

- 1968, с. 89—105.
11. Маллинз В., Секерка Р. Устойчивость плоской поверхности раздела фаз при кристаллизации разбавленного бинарного сплава.— В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 106—126.
 12. Жовнир Г. И. Устойчивость плоской поверхности эпитаксиального слоя, растущего из ограниченного объема раствора-расплава.— Пром. теплотехника, 1980, т. 2, № 1.

Поступила в редакцию 20 января 1980 г.

УДК 548.4-143 : 548.25

Н. Д. ВАСИЛЕНКО, А. М. ДЬЯЧЕНКО,
И. Е. МАРОНЧУК, Э. Е. МАРОНЧУК

(Одесса)

МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Эпитаксиальные структуры, выращенные из жидкой фазы, нашли широкое применение для изготовления полупроводниковых приборов с гомо- и гетеропереходами, а также приборов, работа которых основана на объемных и поверхностных эффектах в кристаллах [1]. Параметры этих приборов в значительной мере определяются плотностью точечных дефектов, дислокаций, малоугловых границ и включений. Несмотря на широкий фронт работ по исследованию этих дефектов, причина их возникновения в эпитаксиальных слоях изучена недостаточно; особенно слабо исследована природа микровключений [2]. Микровключения в кристалле в основном могут состоять из атомов легирующей примеси, соединений, образованных атомами легирующей примеси и атомами матрицы, скоплений вакансий, избытка одного из компонентов в бинарных соединениях.

В настоящей работе приведены результаты исследования микровключений в эпитаксиальных слоях GaAs, полученных из жидкой фазы.

Вопрос о микровключениях в эпитаксиальных полупроводниковых слоях бинарных соединений $A_{III}B_V$ впервые был остро поставлен в связи с получением из газовой фазы так называемых чистых слоев (концентрация основных носителей тока $n \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$, их подвижность $\mu \approx 200\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К), в которых концентрация донорных и акцепторных центров, рассчитанная на основе измерений электрических параметров, $N_i \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В то же время масс-спектральный анализ показывает, что количество примесных центров в таких слоях $N_0 = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т. е. на несколько порядков превышает концентрацию ионизированных центров [3, 4]. Это расхождение может быть объяснено наличием в эпитаксиальных слоях примесных скоплений (ПС) (микровыделений), которые являются электрически нейтральными, тогда как полупроводниковый материал содержит небольшое количество примесей.

Действительно, в работах [5, 6] указывалось, что в слоях GaAs высокой степени чистоты с помощью электронной микроскопии наблюдали дефекты в виде пластинчатых выделений, размеры которых составляют 50—500 нм, а их концентрация изменяется в пределах $10^9 - 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Микродифракция не показала наличия второй фазы в этих слоях даже при максимальной плотности микровыделений, что указывает на их существенную когерентность с матрицей. Авторы [6] считают, что концентрация примесей в микровыделениях составляет $10^{16} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при этом примеси в них находятся в электрически неактивном состоянии в основном в междоузельных позициях. Таким образом, по мнению авторов [5, 6], микровключения представляют собой области GaAs с повышенным содержанием примесей в матрице GaAs.

И. А. Фролов с соавторами [7] предложили механизм образования включений в чистых слоях GaAs при выращивании из газовой фазы. Механизм заключается в том, что движущаяся ступень растущего слоя собирает впереди себя примесные частицы. Когда накопится критическое количество таких частиц, они встраиваются в кристаллическую решетку GaAs в виде ПС. Авторы предложили метод определения концентрации и размеров таких ПС [8], основанный на поиске глобального экстремума оптимизации подвижности основных носителей тока, которая в таких слоях, наряду с другими механизмами рассеяния, ограничивается областью пространственного заряда. Рассчитанные этим методом с помощью ЭВМ линейные размеры ПС составляли $r \leq 0,2 \text{ мкм}$, а их концентрация — $N_s \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Используемые авторами [7, 8] методы не позволили увидеть, что содержится внутри микровключений, поэтому предложенный механизм является рабочей гипотезой, которую необходимо проверить. В этой связи особый интерес представляет работа [9], в которой, совместив метод внутреннего трения на частоте $f = 8 \text{ Гц}$ и термографический анализ, выполненный на пирометре Курнакова, авторы показали, что природа включений в таких слоях, по-видимому, связана с галлием (рис. 1). О наличии микровключений в слоях такого типа указывалось и в работах [10, 11].

В слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенных из жидкой фазы, также наблюдались микровключения, которые имели плотность $N_s \approx 10^9 \text{ см}^{-3}$ и линейные размеры $0,1 \leq r \leq 0,2 \text{ мкм}$ [12]. Их природа осталась неизвестной. Автор [12] считает, что эти включения могут быть образованы графитом, алюминием или галлием. Отметим, что в объемных монокристаллах GaP обнаружены микровключения [13] приблизительно таких же размеров, как и микровключения в эпитаксиальных слоях, выращенных из газовой и жидкой фаз. Такие дефекты в виде включений состоят из атомов избыточного галлия, однако механизм их образования не описан. В то же время известно, что при выращивании монокристаллов из растворов происходит захват растворителя растущим кристаллом. Н. Н. Шефталъ отмечает [14], что даже достаточно совершенные кристаллы сахарозы, полученные из раствора, могут содержать растворитель в виде включений до 1,2% от веса кристалла. Возможно, что при выращивании кристаллов, рассмотренных в [13], тоже происходит захват расплава и в силу его нестехиометричности образуются микровключения с избытком галлия.

Достаточно удобными методами определения состава включения являются методы, основанные на фазовых переходах I рода. Например, для выявления микровключений растворителя в кристаллах могут быть использованы методы, основанные на изменении механических свойств кристаллов в точке фазового перехода плавление — затвердевание растворителя в микровключениях при температуре плавления. В связи с этим нами исследовались температурные зависимости микротвердости и остаточных механических напряжений в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных из жидкой фазы.

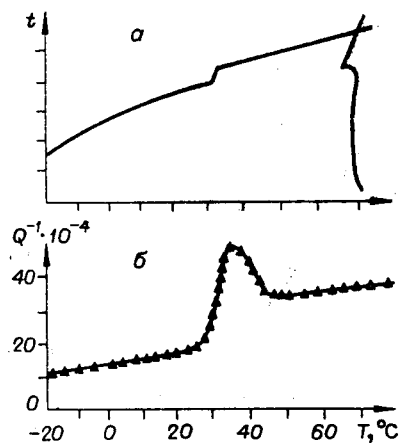


Рис. 1. Термограмма (а) и температурная зависимость внутреннего трения (б) в структурах GaAs, выращенных из газовой фазы.

Величину механических напряжений определяли оптико-поляризационным методом с использованием компенсатора Сенармона [15]. Температурные измерения осуществлялись в условиях термостатирования на плоскопараллельных образцах, которые просвечивались параллельно границе раздела слой — подложка на микроскопе МИК-4. Контроль выходного сигнала проводили с помощью устройства, содержащего селективный микровольтметр, синхронный детектор и фотоумножитель ФЭУ-83 [15]. Микротвердость и ее температурная зависимость изучались методами вдавливания и царапания с помощью микротвердомера ПМТ-5.

Эпитаксиальные слои арсенида галлия выращивались из ограниченного объема раствора-расплава на подложках высокоомного арсенида галлия ($\rho = 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с ориентацией (111) А. При использовании в качестве растворителя галлия, индия или олова выращивание осуществлялось соответственно при температурах начала кристаллизации 800, 700 и 850 °С. Толщина эпитаксиальных слоев составляла 60—100 мкм.

На рис. 2, 3 приведены экспериментальные температурные зависимости микротвердости и остаточных механических напряжений в эпитаксиальных слоях арсенида галлия.

