

05

© 1991 г.

## ЭЖЭ — РОСТ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ОДНОВРЕМЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВ НА НЕСКОЛЬКИХ ПОДЛОЖКАХ

*Л. В. Голубев, А. В. Егоров, С. В. Новиков, И. Г. Савельев, В. В. Чалдышев,  
Р. Г. Шаповалов, Ю. В. Шмарцев*

Разработано кристаллизационное устройство для получения слоев и кристаллов соединений  $A_3B_5$ , пригодное к использованию как в наземных условиях, так и в условиях микроускорений. Методом ЭЖЭ в наземных условиях получены в атмосфере водорода и в атмосфере аргона слои GaAs толщиной до 2 мкм. Продемонстрирована возможность получения слоев GaAs методом ЭЖЭ одновременно на нескольких подложках в течение одного технологического процесса. Исследованы возможности кристаллизации слоев GaAs в вакууме. Анализируются параметры полученных слоев.

### Введение

Полупроводниковые соединения типа  $A_3B_5$  находят в настоящий момент широкое применение при создании оптоэлектронных приборов и приборов СВЧ электроники, что обуславливает интерес к разработкам технологий получения совершенных слоев и кристаллов с высокими электрофизическими параметрами. Метод электрожидкостной эпитаксии (ЭЖЭ), в котором рост слоя инициируется и поддерживается за счет пропускания постоянного электрического тока через границу раздела раствор-расплав — подложка, позволяет выращивать совершенные слои и объемные (толщиной до 2—4 мм) кристаллы как бинарных, так и многокомпонентных соединений  $A_3B_5$  с параметрами на уровне параметров эпитаксиальных слоев [1–3]. Установлено, что выращивание кристаллов большей толщины в наземных условиях невозможно из-за наличия конвекции в растворе-расплаве. Как показано теоретически [1], в условиях микроускорений на борту космических аппаратов при подавлении конвекции возможно получение кристаллов толщиной в несколько десятков миллиметров. Все это обусловило интерес к созданию устройств и разработке технологии ЭЖЭ для получения слоев и кристаллов в условиях микроускорений [1–4].

Одновременное получение слоев на нескольких подложках в течение одного технологического процесса является актуальным для промышленного производства, особенно в условиях ограниченности энергоресурсов, например на борту космических платформ. Поэтому исследование возможностей использования для этого легко поддающегося автоматизации метода ЭЖЭ представляется целесообразным.

Целью данной работы являлась разработка технологии ЭЖЭ и создание экспериментального устройства для получения слоев, объемных кристаллов и одновременного получения слоев на нескольких подложках как в наземных условиях, так и в условиях микроускорений. В данной работе обобщены результаты наземных испытаний. В качестве базового материала выбран наиболее широкоиспользуемый из соединений  $A_3B_5$  материал — арсенид галлия.

Кристаллизационное устройство выполнено из графита и пиролитического нитрида бора. Поскольку устройство предназначено для использования и в условиях микроускорений, то все растворы-расплавы находятся в замкнутых

резервуарах, а перемещение их осуществляется с помощью поршней. Устройство позволяет реализовать одновременное получение слоев на нескольких подложках в течение одного технологического процесса (рис. 1, а) и получение одиночных слоев и кристаллов (рис. 1, б).

Электрический контакт к нерабочей стороне подложки создавался с помощью раствора-расплава Ga—Al—As ( $X_{Al}^* \sim 5-10$  вес.%) [1-3], что позволило обеспечить, с одной стороны, удовлетворительный однородный контакт, а с другой, не подрастворить существенно подложку. Так, глубина подрастворения подложки не превышала 40 мкм при временах процесса ЭЖЭ порядка 50 ч.

