

УДК 621.315.592 : 536.717

ДИСЛОКАЦИИ В ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ И КРЕМНИЯ*

Ю. Г. Сидоров, М. В. Якушев, А. В. Колесников

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: sidorov@isp.nsc.ru*

Эллипсометрическим исследованием *in situ* установлены различные механизмы начальных стадий выращивания ZnTe на подложках GaAs(301) и Si(301) методом молекулярно-лучевой эпитаксии: на подложках GaAs(301) рост с самого начала происходит послойно, тогда как на подложках Si(301) начинается с формирования трёхмерных зародышей. Согласно расчётам дислокации несоответствия (ДН) вводятся в плёнку ZnTe на стадии формирования первых монослоёв. В результате введения ДН решётка плёнки разворачивается относительно решётки подложки, что подтверждается рентгеновскими измерениями. Прорастающие участки ДН в гетероструктурах CdTe/ZnTe/GaAs(301) и CdTe/ZnTe/Si(301) исследованы с помощью селективного травления. Установлено, что дислокационные ямки травления имеют различную форму, что указывает на существование различных типов прорастающих дислокаций. При послойном травлении наблюдалось увеличение плотности дислокаций вглубь плёнки CdTe, что свидетельствует об аннигиляции дислокаций в процессе роста плёнок CdTe. Скорость аннигиляции выше в плёнках, выращенных на GaAs(301), чем на Si(301). Возможно, это связано с более высокой подвижностью дислокаций в плёнках CdTe на подложках GaAs(301).

Ключевые слова: гетероэпитаксиальные структуры CdTe/ZnTe/GaAs(301) и CdTe/ZnTe/Si(301), механизм зарождения, дислокации, молекулярно-лучевая эпитаксия.

Введение. Изготовление гетероструктур с относительно высокой разностью параметров сопрягаемых материалов и низкой плотностью прорастающих дислокаций (ПД) является важнейшей задачей полупроводникового материаловедения. Эта проблема стоит и при выращивании КРТ на подложках из арсенида галлия и кремния [1, 2]. Для гетероэпитаксиальных слоёв дефекты кристаллического строения и в первую очередь дислокации несоответствия (ДН) являются необходимым равновесным элементом структуры, который обеспечивает релаксацию напряжений. Поэтому в большинстве случаев избежать генерации дислокации при гетероэпитаксии невозможно, а иногда и нецелесообразно, поскольку может возникнуть сильная макродеформация эпитаксиального слоя, вплоть до его разрушения. Таким образом, одна из важных проблем гетероэпитаксии — не устранение дефектов структуры вообще, а создание их оптимального распределения по объёму гетеросистемы. Прежде всего, под этим понимается максимальное уменьшение количества структурных дефектов в рабочей области гетеросистемы, которые в наибольшей степени ухудшают электрофизические и оптические свойства материала. В настоящее время не существует чётких представлений о возможностях снижения плотности ПД в гетероэпитаксиальных системах.

*Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.518.11.7091) на оборудовании Центра коллективного пользования «Наноструктуры».

Цель данной работы — исследование начальных стадий формирования гетероэпитаксиальных структур CdTe/ZnTe/Si(301) и CdTe/ZnTe/GaAs(301) в методе молекулярно-лучевой эпитаксии и влияния механизма зарождения на снижение плотности прорастающих дислокаций.

Введение дислокаций несоответствия. Наиболее полно разработан вопрос о причинах введения дислокаций при сопряжении кристаллических решёток, рассогласованных по параметру. Упругие деформации или смещения (смещения атомов относительно положений в невозмущённой кристаллической решётке) вызывают напряжения. В результате деформаций и вызванных ими напряжений в объёме возникает избыточная энергия E_ε . С увеличением толщины плёнки запасённая в ней энергия упругих деформаций растёт. Энергия сетки ДН, пластически релаксирующей плёнку, приходится на единицу площади и равна E_d . Полная энергия плёнки — это сумма $E_\varepsilon + E_d$. Приравнявая к нулю производную по толщине $d(E_\varepsilon + E_d)/dh$, находим критическую толщину $h_{кр}$ введения дислокаций несоответствия [3], т. е. минимальную толщину псевдоморфной плёнки, при которой становится возможным введение ДН:

$$h_{кр} = \frac{(b/b_{эфф})b(1 - \nu \cos 2\alpha)}{8\pi f(1 + \nu)} \left(\ln \frac{\beta hc}{b} + 1 \right). \quad (1)$$

