

Применение сверхбыстрого ($10^2 - 10^3$ °C/с) охлаждения раствора–расплава в жидкофазной эпитаксии полупроводников

© А.В. Абрамов, Н.Г. Дерягин, Д.Н. Третьяков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 марта 1999 г. Принята к печати 2 марта 1999 г.)

Применение сверхвысокой ($10^2 - 10^3$ °C/с) скорости охлаждения раствора–расплава существенно расширяет возможности метода жидкофазной эпитаксии. На примере систем Al–Ga–As показано влияние сверхбыстрого охлаждения на основные параметры выращиваемых слоев, такие как толщина, состав и концентрация носителей. Рассмотрены возможности метода для получения различных полупроводниковых гетроструктур с сильным (вплоть до 12%) рассогласованием параметров решеток контактирующих материалов.

1. Введение

В развитии метода жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) в последние годы наметилось новое направление, основанное на использовании при кристаллизации условий, сильно отличающихся от равновесных. Это достигается путем применения при выращивании сверхбыстрого охлаждения раствора–расплава. Специально разработанная методика, позволяющая резко охлаждать тонкий слой раствора–расплава, прилегающий непосредственно к межфазной границе, обеспечивает возможность управления скоростью охлаждения в широком интервале вплоть до значений $(10^2 - 10^3)$ °C/с [1].

Применение сверхбыстрого охлаждения позволяет существенно расширить возможности метода ЖФЭ по сравнению с широко распространенными методами выращивания из раствора–расплава. Так, например, при охлаждении со скоростями в диапазоне $(300 - 600)$ °C/с удалось получить сплошные планарные слои GaAs на Si, по своему кристаллическому совершенству не уступающие слоям, выращенным методами молекулярно-пучковой и газофазной эпитаксий, а также метастабильные твердые растворы $(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs})_{1-x}$ и $(\text{Si}_2)_x(\text{GaAs})_{1-x}$ [2].

В данной работе представлены результаты исследования влияния сильно неравновесных условий кристаллизации на основные параметры выращиваемых слоев полупроводниковых материалов на примере системы Al–Ga–As и показаны перспективы использования сверхбыстрых скоростей охлаждения раствора–расплава в технологии полупроводников.

2. Эксперимент

В данной работе был использован способ ЖФЭ, который позволяет проводить кристаллизацию в условиях сверхбыстрого охлаждения в широком температурном интервале. Сверхбыстрое охлаждение здесь создается за счет непрерывного и интенсивного отвода тепла через твердую фазу во всем заданном интервале эпитаксиального роста. Это достигается в процессе перемещения подложки, находящейся в контакте с раствором–расплавом, по "холодной" поверхности графитового кор-

пуса кассеты, температура которого уменьшается в направлении движения. Величиной скорости охлаждения здесь достаточно просто управлять путем задания распределения температуры вдоль графитового корпуса, а также выбором величины скорости перемещения. Измеренные при введении термопары в раствор–расплава значения скорости охлаждения для различных температур начала кристаллизации $(650 - 950)$ °C показали, что при градиентах температуры вдоль поверхности графитового корпуса $(20 - 50)$ °C/см скорость охлаждения может достигать значений $(300 - 600)$ °C/с. Временной и температурный интервалы роста при повышенных скоростях охлаждения составляли $(1.5 - 3.0)$ с и $(300 - 600)$ °C соответственно. В дальнейшем вплоть до комнатной температуры система остывала со средними скоростями ~ 0.5 °C/с. При выращивании структур AlGaAs сначала на подложке GaAs выращивался буферный слой $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ постоянного состава x_b , при охлаждении со скоростью 0.25 °C/мин, а затем из того же самого расплава осуществлялась кристаллизация при сверхвысоких скоростях охлаждения.

3. Измерение толщины и состава выращенных слоев

Для исследования влияния повышенных скоростей охлаждения на толщины выращенных слоев была использована бинарная система Ga–As, где при известных технологических параметрах процесса выращивания можно достаточно просто и с большой точностью рассчитать толщину осаждаемого слоя.

Толщина выращенных слоев измерялась путем визуального исследования скола структуры под оптическим микроскопом с точностью ± 0.2 мкм. Результаты измерений толщины слоев представлены в табл. 1. Расчетные значения толщины слоев, приведенные в таблице, были получены для случая равновесной кристаллизации из полубесконечного слоя раствора–расплава в условиях диффузионного ограничения, накладываемого на массоперенос в жидкой фазе. При расчете учитывались температурные зависимости коэффициента диффузии и

Таблица 1. Толщина слоя GaAs, выращенного при различных технологических режимах

T_0 , °C	v , °C/с	t , с	h_{exp} , МКМ	h_{cal} , МКМ
950	610	1.0	15.0	7.0
850	460	1.24	7.0	1.46
800	415	1.3	4.5	0.58
750	365	1.4	2.8	0.21

Примечание. T_0 — начальная температура роста, v — скорость охлаждения раствора–расплава, t — время роста слоя при сверхбыстром охлаждении, h_{cal} — расчетное значение толщины слоя, h_{exp} — экспериментально измеренное значение толщины слоя.