Во время наземных испытаний устройство для ЭЖЭ располагалось горизонтально (рис. 1). По окончании насыщения растворов-расплавов и термостабилизации системы рабочий раствор-расплав с помощью поршня перемещался в рабочий объем между подложками (рис. 1, а) или между источником и подложкой (рис. 1, б), а раствор-расплав электрического контакта сма-

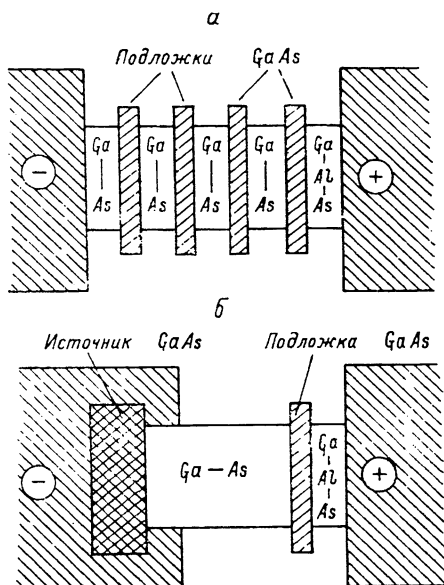


Рис. 1. Схема кристаллизационного устройства для ЭЖЭ.

а — одновременное получение слоев на нескольких подложках, б — получение одиночных слоев и кристаллов.

чивал нерабочую сторону подложки. После чего через кристаллизационную систему, находящуюся при постоянной температуре, пропускался электрический ток. В случае роста одиночных слоев и кристаллов (рис. 1, б) ток проходил по телу кассеты в обход источника для снижения джоулева разогрева системы [1]. По окончании роста ток выключался, рабочий раствор-расплав над подложкой

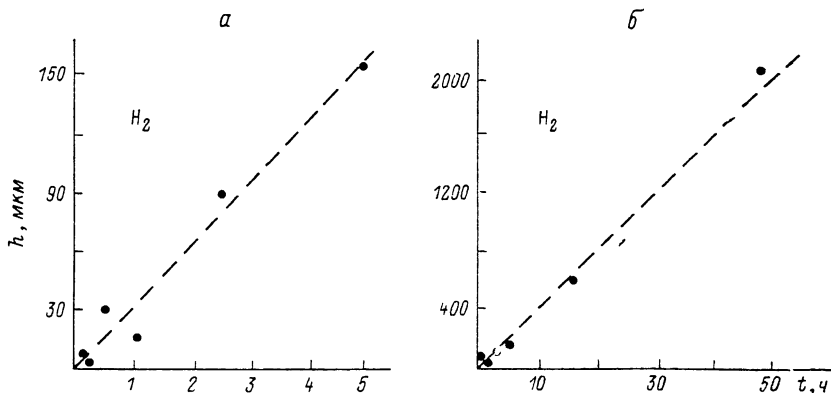


Рис. 2. Зависимость толщины слоя GaAs от времени ЭЖЭ в атмосфере проточного водорода.

заменялся на раствор-расплав Ga—Al—As ( $X_{Al}^* \sim 5-10$  вес.%) и система охлаждалась до комнатной температуры. Данная замена растворов-расплавов позволяла предотвратить рост слоя на поверхности подложки во время охлаждения системы до комнатной температуры.

Слой и кристаллы выращивались на подложках арсенида галлия АГЧО ориентации (100) толщиной 1 мм. Диаметр рабочей поверхности подложки составлял 12 мм. Время проведения процессов ЭЖЭ варьировалось от единиц минут до нескольких суток.

На рис. 2, а, б представлены экспериментальные зависимости толщины слоев GaAs от времени проведения ЭЖЭ в системе источник—раствор—расплав—подложка (рис. 1, б) в атмосфере проточного водорода при температурах процесса  $T \sim 830^\circ\text{C}$  и величине рабочего тока 8 А.

На практически всех структурах наблюдалась планарная граница раздела подложка—слой без какого-либо подрастворения подложки. На рис. 2 б — это толщина слоя, полученная как среднеарифметическое от толщин слоя, измеренных через равный шаг вдоль скола.