Здесь f — несоответствие параметров решётки подложки a_s и плёнки a_f , $f = (a_f - a_s)/a_s$; ν — коэффициент Пуассона в изотропном твёрдом теле; b — величина вектора Бюргера дислокации; α — угол между вектором Бюргера и линией дислокации; число β называется параметром ядра дислокации; $b_{эфф}$ — эффективный вектор Бюргера, т. е. компонента вектора Бюргера, лежащая в плоскости границы раздела в направлении, перпендикулярном ДН. Для сетки краевых дислокаций плоскости (100) $\alpha = 90^\circ$ и $b/b_{эфф} = 1$, введение таких дислокаций наиболее эффективно снимает несоответствие решёток. Для 60-градусных дислокаций $\alpha = 60^\circ$, $b/b_{эфф} = 1/2$, их эффективность в 2 раза ниже, чем краевых. Приведённое соотношение получено в результате равновесного термодинамического подхода и справедливо только как некий предел, к которому система будет стремиться при бесконечной выдержке или при повышении температуры. В реальной ситуации на введение ДН будут оказывать влияние кинетические факторы, связанные с данным механизмом, и поэтому обычно экспериментально наблюдается экспоненциальный рост скорости зарождения ДН с повышением температуры.

Параметры кристаллических решёток GaAs, Si, ZnTe и CdTe при комнатной температуре приведены в табл. 1. Используя данные таблицы [4], получим: $f_{ZnTe/Si} = 0,123$, $f_{CdTe/Si} = 0,193$, $f_{ZnTe/GaAs} = 0,08$, $f_{CdTe/GaAs} = 0,147$.

Взяв из работы [5] значения модуля сдвига $G_{ZnTe} = 7,78$ ГПа, коэффициента Пуассона $\nu_{ZnTe} = 0,315$ и длины вектора Бюргера $b = 4,31$ Å для 60-градусной дислокации ($a_{ZnTe} = 6,10$ Å), мы можем по соотношению (1) рассчитать $h_{кр}$ для ДН, образующихся в слоях ZnTe. Строго говоря, использовать уравнение (1) для анализа основных закономерностей формирования дислокационной структуры гетеросистемы при больших f не

Таблица 1

Кристалл	Параметр решётки a , нм
GaAs	0,565
Si	0,543
ZnTe	0,610
CdTe	0,648

корректно, так как при толщине плёнки в несколько монослоёв вызывает сомнение само существование дислокационной полупетли. Поэтому оправданным является такой подход, при котором постулируется, что выше определённого f (f^*) псевдоморфный рост не происходит и уже первый монослой плёнки содержит ДН. Так, например, в работе [6], основываясь на микроскопическом подходе Франка и ван-дер-Мерве [7], определили f^* равным 0,05. Исходя из этого, можно считать, что как на подложках из кремния, так и на подложках из арсенида галлия псевдоморфный рост не реализуется и уже первый монослой плёнки ZnTe содержит ДН. В этом случае выгоднее формировать сетку ДН из краевых 90-градусных дислокаций Ломера, чем из 60-градусных, поскольку скольжения для введения дислокаций в одноатомный слой не требуется, а доля введённой пластической деформации для дислокаций Ломера в 2 раза больше.

На введение дислокаций критическое влияние оказывает механизм роста, который реализуется на начальных стадиях формирования плёнки — слоевой или трёхмерный.

Эллипсометрические исследования. На основании эллипсометрических измерений *in situ* определены механизмы зарождения плёнок ZnTe на подложках GaAs(301) и Si(301) на начальных стадиях роста. Проведено сравнение экспериментально измеренных и расчётных зависимостей толщины плёнки ZnTe от времени роста. В расчётах использовалась временная зависимость степени заполнения (η) от скорости зарождения (J) и роста (c) зародышей:

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-\pi Jc^2t^3}{3}\right). \quad (2)$$

Эффективная скорость роста плёнки

$$C_{\text{эфф}} = C_n\eta = C_n\left(1 - \exp\left(\frac{-\pi Jc^2t^3}{3}\right)\right), \quad (3)$$

где C_n — нормальная скорость роста плёнки на стационарной стадии. Данный подход предполагает, что эффективная скорость роста плёнки меняется до тех пор, пока на поверхности подложки не образуется сплошной слой осаждаемого вещества. После чего $C_{\text{эфф}}$ становится равной C_n . Толщину растущей плёнки определяли как $D = \sum C_{\text{эфф}}\Delta t$. В проведённых расчётах скорость зарождения J использовалась в качестве подгоночного параметра. Значения величин C_n и c брались из эксперимента в предположении, что $c \approx C_n$.

Экспериментальная и расчётные зависимости толщины плёнки ZnTe от времени роста на подложке GaAs(301) приведены на рис. 1. Экспериментально измеренное C_n равно 0,415 Å/с. Из рисунка видно, что совпадение экспериментальных точек и расчёта происходит, если положить $J = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При более низких значениях J в начальный момент роста скорость кристаллизации стремится к нулю, а затем увеличивается и стабилизируется при величине равной скорости стационарного роста. Толщина сначала растёт крайне медленно, а затем выходит на линейную зависимость от времени осаждения. Скорость зарождения $J = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ означает, что размер зародыша равен одному атому. При более низких температурах роста расчётные зависимости толщины растущей плёнки от времени также совпадали с экспериментально измеренными зависимостями при $J \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Отсюда следует, что кинетика зарастания поверхности в рассматриваемом случае гетероэпитаксии ZnTe на подложках GaAs(301) происходит по механизму слоевого роста и не определяется лимитирующей ролью процесса образования зародышей ZnTe.

При переходе на подложки Si(301) кинетика формирования гетероперехода меняется существенным образом. Зависимость толщины плёнки от времени роста с высокой степенью достоверности описывается моделью, учитывающей скорости зарождения и роста

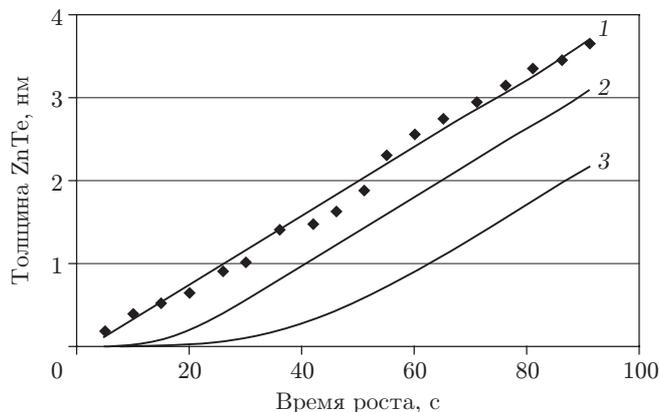


Рис. 1. Экспериментальное (точки) и расчётные (сплошные кривые) изменения толщины плёнки ZnTe в зависимости от времени на начальных стадиях роста. Для экспериментальной кривой температура роста 370 °С. Кривая 1 — $J = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, 2 — $J = 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, 3 — $J = 6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

зародышей (рис. 2). Осаждение ZnTe начинается с формирования «смачивающего» слоя со скоростями несколько ангстрем в секунду, что соответствует скоростям поступления осаждаемого материала. Состав слоя отличается от стехиометрического и может быть описан формулой Zn_2Te .

При росте стехиометрической эпитаксиальной плёнки ZnTe после формирования смачивающего слоя наблюдается индукционный период, в течение которого толщина плёнки медленно растёт со временем. Длительность индукционного периода с понижением температуры уменьшается. Такой период прекращается после достижения плёнкой эффективной толщины около 2 нм. Скорость образования зародышей увеличивается с понижением температуры подложки и соответствующим повышением пересыщения.