растворимости As в жидкой фазе. Как видно из таблицы, экспериментально полученные значения толщины слоев намного превышают расчетные. Поскольку принудительное перемешивание раствора–расплава отсутствует, увеличение толщины слоя, вероятнее всего, связано с повышением скорости массопереноса в растворе–расплаве за счет естественной конвекции, вызванной резкими температурными градиентами, возникающими в жидкой фазе. Причем наиболее сильное влияние, по-видимому, оказывает резкий горизонтальный градиент вдоль поверхности подложки.

Распределение состава эпитаксиальных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенных в условиях сверхбыстрого охлаждения, по толщине слоя исследовалось методом вторично-ионной масс-спектропии (ВИМС) на ионном микрозонде CAMECA IMS-4f. Средняя скорость ионного травления определялась по глубинам кратеров травления, измеренных с помощью механического профилометра Dektar-2000.

Измерения показали, что вне зависимости от начального состава твердой фазы, распределение AlAs по толщине слоя имеет характерный минимум. На рис. 1 для примера приведено распределение содержания AlAs по толщине слоя для двух крайних значений x_b . Как видно из рис. 1, вблизи поверхности слоя всегда наблюдается изменение состава твердого раствора в сторону увеличения концентрации AlAs. Такая зависимость является результатом совместного влияния на процесс кристаллизации сверхбыстрого охлаждения и естественной конвекции. В результате сверхбыстрого охлаждения изменение знака градиента состава твердой фазы происходит при значительно более высокой температуре по сравнению со случаем равновесного охлаждения. Сверхбыстрое охлаждение также расширяет начальный диапазон составов твердой фазы, при котором распределение содержания AlAs по толщине слоя не является монотонным.

Вольт-фарадные измерения концентрации носителей, проведенные по поверхности полученных слоев с помощью ртутного зонда, показали, что специально не легированные слои GaAs имеют n -тип проводимости с концентрацией носителей $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а слои AlGaAs $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

4. Рентгеноструктурные и фотолюминесцентные исследования

Рентгенодифракционные исследования проводились на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре TRC-1. Для коллимации и монохроматизации первичного пучка рентгеновского излучения использовался совершенный монокристалл Ge(001), асимметричный для отражения (004)CuK $_{\alpha 1}$, обеспечивающий расходимость монохроматизированного излучения — 1 угл.с. Кривые дифракционного отражения (КДО) снимались в окрестности отражения (004) для структур, выращенных на подложках GaAs(001), и в окрестности отражения (333) для структур, выращенных на подложках GaAs(111).

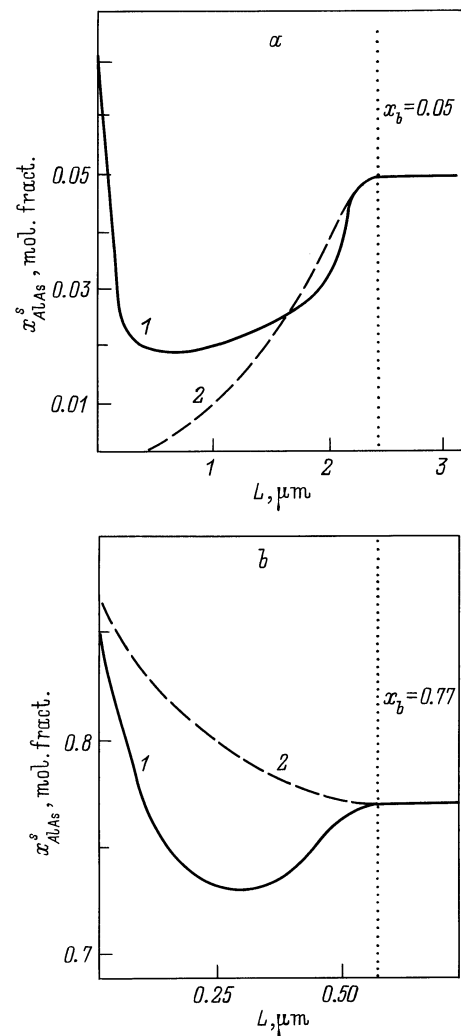


Рис. 1. Распределение концентрации AlAs (x) по толщине слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (L — расстояние от поверхности слоя). T_0 — 750 °C, v — 320 °C/с, температурный интервал роста 450 °C. 1 — эксперимент, 2 — расчет (для условий равновесного охлаждения). a — концентрация в буферном слое $x_b = 0.05$, b — концентрация в буферном слое $x_b = 0.77$.