Как следует из рис. 2, толщина слоя практически линейно возрастает при увеличении времени проведения процесса от 5 до порядка 2000 мкм, что свидетельствует о постоянстве скорости роста. Величины скоростей 0.5—0.7 мкм/мин удовлетворительно согласуются со значениями скоростей роста, наблюдавшимися при ЭЖЭ GaAs при  $T \sim 830^\circ\text{C}$  [5]. Постоянство скорости роста при больших временах процесса находится в соответствии с теоретическим описанием процесса ЭЖЭ в системе источник—раствор—расплав—подложка после окончания начального переходного процесса [6].

Дальнейшее увеличение времени процесса роста при данных условиях его проведения не позволило получить в наземных условиях монокристаллы GaAs с размерами более 2 мм. Причиной этого являются джоулев разогрев системы и наличие конвекции в растворе-расплаве в наземных условиях [1]. По мере роста эпитаксиального слоя увеличивается суммарное сопротивление системы, возрастает величина джоулева разогрева, инициируя в свою очередь возрастание температуры фронта кристаллизации, что при некоторой критической толщине слоя приводит к срыву планарного фронта. Проведение экспериментов в условиях микроускорений позволит минимизировать конвекцию в растворе-расплаве; при этом критическая толщина по теоретическим оценкам [1] возрастает до нескольких десятков миллиметров.

На полученных слоях GaAs, особенно на слоях большой толщины, наблюдался градиент толщины слоя по поверхности подложки, обусловленный горизонтальным расположением кассеты. Величина отношения  $(h_{\max} - h_{\min})/h$  при этом достигала 50 %. Максимальное количество GaAs кристаллизуется на нижней части подложки, что, на наш взгляд, обусловлено наличием силы тяжести. Симметричная картина наблюдается и с растворением источника: более сильно в экспериментах растворяется нижняя часть источника. Проведение экспериментов в условиях микроускорений должно минимизировать этот эффект.

Электрофизические параметры слоев определялись с помощью гальваномагнитных исследований при температурах 300 и 77 К (подложка при этом шлифовывалась). Анализ распределения электрически активных примесей по площади и по толщине слоев проводился при исследовании спектров фотолюминесценции (ФЛ), полученных соответственно при сканировании по поверхности и по шлифу выращенных слоев при 4.2 К.

Все полученные в ходе экспериментов в атмосфере водорода образцы обладали  $n$ -типом проводимости с концентрацией носителей от  $10^{17}$  до  $10^{15}$  см $^{-3}$ . Основным мелким акцептором в образцах являлся углерод. Наиболее грязные ( $n \sim 10^{17}$  см $^{-3}$ ) слои вырастают при малых временах процесса ЭЖЭ или на начальных стадиях роста крупных кристаллов. По мере увеличения времени процесса кристалл как бы очищается, причем это наблюдается как при измерении отдельных слоев, так и при сканировании по толщине объемных кристаллов. Причиной этого, по-видимому, служит как уменьшение дефектности [2], так и в большей степени отжиг раствора-расплава, приводящий к его постепенной очистке при больших временах процесса роста [7]. Это обуславливает возрастание подвижности при 77 К в слоях от 4000 см $^2$ /В·с для слоев малой толщины до 1 3000 см $^2$ /В·с для слоев большой толщины, полученных при временах процесса ЭЖЭ порядка 50 ч.

Параметры слоев и кристаллов достаточно однородны по площади, о чем свидетельствуют как гальваномагнитные исследования образцов с различных участков поверхности слоя, так и результаты ФЛ при сканировании по поверхности образцов. То, что даже в наземных условиях получены однородные по

свойствам образцы, позволяет надеяться на получение в условиях микроскопических практически однородных кристаллов, что особо актуально при их промышленном использовании.

### Получение слоев одновременно на нескольких подложках

Слой арсенида галлия одновременно на нескольких подложках в течение одного технологического процесса выращивались методом ЭЖЭ в атмосфере проточного водорода (рис. 1, а). Электрический ток пропусклся через 4 подложки, расположенные последовательно. При этом соответственно величина тока через все подложки была одинакова. Толщина раствора-расплава над поверхностью подложек составляла порядка 2 мм.

На рис. 3 представлены результаты, полученные в двух экспериментах при различных временах процесса ЭЖЭ при токе 8 А и температуре  $\sim 830^\circ\text{C}$ . На 2-й и 3-й подложках вырастают слои максимальной толщины, причем значения полученных на этих подложках толщин близки друг другу. Слои, вырастающие на 1-й подложке, уступают незначительно толщинам слоев 2-й и 3-й подложек. На 4-й подложке наблюдалось островковое зарастание поверхности слоем GaAs. Полученные на подложках 1—3 слои имели планарную границу подложка—слой и зеркальную поверхность. Близость параметров слоев, вырастающих на 2-й и 3-й подложках, объясняется практической идентичностью тепловых условий роста на данных подложках и условий массопереноса компонентов раствора-расплава к фронту кристаллизации. Уменьшение толщин слоев на крайних подложках

(1 и 4) связано с большим тепловым разогревом этих подложек в процессе ЭЖЭ из-за разогрева токоподводящих графитовых электродов. При этом в случае 4-й подложки ситуация существенно ухудшается отсутствием источника.

Полученные слои GaAs имели  $n$ -тип проводимости и параметры, близкие к параметрам одиночных слоев, выращенных в идентичных условиях.

### Получение слоев в атмосфере аргона

Наиболее оптимальной средой для проведения процессов жидкофазной эпитаксии в наземных условиях является водород. Однако большая взрыво- и пожароопасность, возникающая при проведении процессов в атмосфере  $\text{H}_2$ , побудила к поиску альтернативных газовых сред для проведения ЭЖЭ на борту космических платформ. Инертный газ — аргон был выбран как одна из возможных альтернатив водородной среде.

Проведение процессов ЭЖЭ в атмосфере аргона привело к существенному повышению сопротивления кристаллизационной системы во время роста — до 0.1 Ом. Морфология поверхности слоев, выращенных в атмосфере аргона, практически не отличалась от слоев, полученных в водороде. Однако, как показало исследование сколов полученных в аргоне структур, наблюдается подрастворение рабочей поверхности подложки. Наличие подтравки обусловлено, по-видимому, высоким сопротивлением ростовой системы, приводящим к разогреву ростовой ячейки в первые моменты пропускания тока, и растворением подложки недонасыщенным при данной новой температуре раствором-расплавом. После насыщения жидкой фазы процесс растворения подложки

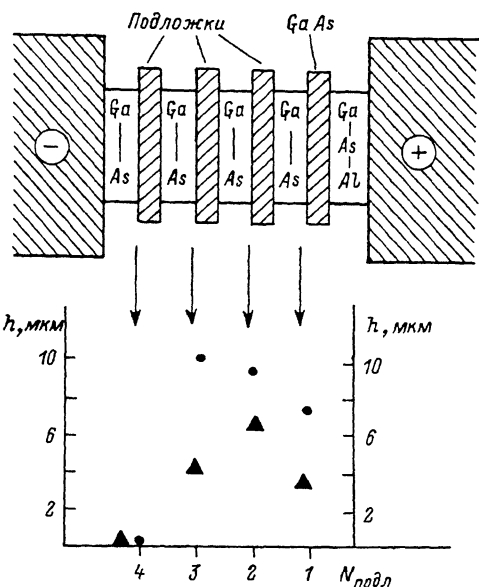


Рис. 3. Зависимости толщины слоя GaAs от номера подложки.

прекратится и начнется направленный перенос материала на подложку, обусловленный электромиграцией и эффектом Пельтье.

На рис. 4 представлена зависимость от времени ЭЖЭ толщины полученных при  $T \sim 830^\circ\text{C}$  и токе 8 А в атмосфере аргона слоев GaAs. Как и при экспериментах, в водороде наблюдается линейное увеличение толщины слоя при возрастании времени проведения процесса, однако скорость роста в аргоне ниже — 0.4—0.5 мкм/мин. Это обусловлено большей высокоомностью кристаллизационной системы. Максимальная толщина кристалла, которую удалось получить в экспериментах в аргоне, составила порядка 2 мм при временах процесса  $\sim 70$  ч. Дальнейшее увеличение толщины слоя при данных условиях ЭЖЭ не

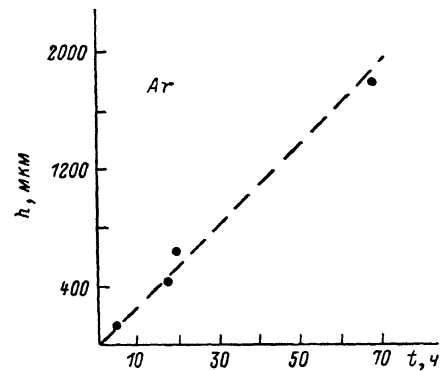


Рис. 4. Зависимость толщины слоя GaAs от времени ЭЖЭ в атмосфере проточного аргона.

представляется возможным из-за срыва планарного фронта кристаллизации. Таким образом, максимально возможные толщины слоев, полученных в атмосферах водорода и аргона в идентичных условиях, практически равны.

Слой, выращенные в атмосфере аргона имели *n*-тип проводимости. Параметры слоев достаточно однородны по площади. По мере возрастания толщины слоя (времени процесса ЭЖЭ) наблюдается очистка кристаллизующего GaAs, как это наблюдалось ранее в экспериментах в водороде. Однако в целом образцы, полученные в атмосфере аргона, имели более высокие значения концентрации фоновых примесей и меньшие значения подвижностей. Концентрация носителей в слое была ниже  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, проведенные эксперименты показали возможность получения методом ЭЖЭ слоев и кристаллов GaAs в атмосфере аргона, хотя при этом происходит подрастворение подложки и снижение электрофизических параметров слоев.

### Получение слоев в вакууме

Наиболее привлекательной атмосферой для проведения процессов на космических платформах является вакуум. Поэтому были проведены исследования возможностей проведения процессов ЭЖЭ слоев и кристаллов GaAs в вакууме.

Экспериментальные результаты, полученные при ЭЖЭ GaAs в вакууме ( $\sim 8\text{--}10 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.), представлены на рис. 5 в координатах средняя толщина кристаллизованного слоя—время пропускания тока. Температура процесса  $830^\circ\text{C}$ , ток 8 А. В образце, полученном при ЭЖЭ в течение 24 ч, толщина отдельных участков достигает 3 мм, в то время как на части подложки практически нет слоя, поэтому на рис. 5 представлен диапазон имеющихся толщин. Как следует из рисунка, при малых временах процесса количества кристаллизованного на подложке GaAs близко к значениям, полученным при ЭЖЭ в водороде (рис. 2) и в аргоне (рис. 4), хотя морфология поверхности полученных в вакууме слоев крайне неудовлетворительна. При больших временах происходит срыв планарного фронта и рост на отдельных участках подложки.

На наш взгляд, при пропускании тока через ростовую систему при ЭЖЭ GaAs в вакууме в жидкой фазе возникают два направленных потока мышьяка. Один — за счет электромиграции и диффузии по направлению к подложке — поток, инициируемый током. И второй — поток по направлению к свободной поверхности раствора-расплава, инициируемый испарением мышьяка [8]. Поскольку улет мышьяка из раствора-расплава в герметичной кассете идет относительно медленно, то при малых временах процесса удается получить планарный эпитаксиальный слой.

О том, что улет мышьяка достаточно существен, свидетельствуют данные по потере в весе источника после проведения процесса ЭЖЭ. Потеря в весе при ЭЖЭ в вакууме примерно в 3 раза превышает потери в весе при экспериментах

в идентичных условиях в водороде и аргоне. Таким образом, достаточно сильный поток мышьяка в растворе-расплаве, направленный к свободным поверхностям жидкой фазы, генерирует интенсивную конвекцию в растворе-расплаве. Следствием являются как непланарность растущих слоев, так и уменьшение критической максимальной толщины слоя, при которой происходит срыв планарного фронта кристаллизации. Результаты на рис. 5 — наглядный тому пример.

Полученные в вакууме слои GaAs имели *p*-тип проводимости и были существенно загрязнены различными фоновыми примесями.

### Заключение

В работе разработано кристаллизационное устройство для получения слоев и кристаллов соединений  $A_3B_5$  методом ЭЖЭ, пригодное к использованию как в наземных условиях, так и в условиях микроускорений. Разработана технология и методом ЭЖЭ в наземных условиях получены в атмосфере водорода слои GaAs толщиной от 3 мкм до 2 мм. Продемонстрирована возможность получения слоев GaAs методом ЭЖЭ одновременно на нескольких подложках в течение одного технологического процесса. Исследованы возможности получения слоев GaAs в безводородной среде. Установлена неперспективность вакуума как среды для процесса ЭЖЭ при получении объемных кристаллов GaAs. Экспериментально показана возможность получения методом ЭЖЭ в атмосфере аргона слоев GaAs толщиной до 2 мм. Установлено снижение электрофизических параметров слоев GaAs, полученных в аргоне по сравнению с выращенными в атмосфере проточного водорода.

Авторы выражают благодарность И. В. Бармину за постоянный интерес к работе, М. Г. Булычеву, А. В. Чибину и В. Д. Янбулатову за помощь в конструировании и изготовлении кристаллизационной ячейки, В. В. Воробьевой и О. Н. Нащеквиной за помощь в проведении экспериментов.

### Список литературы

- [1] Bryskiewicz T., Boucher C. F., Lagowski J., Gatos H. C. // J. Cryst. Growth. 1987. Vol. 82. N 2. P. 279—288.
- [2] Boucher C. F., Veda O., Bryskiewicz T. et al. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. N 1. P. 359—364.
- [3] Bryskiewicz T., Bugajski M., Bryskiewicz J., Gatos H. C. // Inst. Phys. Conf. «Gallium Arsenide and Related Compounds». 1987. N 91. Ch. 3. P. 259—262.
- [4] Kolcum E. H. // Aviation Week and Space Technology. 1984. Vol. 120. N 26. P. 100—101.
- [5] Jastrzebski L., Lagowski J., Gatos H. C., Witt A. F. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. N 12. P. 5909—5919.
- [6] Геворкян В. А., Голубев Л. В., Хачатрян А. Е., Шмарцев Ю. В. // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 3. С. 545—549.
- [7] Abrokwa J. K., Hilihell M. L., Borell G. E., Schulre D. K. // J. Electron. Mater. 1981. Vol. 10. N 4. P. 723—746.
- [8] Жауэр К. Г. // Материалы для оптоэлектроники. М.: Мир, 1976. С. 93—101.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
28 июня 1990 г.

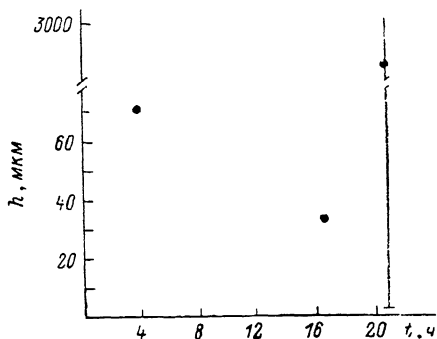


Рис. 5. Зависимость толщины слоя GaAs от времени ЭЖЭ в вакууме.