Переход от слоевого роста к трёхмерному зарождению при большом несоответствии параметров решёток радикально меняет условия введения дислокаций несоответствия. При слоевом росте на поверхности (100) имеется больше возможностей для формирования ортогональной сетки ДН с длинными участками залегающих дислокаций и соответствен-

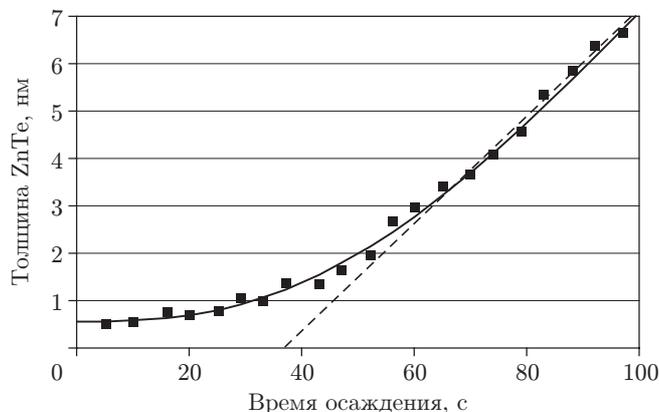


Рис. 2. Изменение толщины плёнки ZnTe на подложке из Si в зависимости от времени осаждения при температуре 300 °С (точки — экспериментальные данные, сплошная кривая — расчётная зависимость, пунктирная линия соответствует стационарной скорости роста)

но меньшей плотностью ПД. При трёхмерном зарождении и высокой плотности случайно расположенных трёхмерных островков невозможно сформировать упорядоченную ортогональную сетку ДН с длинными прямолинейными участками. В результате увеличивается вероятность образования прорастающих дислокаций. Для поверхности (301) ситуация усложняется. Прямолинейные участки смешанных [8] скользящих ДН могут быть протяжёнными и прямолинейными в гетеропереходе с ориентацией (301). Однако дислокации Ломера должны иметь вид ломаных или ступенчатых линий.

Разворот решёток. О природе дислокаций можно судить по углу разворота плёнки относительно подложки. Если несоответствие снимается одним семейством дислокаций, то угол разворота φ связан с вектором Бюргерса дислокаций следующим образом:

$$\varphi = f(b_{\perp}/b_{\parallel}). \quad (4)$$

Здесь b_{\perp} и b_{\parallel} — проекции краевой составляющей вектора Бюргерса на нормаль и на плоскость границы раздела. С увеличением несоответствия угол поворота должен расти. Расчёт по соотношению (4) даёт для плоскости (301) и наиболее эффективного семейства ломеровских ДН угол поворота равный $2,49^{\circ}$ для подложек из Si и угол поворота равный $1,93^{\circ}$ для подложек из GaAs. Для самого эффективного семейства смешанных дислокаций, у которых вектор Бюргерса b составляет с линией ДН угол 79° , углы поворота больше: $10,3^{\circ}$ для подложек из Si и $8,04^{\circ}$ для подложек из GaAs.

Экспериментальное измерение углов поворота проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М и гониометре ГУР-8. Для этого использовались: излучение $CuK\alpha$, режим одного кристалла и точность определения углового положения кристалла менее $\pm 0,05^{\circ}$.

Были исследованы семь образцов CdTe/Si(301) и четыре образца CdTe/GaAs(301), результаты приведены в табл. 2. Экспериментальные значения поворота не превышают оценочных, что свидетельствует о корректности предположения. Отличие связано с тем, что оценка произведена для одного семейства, а не для полной сетки ДН, которая может включать дислокации с разными векторами Бюргерса. Определение вкладов разных семейств дислокаций затруднительно. Экспериментально измеренные углы поворота для структур CdTe/GaAs(301) больше, чем структур CdTe/Si(301), тогда как согласно расчёту для одинаковых дислокаций поворот должен быть больше для подложек из Si вследствие большего несоответствия. Естественно предположить, что данный эффект обусловлен различием типа ДН: на Si больше ломеровских ДН, приводящих к малому повороту, а на GaAs больше полных смешанных дислокаций ДН, скользящих в плоскостях типа $\{111\}$.

