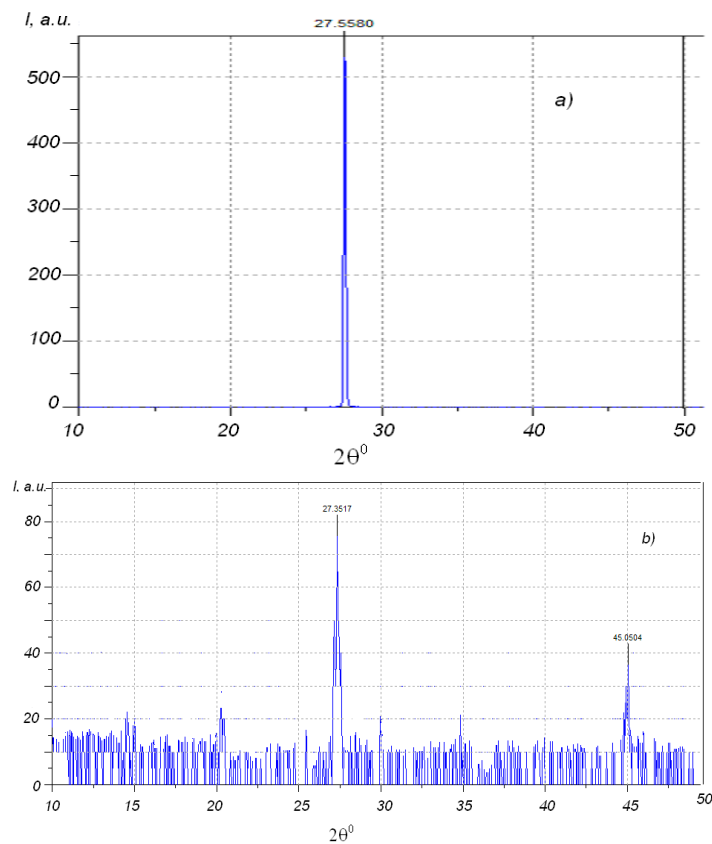
дефекты, такими как антиструктурные дефекты и вакансии Ga. Эти дефекты вызывают изменение средней массы и эффективного ионного заряда, что ведет к сдвигу пиков комбинационно-

го рассеяния в длинноволновую область.

Для пленки толщиной 0,15 мкм (рисунок 3) был выявлен пик на 260 нм, приписываемый кристаллическому мышьяку [6].



**Рисунок 3** - Спектр комбинационного рассеяния света эпитаксиальной пленки GaAs толщиной 0,15 мкм



**Рисунок 4** - Дифрактограммы: а) монокристалл GaAs (111), б) эпитаксиальная пленка

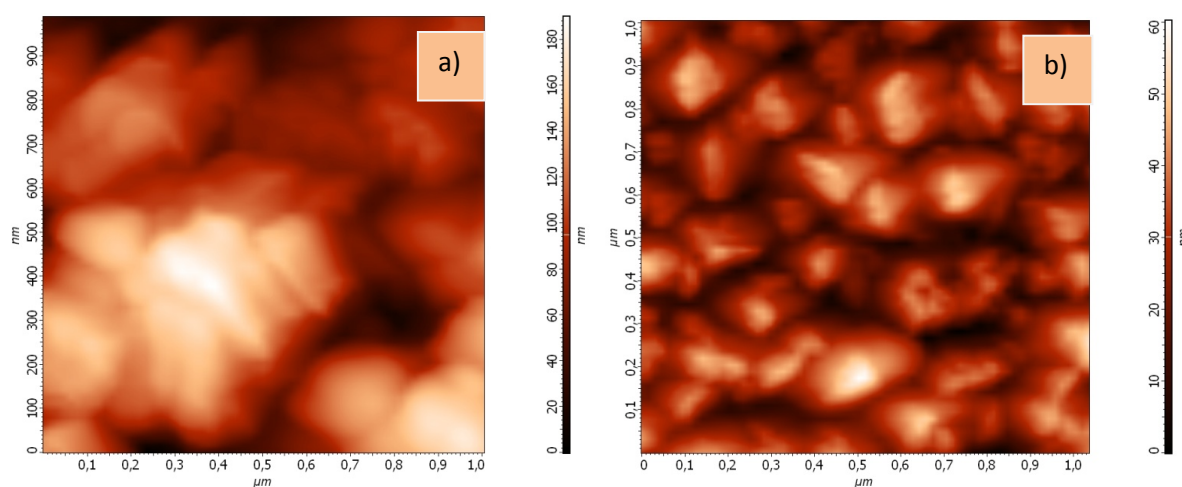
На рисунке 4 представлена дифрактограмма монокристалла GaAs (111), выращенного методом Чохральского и исследуемой эпитаксиальной пленки.

Основной пик при  $2\theta = 27^\circ$  соответствует плоскости (111) для арсенида галлия. Расчет постоянной решетки эпитаксиальной пленки GaAs по формуле Вульфа-Брэггов [11] дает значение  $a=5.653\text{\AA}$ . Параметры кристаллической решетки совпадали с данными картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [12]. Интенсивность пик на  $2\theta = 45^\circ$  в два раза меньше чем при  $2\theta = 27^\circ$  и соответствует кристаллографической плоскости GaAs (220). Отжиг такой структуры в вакууме при температуре  $620^\circ\text{C}$  в течении 10 минут приводил практически к полному исчезновению пика от плоскости (220), наблюдался только пик при  $2\theta = 27^\circ$ . Результаты анализа дифрактограмм свидетельствуют о необходимости отжига эпитаксиальных структур для получения качественных слоев арсенида галлия с ориентацией (111).

Рентгенограммы полученных гетероэпитаксиальных структур NiSb-GaAs, показывают

наличие пиков, соответствующих кристаллической структуре арсенида галлия и антимонида никеля. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что полученные гетероэпитаксиальные слои являются монокристаллическими с ориентацией (111) и параметры кристаллической решетки совпадали с данными картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Морфология пленок изучалась с помощью атомного силового микроскопа NT-MDT Ntegra Therna. Исследование морфологии эпитаксиальных структур с использованием метода атомной силовой микроскопии выявило ее зависимость от морфологии подложки и метода ее обработки перед эпитаксией пленок GaAs. Данные АСМ-изображения демонстрирует морфологию эпитаксиальных пленок, в случае неоптимальной обработки поверхности подложки, так и для травителя, после обработки которым качество пленок улучшается. На рисунке 5 представлены изображения поверхности эпитаксиальных пленок, выращенных на подложках из антимонида никеля, обработанными различными травителями.



**Рисунок 5** – АСМ изображения поверхности эпитаксиальной пленки GaAs, выращенной на подложке NiSb, обработанной в травителе: а)  $\text{HNO}_3+\text{HF}$  (1:1), б)  $\text{Br}_2+\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:10)

Поверхность эпитаксиальных пленок GaAs, выращенных на подложках NiSb, предварительно обработанных в травителе  $\text{HNO}_3+\text{HF}$  (1:1) характеризуется островковой структурой с характерным размером 120-150 нм. Функция распределения высоты профиля для исследуемых пленок хорошо аппроксимировалась гауссовской кривой с максимумом на 120 нм. Для эпитаксиальных структур, выращенных на подложках

NiSb, предварительно обработанных в травителе  $\text{Br}_2+\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:10) наблюдалось уменьшение размеров островков в 3-4 раза, а высоты островков в два раза по сравнению с образцами, обработанными в  $\text{HNO}_3+\text{HF}$ , как видно на рисунке 5 б). Меньшие размеры неоднородностей на поверхности исходной подложки приводят к тому, что эпитаксиальная пленка, выращенная на такой подложке также более однородна. Та-

кие пленки, как показали измерения фотолюминесценции, характеризуются большей интенсивностью фотолюминесценции при комнатной температуре, более узкими пиками комбинационного рассеяния света, что свидетельствует об улучшенной кристаллической структуре в таких пленках.

## Выводы

На установке молекулярно-пучковой эпитаксии «Эпиарс» выращены эпитаксиальные слои арсенида галлия с кристаллографической ориентацией (111) на подложках из арсенида галлия (111) и на подложках из антимонида никеля (0001). С использованием методов комбинационного рассеяния света, электронной и атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа проанализировано качество эпитаксиальных слоев GaAs и выполнена оптимизация технологии их выращивания.

Спектры комбинационного рассеяния света в полученных пленках GaAs характеризуются двумя линиями продольных и поперечных оптических мод LO ( $271 \text{ см}^{-1}$ ) и TO ( $293 \text{ см}^{-1}$ ) – фононов, положения пиков и полуширина линий которых

характерны для объемного монокристаллического GaAs. Рентгенограммы полученных гетероэпитаксиальных структур NiSb- GaAs, показывают наличие пиков, соответствующих кристаллической структуре арсенида галлия и антимонида никеля. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что полученные гетероэпитаксиальные слои являются монокристаллическими с ориентацией (111) и параметры кристаллической решетки совпадали с данными картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

В результате исследования пленок, их свойств и структуры были определены оптимальные технологические условия их роста: температура подложки  $620^\circ\text{C}$ , температура источника мышьяка  $240^\circ\text{C}$ , температура источника галлия  $960^\circ\text{C}$ .

В пленках, полученных при оптимальных технологических режимах при температуре подложки  $620^\circ\text{C}$  и обработке поверхности подложки полирующим травителем, значение концентрации носителей составляло  $(3-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Такая концентрация носителей является приемлемой для изготовления на выращенных гетероструктурах различных приборов, включая фотопреобразователи и диоды СВЧ диапазона.

## References

- 1 Alferov Zh. I., Andreev V. M., Romyantsev V. D. Solar photovoltaics: Trends and prospects // *Semiconductors* - 2004.-V.38, No 8.- P.899-908.
- 2 Hudait M.K., Zhu Y., Jain N., Hunter J.L. Structural, morphological, and band alignment properties of GaAs/Ge/GaAs heterostructures on (100), (110), and (111)A GaAs substrates // *J. Vac. Sci. Technol. B*.- 2013. - Vol. 31, No. 1. - P.1206-1215.
- 3 Deniz A.R., Çaldıran Z., Metin Ö, Can H., Meral K, Aydoğan Ş. Schottky diode performance of an Au/Pd/GaAs device fabricated by deposition of monodisperse palladium nanoparticles over a p-type GaAs substrate.// *Materials Science in Semiconductor Processing*. -2014. - Vol.27. - P. 163-169.
- 4 Bennett M.F., Bittner Z.S.<sup>1</sup>, David V. Forbes D.V., Tatavarti S.R., S. Phillip Ahrenkiel S.P., Wibowo A, Noren Pan N., Kevin Chern R. // Hubbard M. Epitaxial lift-off of quantum dot enhanced GaAs single junction solar cells // *Appl. Phys. Lett.* - 2013. Vol.103. - P.902-914.
- 5 Miller N., Patel P., Struempel C., Kerestes C., Aiken D., Sharps P. Terrestrial Concentrator Four-junction Inverted Metamorphic Solar Cells With Efficiency > 45% // *Proceedings of the 40 th IEEE PVSEC*. - Denver, USA, - 2014. - P. 12-14.
- 6 Wong C.G., Benett N.S., McNally P.J., Galina B., Tejedor P., Benedicto M., Molina-Aldareguia J.M., Monaghan S., Yurley P.K., Cherkaoui K. Multi-Technique Characterisation of MOVPE-Grown GaAs on Si // *Microelectr. Engineering*. – 2010. № 88.- P. 472-479.
- 7 Campomanes R.R., Dias da Silva J.H., Vilcarromero J., Cardoso L.P. Crystallization of amorphous GaAs films prepared onto different substrates // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2002. № 299–302. – P. 788–792.
- 8 Shi Y., Guo H., Ni H., Xue C., Niu Z., Tang J., Liu J., Zhang W., He J., Li M., Yu Y. Optimization of the GaAs-on-Si Substrate for Microelectromechanical Systems (MEMS) Sensor // *Application. Materials*. – 2012. № 5.- P. 2917-2926.
- 9 Cederberg J.G., Leonhardt D., Sheng J., Li Q., Carroll M.S., Han, S. GaAs/Si epitaxial integration utilizing a two-step, selectively grown Ge intermediate layer // *J. Cryst. Growth*.- 2010. № 312. - P. 1291–1296.
- 10 Richter M., Rossel C., Webb D.J., Topuria N., Gerl C., Sousa M., Marchiori C., Caimi D., Siegwart Y., Rice P.M., Fompeyrine J. GaAs on 200 mm Si wafers via thin temperature graded Ge buffers by molecular beam epitaxy // *J. Cryst. Growth*.- 2011. № 323.- P. 387–392.
- 11 Powder Diffraction. Theory and Practice. Edit. by R.E.Dinnebier and S.J.L. Billinge. RSC Publishing, Cambridge, UK. – 2008. 582 p.
- 12 International Tables for Crystallography. Boston, USA. – 1983. Vol.A. – 855 p.