Особенностью этих зависимостей является ступенчатое изменение микротвердости и остаточных механических напряжений при температурах, величина которых достаточно близка к температуре плавления растворителя, из него осуществлялось выращивание эпитаксиальных слоев. Это свидетельствует о том, что наблюдаемое ступенчатое изменение зависимости микротвердости и остаточных напряжений от температуры связано с фазовым переходом плавление — кристаллизация растворителя, захваченного растущим кристаллом в виде микровключений. Следует отметить, что все исследуемые слои отличались высоким морфологическим совершенством поверхности и плотность дислокаций в них не превышала $1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Проведенный по методике [8] анализ температурных зависимостей подвижностей электронов в слоях GaAs с концентрацией $n = 5 \cdot 10^{14} -$

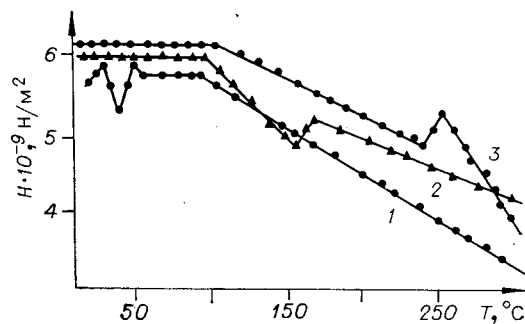


Рис. 2. Температурные зависимости микротвердости H в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных из растворов в расплавах галлия, индия и олова (соответственно кривые 1—3).

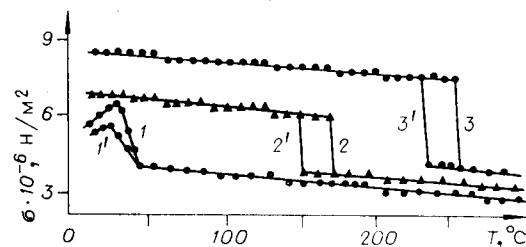


Рис. 3. Температурные зависимости механических напряжений σ в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных из растворов в расплавах галлия, индия и олова при нагревании (кривые 1—3) и охлаждении (кривые 1'—3') соответственно.

$-1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, выращенных из раствора галлия, позволил определить линейные размеры ($r = 0,1 \text{ мкм}$) и концентрацию ($N_s = 10^{13} \text{ см}^{-3}$) областей пространственного заряда, размеры которых, по-видимому, больше размеров микровключений растворителя.

Захват микровключений растворителя растущим слоем можно объяснить двумя причинами. Первая из них связана как с полицентрическим характером кристаллизации, определенным низкими значениями энергии зародышеобразования на границе жидкость — кристалл [16], так и с морфологической нестабильностью фронта кристаллизации, обусловленной образованием отрицательного градиента температуры на фронте кристаллизации. Действительно, на фронте кристаллизации возникает концентрационное переохлаждение при условии [17]

$$\frac{dT}{dx} \leq m \frac{\partial c}{\partial x},$$

где $m = \frac{\partial T}{\partial c}$ — наклон линии ликвидуса.

Градиент концентрации для случая кристаллизации эпитаксиальных слоев из ограниченного объема раствора-расплава можно оценить из выражения [18]

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{a\delta}{2D},$$

где δ — величина зазора между подложками, a — скорость изменения концентрации мышьяка в растворе, D — коэффициент диффузии мышьяка.

Тогда условие возникновения концентрационного переохлаждения на фронте кристаллизации будет определяться величиной

$$G = \frac{dT}{dx} - m \frac{a\delta}{2D} \leq 0.$$

Поскольку теплопроводность раствора-расплава выше теплопроводности твердой фазы, отвод теплоты кристаллизации осуществляется через жидкую фазу, т. е. на фронте кристаллизации образуется отрицательный градиент температуры ($G < 0$). В этом случае стимулируется морфологическая неустойчивость фронта кристаллизации, причем с понижением температуры эта неустойчивость усиливается. Естественно, что в условиях полицентрического роста при морфологической нестабильности фронта кристаллизации будет происходить захват раствора-расплава.

Вторая причина захвата микровключений растворителя связана с тем, что бипарные соединения, по крайней мере, всегда локально нестехиометричны. В таких соединениях даже при отжигах выращенных кристаллов может происходить образование микровключений за счет миграции междоузельных атомов избыточного компонента.