Таблица 2

CdTe/Si(301)		CdTe/GaAs(301)	
№ образца	Угол поворота, град	№ образца	Угол поворота, град
КТ050421	1,31	КТ061113	2,53
КТ050418	1,50	КТ061114	2,31
КТ080624	1,30	КТ061116	4,40
КТ080620	1,59	КТ061117	3,45
КТ090113	0,87	—	—
КТ090220	0,68	—	—
КТ090218	0,81	—	—

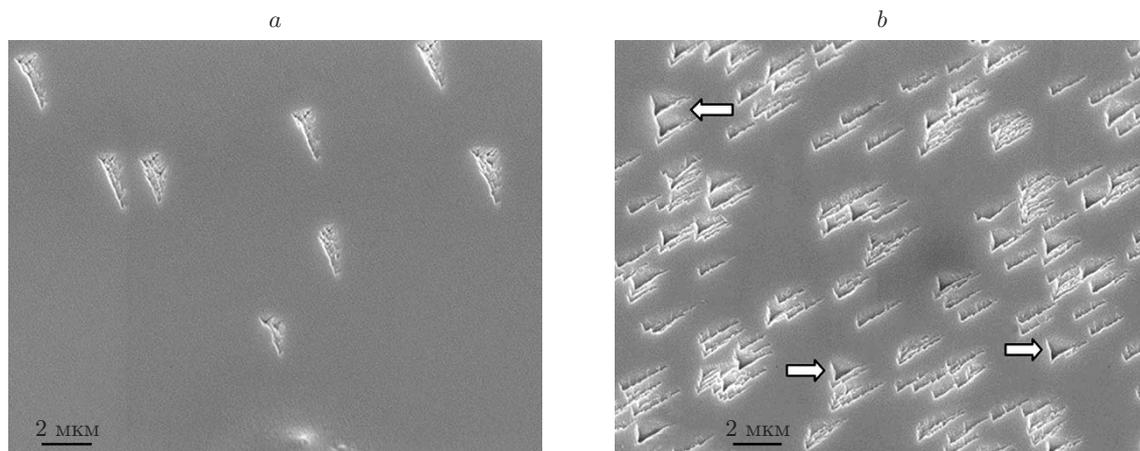


Рис. 3. Дислокационные ямки травления в плёнках CdTe(301): на подложках из арсенида галлия (a) и кремния (b)

Взаимодействие прорастающих дислокаций. По мере роста плёнки ZnTe, а затем и CdTe (на гетерогранице ZnTe/CdTe образуются новые дислокации несоответствия) прорастающие участки дислокаций удлиняются, при этом у них увеличивается возможность взаимодействия друг с другом, вследствие чего между дислокациями протекают различные реакции. Селективное травление на дислокации выявляет в плёнках CdTe, выращенных на гетероструктурах ZnTe/Si(301) и ZnTe/GaAs(301), ямки травления различного вида, соответствующие дислокациям (рис. 3). В плёнке CdTe(301) на GaAs (рис. 3, a) крутой склон ямки травления заканчивается узким участком, а противоположный склон пологий. В плёнке CdTe(301) на Si (рис. 3, b) помимо ямок травления, типичных для плёнок, выращенных на GaAs, видны ямки травления треугольной формы, у которых две стороны имеют крутой склон (показано стрелками).

Как уже указывалось, с увеличением несоответствия параметров сопрягаемых решёток и переходом от слоевого зарождения к трёхмерному может возрастать вероятность формирования ортогональной сетки ломеровских ДН, поэтому в плёнке CdTe(301) на GaAs плотность их может быть меньше, чем на Si, где несоответствие параметров существенно выше.

Механические или термические напряжения могут вызывать движение ПД. При движении дислокации возникает статистическая вероятность, что она окажется в непосредственной близости от другой дислокации. В результате поля напряжений вокруг дислокаций перекрываются. Если перекрытие приведёт к повышению энергии, дислокации будут отталкиваться, если же энергия понизится, то дислокации будут притягиваться. В случае притягивающей силы дислокации будут взаимодействовать и произойдёт аннигиляция или коалесценция. Тип взаимодействия (аннигиляция или коалесценция) определяется суммой векторов Бюргерса дислокаций.

Существует консервативный механизм движения дислокации, когда оно не сопровождается переносом материала и дислокация скользит в плоскости скольжения. И есть неконсервативный механизм, когда движение дислокации сопровождается переносом материала, например, за счёт присоединения к дислокации вакансий.

В плёнках гетеросистемы с решёткой сфалерита плоскости $\{111\}$, в которых могут скользить ДН, образуют усечённую пирамиду с основанием (301), являющимся границей раздела (рис. 4). Одна и та же смешанная ДН может участвовать в процессах скольжения, и переползания. Так, дислокация, лежащая в направлении $[1\bar{1}0]$, в зависимости от направления вектора Бюргерса может либо скользить в плоскости (111) и переползать в

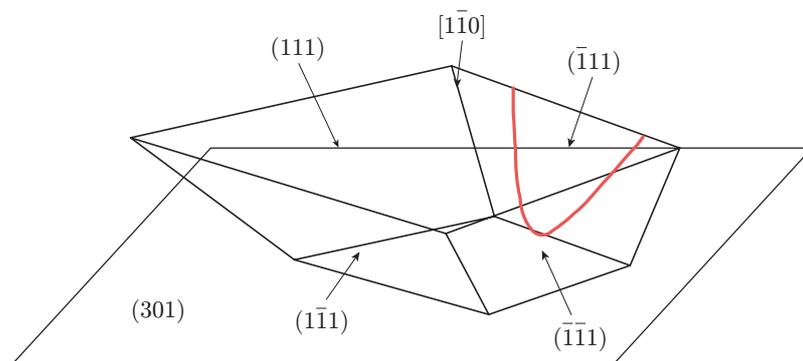


Рис. 4. Усечённая пирамида, образованная плоскостями $\{111\}$, наклонными к поверхности (301)

плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, либо скользить в плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ и переползать в плоскости (111) . Поскольку дислокация представляет собой край вставленной или удалённой полуплоскости, то изменение длины дислокации соответствует изменению площади ограничиваемой ею полуплоскости и может требовать изменения количества материала в этой полуплоскости. Увеличение длины ДН не требует переноса материала в случаях, когда прорастающая дислокация и прилегающий к ней участок ДН лежат в общей плоскости скольжения. В частности, это справедливо для чисто винтовых ПД. Пусть, например, полупетля смешанной дислокации лежит в плоскости $(11\bar{1})$ и показана кривой линией (см. рис. 4). Движение прорастающих участков рассматриваемой дислокации в этой плоскости, если они и прилегающие к ним участки ДН лежат в общей плоскости скольжения, приведёт к увеличению участка ДН, залегающего в гетеропереходе без переноса материала. Тем не менее, например, для сближения и протекания реакции между прорастающими дислокациями, скользящими в параллельных плоскостях, в некоторой степени требуется вклад переползания и соответствующее введение или выведение атомов из кристаллической решётки. Ломеровские ДН также могут увеличивать длину участков ДН без переноса материала, если их прорастающие участки распадаются на скользящие дислокации. Однако этот механизм более сложный, чем для смешанных скользящих ДН. Поэтому можно ожидать, что скорость движения смешанных скользящих дислокаций, хотя и может ограничиваться некоторым переносом материала, окажется всё-таки выше, чем ломеровских ДН.

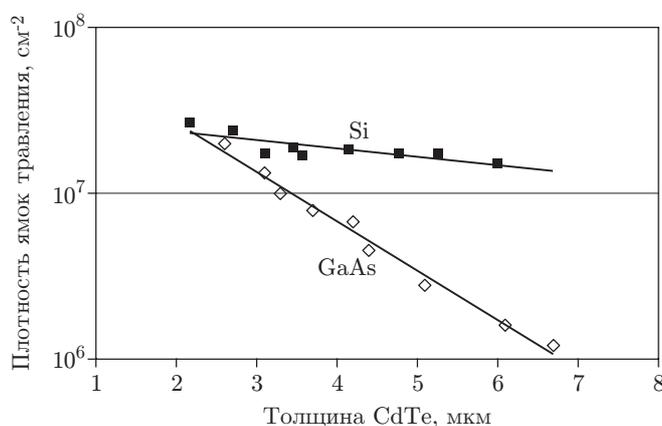


Рис. 5. Распределение дислокаций по толщине буферного слоя CdTe, выращенного на различных подложках

Исследование плотности дислокаций по толщине плёнок CdTe(301), выращенных на подложках из GaAs и Si, обнаруживает различное поведение прорастающих дислокаций. Плотность дислокаций в плёнках CdTe(301) на GaAs снижается примерно на порядок при увеличении толщины плёнки с 2 до 7 мкм (рис. 5). В то же время плотность дислокаций в плёнке CdTe(301) на Si уменьшается с увеличением толщины плёнки всего в 2–3 раза.

В работе [9] отмечалось, что в плёнках CdTe, выращенных на подложках Si(112) без дополнительной термической обработки, уменьшения плотности дислокаций по толщине не наблюдалось. Скорость снижения плотности дислокаций по мере роста плёнки определяется возможностью перемещения ПД, протекания реакций аннигиляции дислокаций и типом дислокаций. Наблюдаемое экспериментально различие в скорости изменения плотности дислокаций свидетельствует о разной скорости их движения и, следовательно, преобладающем типе. Это предположение согласуется с результатами рентгеновских измерений углов поворота.

Заключение. Дислокации несоответствия в гетероструктурах — это необходимый равновесный элемент, который обеспечивает релаксацию напряжений. Однако прорастающие дислокации, ухудшающие качество полупроводниковых изделий при попадании в активную область, являются энергетически избыточными дефектами, и имеются возможности снижения их плотности. Приведены результаты снижения плотности дислокаций по толщине плёнок CdTe в гетероструктурах CdTe/ZnTe/Si(301) и CdTe/ZnTe/GaAs(301), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. На скорость снижения плотности ПД влияют начальные стадии формирования гетероструктуры, что, возможно, определяется преобладающим типом образующихся дислокаций. Данные о механизмах зарождения плёнок ZnTe на подложках из GaAs и Si в сочетании с данными о разной скорости аннигиляции дислокаций при росте плёнок CdTe на подслое ZnTe указывают на влияние механизма зарождения ZnTe на тип образующихся дислокаций несоответствия, а именно переход к трёхмерному механизму зарождения на начальных стадиях роста в сочетании с увеличением несоответствия параметров приводит к повышению доли малоподвижных дислокаций.

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру Л. В. Мироновой за подготовку образцов и селективное травление.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варавин В. С., Дворецкий С. А., Икусов Д. Г. и др. Структуры HgCdTe для двух-спектральных фотоприёмников диапазонов 3–5 и 8–12 мкм // Автометрия. 2013. **49**, № 5. С. 68–77.
2. Предеин А. В., Сидоров Ю. Г., Сабина И. В. и др. Высококачественные длинноволновые инфракрасные матричные ФПУ формата 320 × 256 элементов на основе слоёв CdHgTe, выращенных методом МЛЭ // Автометрия. 2013. **49**, № 5. С. 78–85.
3. Matthews J. W., Blakeslee A. E., Mader S. Use of misfit strain to remove dislocations from epitaxial thin films // Thin Solid Films. 1976. **33**, Is. 1–2. P. 253–266.
4. Чикичев С. И. Гетероструктуры Cd_xHg_{1-x}Te/.../Si: вчера, сегодня, завтра // Автометрия. 1996. № 4. С. 6–31.
5. Berding M. A., Nix W. D., Rhiger D. R. et al. Critical thickness in the HgCdTe/CdZnTe system // Journ. Electron. Mater. 2000. **29**, N 6. P. 676–679.
6. Jesser W. A., Kuhlmann-Wilsdorf D. On the theory of interfacial energy and elastic strain of epitaxial overgrowths in parallel alignment on single crystal substrates // Phys. Status Solidi B. 1967. **19**, Is. 1. P. 95–105.

7. **Frank F. C., van der Merve J. H.** One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1949. **198**, N 1053. P. 216–225.
8. **Шаскольская М. П.** Кристаллография. М.: Высш. шк., 1976. 392 с.
9. **Chen Y., Farrell S., Brill G. et al.** Dislocation reduction in CdTe/Si by molecular beam epitaxy through in-situ annealing // Journ. Crystal Growth. 2008. **310**, Is. 24. P. 5303–5307.

Поступила в редакцию 25 июня 2013 г.