Структурное кристаллическое совершенство исследуемых образцов оценивалось по полуширинам и коэффициентам отражения дифракционных пиков от слоя (слоев) и подложки, по наличию и протяженности интерференционной картины.

Сравнение формы и параметров расчетных кривых дифракционного отражения, полученных в рамках динамического приближения без учета диффузного рассеяния на структурных дефектах, с экспериментальными позволяет утверждать, что процесс кристаллизации полученных структур протекает в режиме эпитаксиального роста, близком к совершенному двумерному (2D). При этом возникают дефекты лишь точечного и кластерного типа, локализованные в эпитаксиальном слое. Для гомоэпитаксиальных структур GaAs/GaAs(001) полуширина дифракционного максимума составляет 10.3 угл.с.

Исследование фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при накачке образцов излучением аргонового лазера ЛГ-106 ($\lambda \cong 0.5$ мкм) при температурах 77 К. Плотность возбуждения варьировалась в диапазоне 10–1000 Вт/см².

На рис. 2 приведены спектры ФЛ образцов, различающихся содержанием AlAs в буферном слое. Приведенный на рис. 2 спектр ФЛ образца с содержанием AlAs в буферном слое $x_b \cong 0.26$ является типичным для всех структур с $x_b \leq 0.45$. Как видно из рисунка,

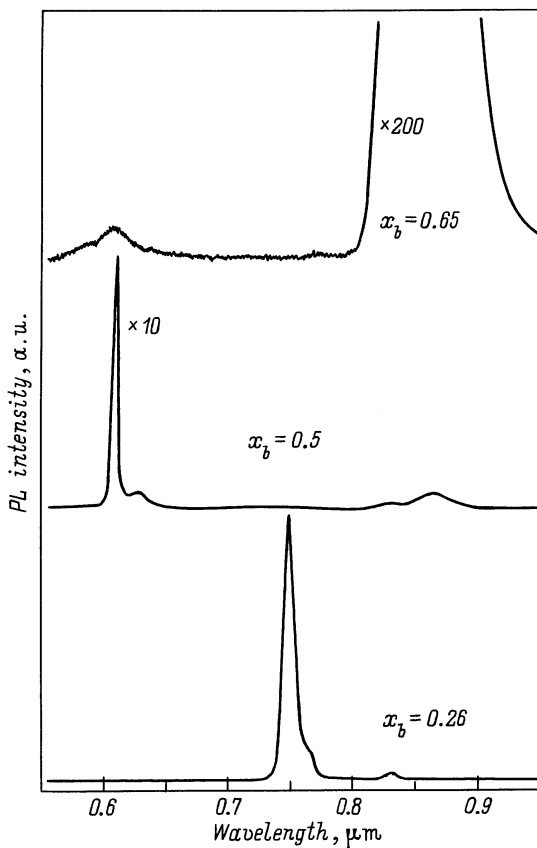


Рис. 2. Спектры ФЛ структур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с различным содержанием x_b в буферном слое, измеренные при температуре $T = 77$ К.

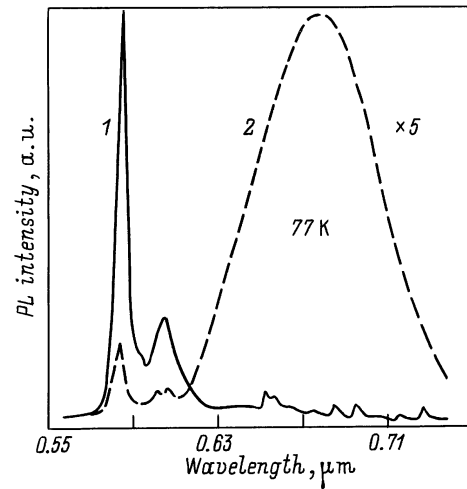


Рис. 3. Спектры ФЛ образца с $x_b = 0.5$, зарегистрированные при $T = 77$ К. 1 — исходный спектр, 2 — модифицированный спектр.

спектр содержит два максимума. Коротковолновый пик относится к излучению из области образца с минимальным содержанием AlAs, а длинноволновый спектральный максимум обусловлен излучением из области подложки. Наблюдаемые в эксперименте минимальные значения полуширины коротковолнового максимума ФЛ $\Delta h\nu$ составляли 12 мэВ. Такие значения $\Delta h\nu$ свидетельствуют о высоком качестве эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенных в условиях сверхбыстрого охлаждения раствора–расплава.