Различие коэффициентов термического расширения (КТР) материала эпитаксиального слоя α_1 и материала микровключения α_2 при снижении температуры на величину ΔT приводит к возникновению на границе микровключения — эпитаксиальный слой механических напряжений

$$\sigma_0 = (K_1 K_2 / (K_1 + K_2)) (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T,$$

где K_1 и K_2 — модули всестороннего сжатия материалов эпитаксиального слоя микровключения соответственно.

Величина α_2 для использованных нами растворителей в расплавленном состоянии более чем в 10 раз превышает значение α_1 . Это приводит к образованию в эпитаксиальном слое и в микровключении механических напряжений растяжения. Однако величина этих напряжений, несмотря на большие различия значений α_1 и α_2 , невелика. Это связано с высокой пластичностью расплавленного металла в микровключении.

При затвердевании расплава в микровключении происходит уменьшение величины α_2 , но из-за уменьшения пластичности (увеличения K_2)

величина механических напряжений возрастает, что и наблюдается на рис. 3.

Для микровключений расплава галлия из-за увеличения их объема при затвердевании (на 3%) остаточные механические напряжения растяжения частично снимаются при фазовом переходе. Поскольку КТР используемых нами растворителей и в твердом состоянии больше КТР GaAs, то при снижении температуры ниже температуры фазового перехода остаточные механические напряжения будут увеличиваться.

Наблюдаемое уменьшение напряжения в слоях, выращенных из расплава галлия, по-видимому, связано с фазовым превращением в твердом галлии. Гистерезисный характер исследуемых зависимостей и сдвиг температуры ступенчатого изменения микротвердости и напряжений по сравнению с температурой плавления соответствующего растворителя могут быть связаны как с наличием примесей в микровключении, так и с влиянием напряжений растяжения и размера включений на температуру фазового перехода. Вероятно, ответственны за эти изменения все три фактора.

Наличие в эпитаксиальных слоях, выращенных из раствора-расплава, микровключений растворителя оказывает значительное влияние не только на механические свойства структур, но и на их электрофизические характеристики. Так, микровключения жидкого галлия являются активными экстрагентами точечных дефектов из эпитаксиального материала, окружающего микровключения, что позволяет получать более чистый полупроводниковый материал вблизи микровключения. С другой стороны, микровключения могут оказывать существенное влияние на деградацию материала, так как при наличии градиента температуры микровключения жидкого металла будут мигрировать и коалесцировать. Возможно, что образование дефектов темных полос при деградации лазеров [19] связано с такого рода механизмом деградации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1973.
2. Мильвидский М. Г. Стехиометрия и дефектообразование в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$.— В кн.: Итоги науки и техники. Т. II. М.: ВИНТИ, 1979, с. 105—141.
3. Wolf C. M., Stillman G. E., Owens E. B. Residual Impurities in High — Purity Epitaxial GaAs.— J. Electrochem. Soc., 1970, vol. 117, N 1.
4. Di Lorenzo T. V., Marcus R. B., Lewis R. Analysis of Impurity Distribution in Homoepitaxial n on n^+ Films of GaAs Which Contain High Resistivity Regions.— J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, N 2.
5. Залетин В. М. и др. Дефекты структуры нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs.— В кн.: Материалы Всесоюз. совещания по дефектам в полупроводниках. Новосибирск, изд. ИФП СО АН СССР, 1973, с. 62—64.
6. Astakhov V. M. et al. Micromorphology and Defects Non-Doped Gallium Arsenide Layers.— Kristall und Technik, 1978, Bd 13, N 11.
7. Фролов И. А. и др. Технология изготовления субмикронных слоев арсенида галлия.— Обзоры по электронной технике. Сер. Материалы. М.: изд. ЦНИИЭлектроника, 1976, вып. 9.
8. Козейкин Б. Ф., Фролов И. А., Высоцкий С. А. Расчет подвижности электронов в эпитаксиальном n -GaAs — ФТП, 1977, т. 11, № 1.
9. Постников В. С., Паршин А. В., Рембеза С. И., Ярославцев Н. П. Внутреннее трение в полупроводниках группы $A^{III}B^V$, содержащих включения матричного металла.— Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, № 12.
10. Гудз Э. С. и др. Выращивание эпитаксиальных слоев в системе Ga—AsCl₃—H₂ при пониженной температуре.— Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы, 1977, т. 13, № 9.
11. Глушков Е. А., Гудз Э. С., Марончук И. Е., Ходыко Л. А. Электрические свойства эпитаксиальных слоев GaAs, полученных при низкой температуре в системе Ga—AsCl₃—H₂.— Электронная техника. Сер. Материалы, 1977, с. 104—107.
12. Woolhouse G. R. Inclusion-Generated Dislocation Clusters in Liquid Phase Epitaxy.— Phil. Mag., 1977, vol. 36, N 3.

13. De Kock A. J. et al. Microdefects and Striations in Dislocation-Free LEC — GaP Crystals.— J. Cryst. Growth, 1977, vol. 41, N 1.
14. Шефталъ Н. Н., Козлов Ю. А. Эволюция свободно растущего монокристалла.— В кн.: Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977, с. 69—112.
15. Василенко Н. Д., Дьяченко А. М., Марончук И. Е., Масенко Б. П. О влиянии подложки на механические напряжения в эпитаксиальных гетероструктурах $Al_xGa_{1-x}As-GaAs$.— В кн.: Кристаллизация и свойства кристаллов. Вып. 5. Новочеркасск: изд. Новочеркасского политехн. ин-та, 1978, с. 25—28.
16. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
17. Чалмерс В. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
18. Литвин А. А., Марончук И. Е. Особенности выращивания эпитаксиальных слоев из ограниченного объема раствора-расплава.— Кристаллография, 1977, т. 22, № 1.
19. Hartman R. L., Hartman A. R. Strain-Induced Degradation of GaAs Injection Lasers.— Appl. Phys. Lett., 1973, vol. 23, N 3.

Поступила в редакцию 14 января 1980 г.

УДК 621.315.592 : 543.422.8

Н. А. БЕРТ, С. Г. КОННИКОВ, В. Е. УМАНСКИЙ
(Ленинград)

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА

Введение. В середине тридцатых годов Косселем были разработаны физические основы метода рентгенографии с расходящимся пучком, позволяющего в принципе проводить локальные прецизионные измерения параметра элементарной ячейки [1]. Развитие техники формирования тонких электронных пучков, создание электронно-зондовых приборов и в связи с этим возможность получения источников рентгеновского излучения малых размеров порядка нескольких микрометров послужили дальнейшему развитию метода Косселя и способствовали созданию камеры к микроанализатору для проведения рентгеноструктурных исследований. Однако целый ряд конструктивных и методических сложностей затрудняет и по сегодняшний день широкое использование метода «истинного» Косселя для проведения рентгеноструктурных исследований непосредственно в микроанализаторе. К ним следует отнести и тот факт, что не всегда можно использовать для формирования дифракционной картины рентгеновское излучение, генерируемое в результате бомбардировки исследуемого образца электронным зондом. В связи с этим значительный интерес представляет метод широко расходящегося пучка (ШРП), реализация которого в электронно-зондовом приборе не представляет значительных трудностей [2]. Данный метод исследования имеет ряд преимуществ перед традиционными рентгеновскими методами исследования, так как обладает топографичностью и позволяет одновременно получать рефлексы от различных кристаллографических плоскостей. Кроме того, в сочетании с другими методиками, используемыми при работе на электронно-зондовом приборе (рентгеновский микроанализ, микрокатодолуминоесценция, растровая микроскопия, «индуцированный» ток и т. д.), этот метод позволяет точнее получить информацию о свойствах изучаемого объекта.

В данной работе обсуждаются возможности рентгенодифракционных исследований гетероструктур с помощью метода ШРП, реализованного конструктивно на электронно-зондовом приборе JXA-5A («Jeol», Япо-