В спектрах ФЛ структур с $x_b \cong 0.6$ характерно присутствие коротковолновой полосы малой интенсивности, обусловленной рекомбинацией носителей в непрямозонном $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Наиболее интересные эффекты в спектрах фотолюминесценции наблюдались при исследовании структур с таким значением x в области минимума, при котором зависимости ширины прямой и непрямой запрещенных зон от состава ($E_g^I(x)$ и $E_g^X(x)$ соответственно) пересекаются. Типичный спектр фотолюминесценции структуры такого типа с $x_b = 0.5$, зарегистрированный при плотности возбуждения ~ 50 Вт/см², приведен на рис. 2. Более детально спектр ФЛ этой структуры показан на рис. 3. Как видно из рис. 3, спектр состоит из группы интенсивных пиков, расположенных в области вблизи $\lambda \sim 0.61$ мкм. Подобная структура спектра ранее уже наблюдалась для слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенных методом газовой эпитаксии из металлоорганических соединений, и была интерпретирована как фотолюминесценция связанного экситона и нескольких фононных реплик. Такие спектры характерны для высококачественных слоев.

Интересной особенностью исследуемых структур с $0.5 \leq x_b \leq 0.55$ являлось необратимое изменение их фотолюминесцентных характеристик при увеличении плотности накачки до 1 кВт/см² при 77 К. Спектр

ФЛ образца, подвергнутого такому ”лазерному отжигу”, также приведен на рис. 3. Модификация спектра заключалась в резком уменьшении (примерно в 20 раз) интенсивности экситонной линии и фоновых реплик в области $\lambda \sim 0.61$ мкм и появления широкой полосы ($\Delta h\nu \sim 200$ мэВ) с $\lambda_{\max} \sim 0.69$ мкм. При комнатной температуре изменений их ФЛ характеристик не наблюдалось. Возможные механизмы такого поведения при температуре 77 К рассматривались ранее и связывались с оптически-индуцированным отжигом дефектов, а также с рекомбинационно-генерационным процессом диффузии примеси с образованием комплекса вакансии мышьяка (V_{As})–донорная примесь.

5. Перспективы использования сверхбыстрых скоростей охлаждения раствора–расплава в технологии полупроводников

Исследование возможностей метода было проведено при выращивании гетеропереход между различными типами полупроводниковых материалов. Кристаллическое совершенство оценивалось по полуширине кривых дифракционного отражения (табл. 2). Из таблицы видно, что способ позволяет получать даже слои GaSb на подложках GaP, где величина рассогласования параметров решеток достигает 12%. Возможность получения GaAs/Si и других гетероструктур с сильно рассогласованными параметрами решеток указывает на принципиальную возможность создания гетероструктур типа A^{III}B^V/GaAs/Si, в том числе и таких, где в одной

Таблица 2. Параметры различных гетероструктур, выращенных при сверхбыстром охлаждении раствора–расплава

Гетероструктура	Рассогласование периодов решеток, %	Полуширина КДО, угл.с	Толщина слоя, мкм
GaSb/InAs	0.6	73	1.0
GaAs/GaP	3.6	130	1.0
Al _{0.3} Ga _{0.7} As/GaP	3.6	118	1.0
Ge/GaP	3.7	145	1.5
GaAs/Si	4.0	150	1.5
GaAs/GaAs/Si	4.0	110	1.5
Ge/Si	4.1	143	1.0
InP/GaP	7.4	277	1.0
GaSb/GaP	11.7	155	50.0

гетероструктуре совмещен целый набор различных материалов. Как видно из табл. 2, увеличение числа слоев, выращенных на гетероструктуре GaAs/Si, приводит к повышению их кристаллического совершенства. С помощью данного метода даже при сильном рассогласовании параметров решеток контактирующих материалов были получены сплошные слои толщиной менее 0.1 мкм. Так, слои GaAs, выращенные на подложках GaP, имели толщину 500 Å при величине переходной области 10 Å, а минимальная толщина слоев GaAs на Si составляла 20 Å.

6. Заключение

В представленной работе продемонстрированы возможности использования сверхбыстрого охлаждения раствора–расплава в ЖФЭ. На примере системы Al–Ga–As показано, что применение сверхбыстрого охлаждения позволяет значительно расширить возможности метода ЖФЭ для управления параметрами выращиваемых слоев. Кроме того, применение данной методики обеспечивает получение гетероструктур со значительным (вплоть до 12%) рассогласованием параметров решеток контактирующих материалов и метастабильных твердых растворов.

Простота реализации и достаточно высокое качество выращиваемых слоев могут в будущем обеспечить широкое применение метода в технологии полупроводниковых материалов и приборов.

Список литературы

- [1] A.V. Abramov, N.G. Deryagin, D.N. Tret'yakov. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 607 (1996).
- [2] A.V. Abramov, N.G. Deryagin, D.N. Tret'yakov. *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 1815 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

Use of a superfast (10^2-10^3 °C per second) cooling of the solution-melt in liquid-phase epitaxy of semiconductors

A.V. Abramov, N.G. Deryagin, D.N. Tret'yakov

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia