

УДК 621.381.2 : 548.25

Б. МЕЙЛЕР, Л. ЗОЛОТАРЕВСКИЙ, И. ОРЕНШТЕЙН, А. ПААТ

**ПРОЦЕССЫ РОСТА И ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И
СТРУКТУРЫ ТОЛСТЫХ АВТОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ
АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ
ИЗ РАСТВОРА-РАСПЛАВА**

(Представил К. К. Ребане)

Использование толстых автоэпитаксиальных слоев (ЭС) арсенида галлия для силовых полупроводниковых приборов предъявляет к их качеству и структурному совершенству весьма высокие требования [1]. Вместе с тем процессы формирования таких ЭС, их структуры и дефектов изучены очень плохо [2-4]. Недостаточное понимание процессов формирования ЭС и их дефектности, в свою очередь, не позволяет целенаправленно управлять технологией выращивания и обеспечить бездефектность структур на больших площадях. Кроме того, изучение структуры и дефектности ЭС необходимо для выработки обоснованных критериев оценки качества и разбраковки полупроводниковых элементов в процессе производства приборов. Изучение начальных стадий роста и формирования переходных слоев представляет интерес также для теории роста кристаллов из расплавов и теории эпитаксии.

В настоящей работе представлены основные результаты изучения процессов роста и формирования морфологии и структуры ЭС толщиной 50—200 мкм, выращенных на сильнолегированных подложках и предназначенных для изготовления силовых диодов или тиристоров.

Методика эксперимента

Эпитаксиальные слои толщиной 50—200 мкм выращивали из тонкого слоя раствора-расплава (РР) между двумя подложками в кварцевых кассетах поворотного типа. После гомогенизации РР в течение нескольких часов при температуре начала эпитаксии $T_n = 900\text{--}950^\circ\text{C}$ подложки приводили в контакт с РР, который втягивался в тонкий зазор между ними (ширина зазора 1,4—1,6 мм), выдерживали около часа для стабилизации, и затем начиналось программированное охлаждение со скоростью около 0,5 К/мин до температуры 600—700 °С, после чего охлаждение продолжалось при выключенной печи со скоростью 2—3 К/мин до комнатной температуры. В качестве подложек использовали пластины GaAs диаметром 22—28 мм марок АГЧЦ и АГЧО с плотностью дислокаций $1\text{--}5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, ориентированные по плоскости (111)В с точностью до $0,5^\circ$, легированные соответственно цинком до $1\text{--}3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ или оловом до $3\text{--}5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и прошедшие стандартную полировку и отмывку. Непосредственно перед загрузкой в кассету подложки травили в серноуксусном травителе на глубину нескольких микрометров.

В результате процесса вырастали ЭС толщиной 50—200 мкм со слабым уровнем легирования (концентрация носителей вблизи поверхности 10^{14} — 10^{16} см⁻³), которые имели в зависимости от условий выращивания *n*- или *p*-тип проводимости, или *p*—*n*-переход внутри ЭС. Регулируя условия роста можно было в определенных пределах управлять как типом и уровнем легирования, так и соотношением толщин слоев.

Изучение слоев велось методами оптической (ОМ) и растровой электронной (РЭМ) микроскопии, а также при помощи разработанного нами метода послойного электрохимического травления (ЭХТ) [5]. Особенности этого метода позволяют практически точно и без искажений нижележащего слоя выходить на металлургическую границу или на *p*—*n*-переход и изучать морфологию и дефектность границы и приграничной области на достаточно большой площади. Скорость электрохимического травления зависит от типа проводимости и уровня легирования и падает от 15—30 мкм/мин практически до нуля при уменьшении концентрации носителей от $5 \cdot 10^{18}$ — 10^{19} до $5 \cdot 10^{16}$ — 10^{15} см⁻³ для *n*- и *p*-типов GaAs соответственно (при используемом режиме травления). Таким образом, травление автоматически останавливается на металлургической границе (в структурах *p*⁺—*n*⁰ или *n*⁺—*n*⁰) или на *p*—*n*-переходе. Наблюдение в ходе травления в металлографический микроскоп за вскрытой металлургической границей и высокоомным слоем не выявило каких-либо изменений в морфологии последнего в течение 10—15 мин травления после полного удаления сильнолегированного слоя. На вскрытых границах раздела четко фиксируются неровности высотой не более 0,1 мкм, что свидетельствует о высокой разрешающей способности метода. Более подробно метод ЭХТ и его применение для металлографического исследования арсенид-галлиевых структур рассмотрены отдельно [6]. Таким образом, нами были исследованы морфология и дефектность поверхности (границы раздела) на всех стадиях роста от поверхности подложек перед эпитаксией до поверхности выращенных ЭС.

Результаты и обсуждение

Поверхность подложки. Поверхность подложки, несмотря на все предпринимаемые меры, все же содержит остатки нарушенного слоя. Кроме очень тонкого аморфного слоя [7], наиболее существенны единичные царапины и риски. Они имеются на большинстве подложек и, как будет показано ниже, определяют значительную часть дефектов ЭС. Другим, тоже нежелательным, дефектом подложки являются линии скольжения (рис. 1). Они присутствуют преимущественно в краевой области пластин, особенно наиболее сильно легированных, и могут служить источником повышенной плотности дислокаций и других дефектов ЭС.

Термическое травление. В процессе гомогенизации РР в течение нескольких часов подложки находятся в контакте с газовой фазой (в основном с водородом) при высокой температуре. При этом поверхность подложек в результате термического травления подвергается эрозии. Как оказалось, этот процесс весьма чувствителен к однородности, чистоте и дефектности подложек и в значительной мере определяет морфологию ростовой поверхности на начальных стадиях роста. В качестве иллюстрации приведены микрофотографии (рис. 2) поверхности подложки после термического травления: без видимых дефектов, за исключением стопоров, препятствующих свободному движению ступеней растворения (рис. 2, а), со следами нарушенного слоя (рис. 2, б)

и поверхностных загрязнений (рис. 2, *а*). Кроме того, существенными дефектами на этой стадии являются следы движения капелек галлия (рис. 2, *з*), которые особенно часто наблюдаются в краевых областях. Они образуются, видимо, в местах с ослабленной кристаллической решеткой за счет преимущественного улета мышьяка и коалесценции оставшегося галлия в капельки, движущиеся под действием градиента температуры и, возможно, газового потока [8].

Высота рельефа после термического травления невелика и не превышает 0,1—0,2 мкм.

Металлургическая граница. Удалив электрохимическим растворением подложку, можно наблюдать морфологию ЭС, сформировавшуюся на начальных стадиях роста, а также исследовать распределение структурных дефектов вблизи границы раздела.

Морфология металлургической границы может быть двух типов: или с упорядоченными прямолинейными ступенями роста в направлениях, близких к $\langle \bar{1}10 \rangle$, в большей или меньшей степени искаженных стопорами (рис. 3, *а*), или иметь более или менее четко выраженную неупорядоченную ступенчатую поверхность, сильно искаженную стопорами (рис. 3, *б*). Первый тип чаще встречается при выращивании на n^+ -подложках, второй — на p^+ . Высота рельефа невелика, обычно не выше 0,1—0,2 мкм.

Морфология металлургической границы не идентична морфологии поверхности подложки после термического травления, так как свой вклад вносит процесс установления квазиравновесия между подложкой и РР после их контакта. Кроме разницы в температурах РР и подложки за счет вертикального градиента температур (который в наших условиях минимален) имеется еще один механизм. После гомогенизации РР находится обычно в равновесии с кусочками чистого GaAs, которые в процессе длительного растворения приобрели соответствующую равновесную форму. В начальный момент после слива РР контактирует с поверхностью сильнолегированной подложки, которая была сформирована при взаимодействии с газовой фазой и, следовательно, неравновесной по отношению к РР. Это квазиравновесие и устанавливается в начальный период за счет изменения морфологии поверхности подложки. Как показывает сравнение, эти изменения обычно невелики.

Также, как после термического травления, морфология металлургической границы неоднородна по поверхности и плохо воспроизводится от пластины к пластине и от процесса к процессу. Изучение структурного совершенства металлургической границы показало, что при соблюдении технологического режима и достаточно совершенной поверхности подложки дефектность переходного слоя почти не превышает дефектности подложки; с удалением от металлургической границы плотность дислокаций в ЭС падает и обычно находится на уровне $\leq 10^3 \text{ см}^{-2}$.

При наращивании на подложки с остатками нарушенного слоя, линиями скольжения (особенно при использовании пластин с максимальным уровнем легирования цинком, около 10^{20} см^{-3}), а также при слишком высокой скорости охлаждения и, особенно, при наличии в печи градиента температуры, переходный слой вырастает очень дефектным. В частности, наблюдаются линии скольжения (рис. 4, *а*), а также увеличение плотности дислокаций в подложке вблизи металлургической границы (рис. 4, *б*, слева) и характерные дислокационные полупетли (справа), образованные дислокациями, загибающимися параллельно границе раздела. Достаточно часто встречаются также включения РР. С удалением от металлургической границы плотность дефектов падает и стабилизируется при толщине ЭС свыше 30—40 мкм.

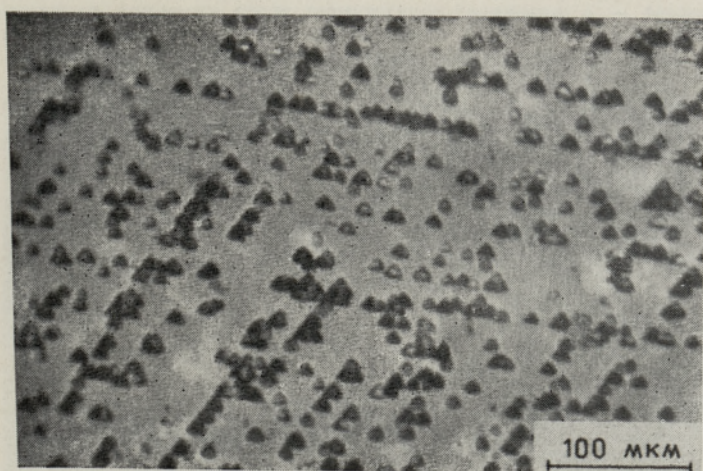


Рис 1. Линии скольжения в краевой области подложки. ЭХТ.

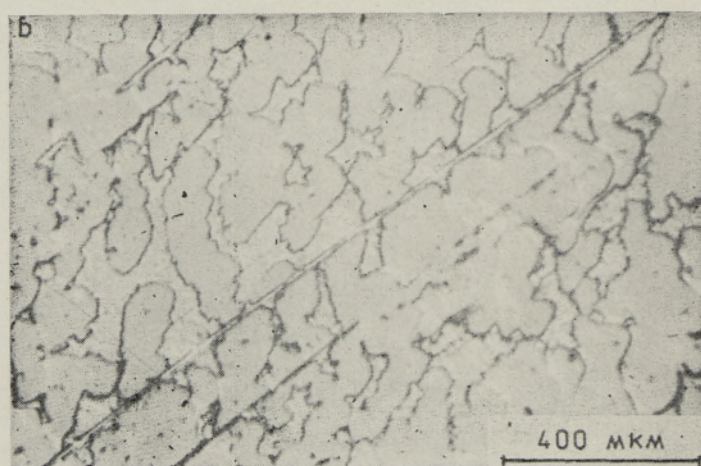
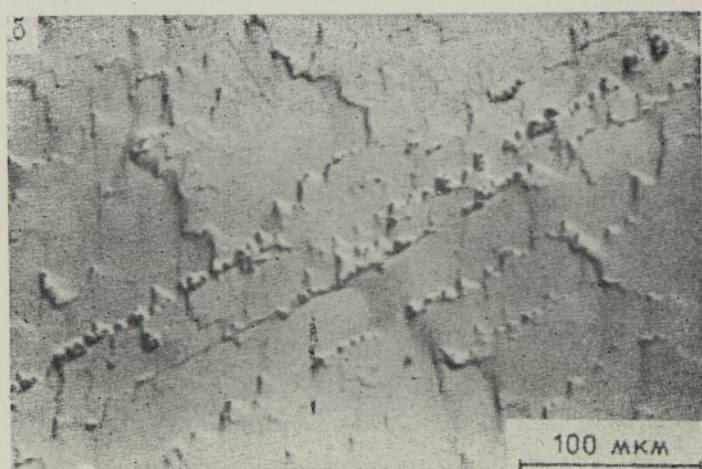
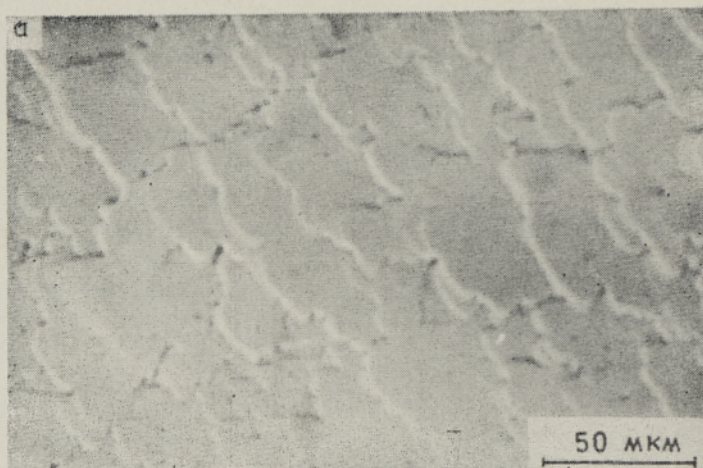




Рис. 2. Поверхность подложки после термического травления: *а* — бездефектная поверхность со стопорами, *б* — следы нарушенного слоя, *г* — следы поверхностных загрязнений, *г* — следы движения капелек галлия. ОМ.

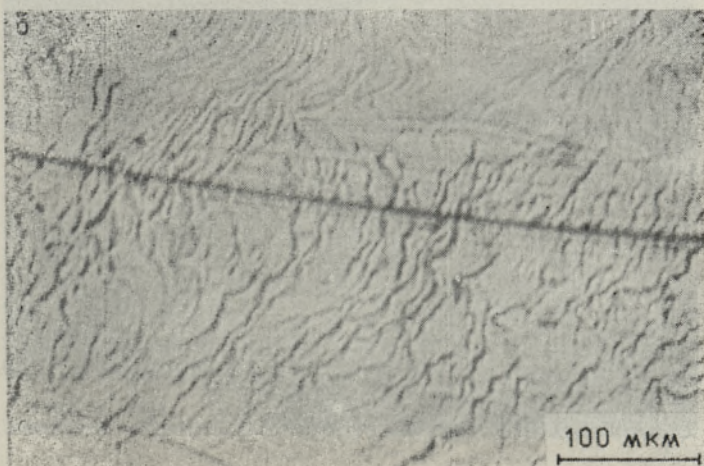
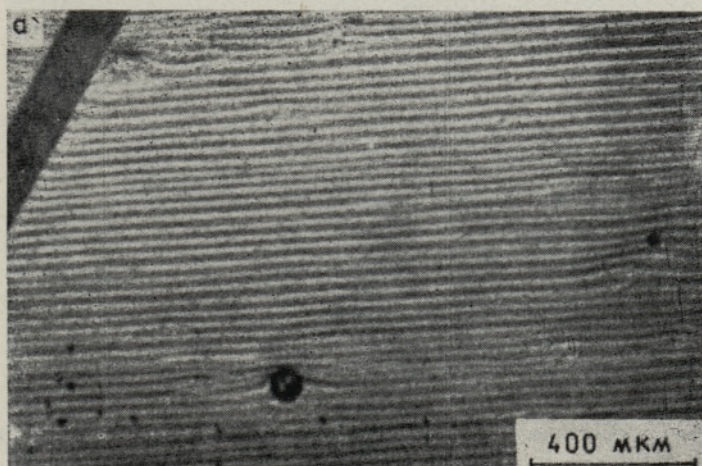


Рис. 3. Морфология металлургической границы: *а* — упорядоченные прямолинейные ступени роста, *б* — неупорядоченная поверхность роста со стопорами. ЭХТ.

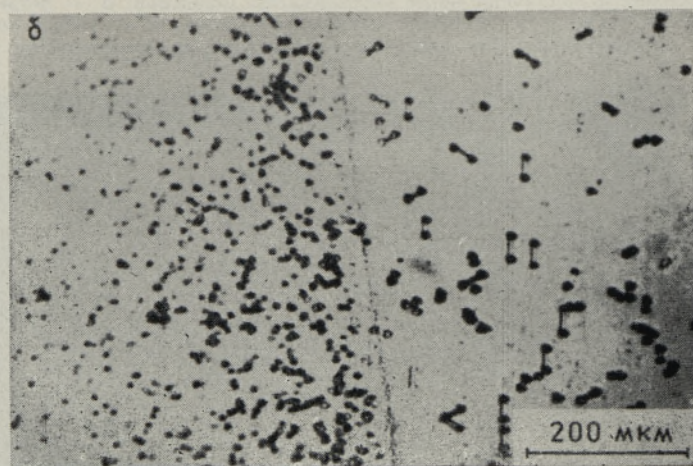
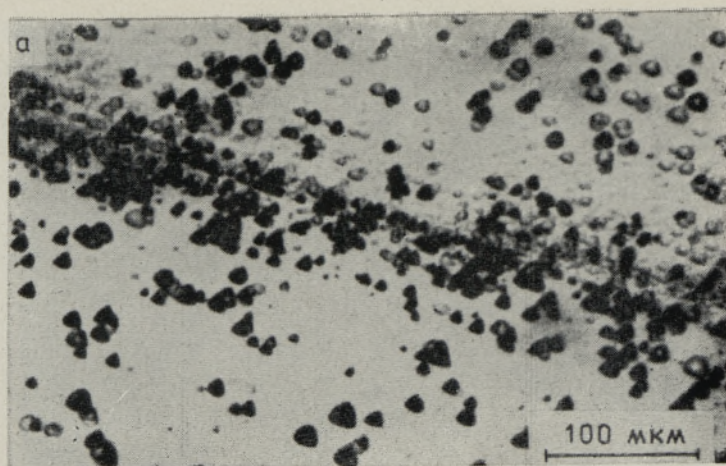


Рис. 4. Дефекты переходного слоя ЭС — подложка: а — линии скольжения, б — дислокационные полупетли. ЭХТ.

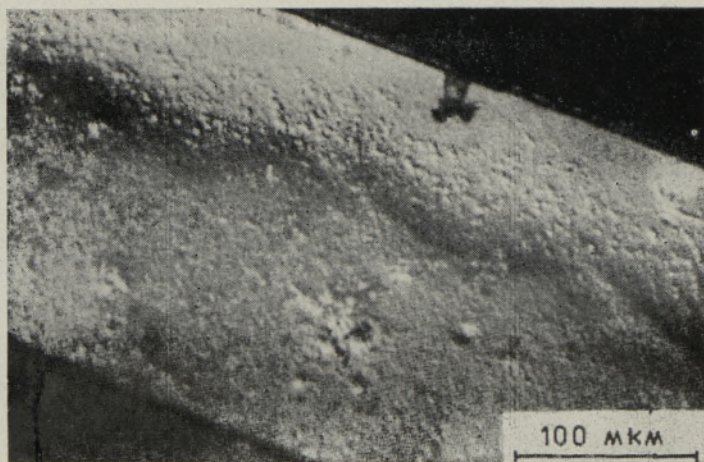


Рис. 5. Возмущения фронта роста при образовании $p-n$ -перехода. Электрохимически окрашенный скол.

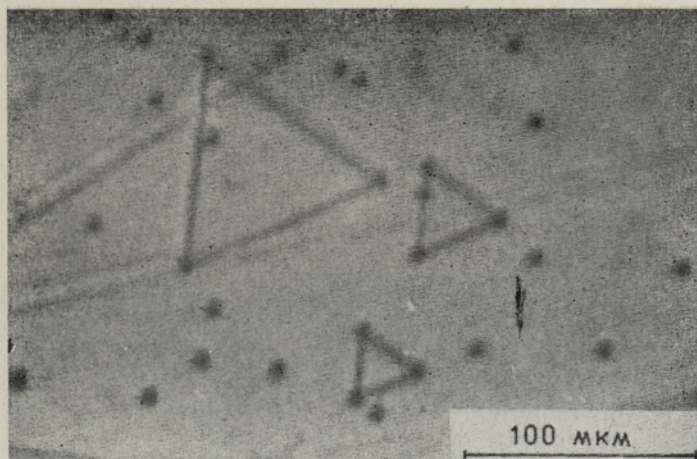


Рис. 6. Тетраэдры дефектов упаковки на поверхности ЭС. ЭХТ.

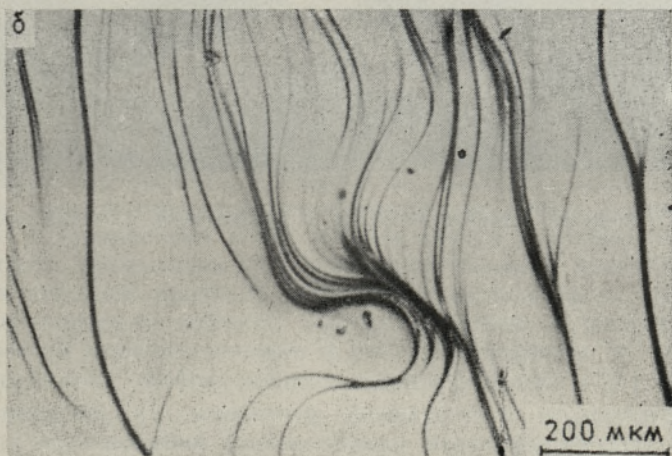
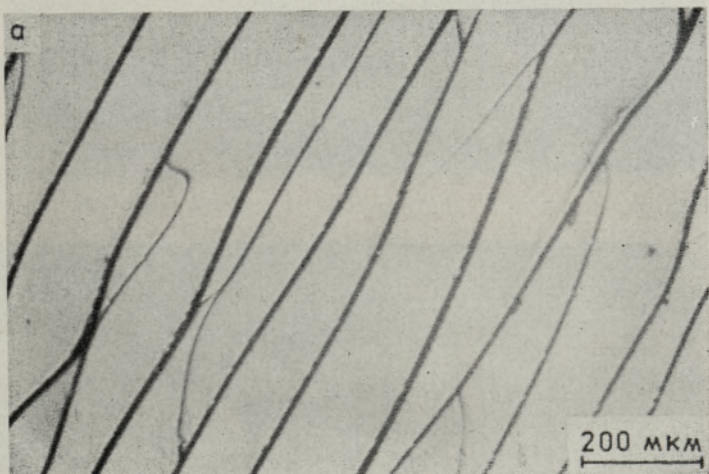


Рис. 7. Типы морфологии поверхности ЭС: а — упорядоченная поверхность, б — сильно развитая поверхность. ОМ.

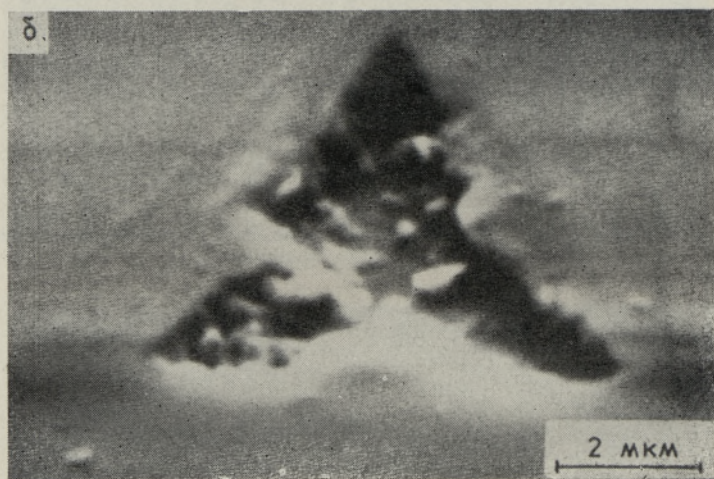
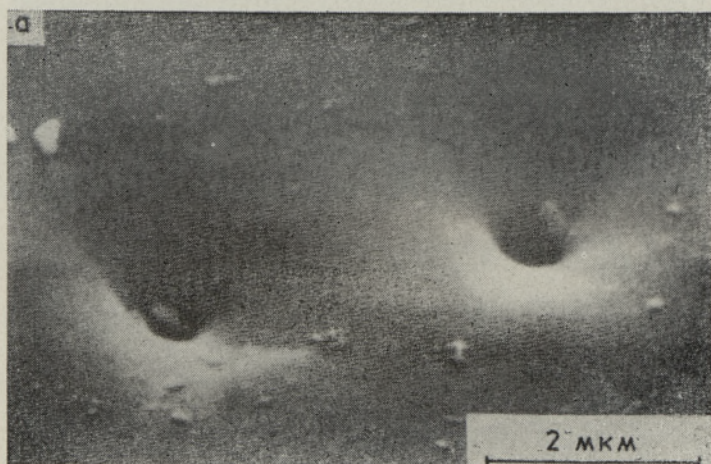


Рис. 8. Стопоры на поверхности ЭС: а — треугольный, б — округлые. РЭМ.

Таким образом, дефекты, связанные с некачественностью подложки и начальными стадиями формирования ЭС образуют переходный слой толщиной около 40 мкм.

Область $p-n$ -перехода. Морфология $p-n$ -перехода может быть либо близкой к морфологии металлургической границы, либо существенно более грубой (рис. 5). Причины возмущения фронта роста при образовании $p-n$ -перехода пока неизвестны. Было замечено только, что грубые возмущения фронта роста чаще всего встречаются в наиболее чистых ЭС, обладающих высоким напряжением пробоя. Возмущение фронта роста при образовании $p-n$ -перехода может приводить к тому, что n^0 -область вырастает очень дефектной, с повышенной плотностью дислокаций и других структурных и, особенно, ростовых дефектов. Наиболее опасны для приборов «поросодержащие» дефекты [1], которые зарождаются преимущественно вблизи $p-n$ -перехода и могут при последующих технологических операциях приводить к его закорачиванию.

Обычно же в бездефектных слаболегированных n^0 -слоях плотность дислокаций не превышает 10^3 см^{-2} , другие структурные дефекты отсутствуют. В сильнолегированных слоях n^+ -типа с концентрацией примеси выше $5-10 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ наблюдаются тетраэдры дефектов упаковки, которые возникают в течение всего процесса роста слоя (рис. 6).

Поверхность ЭС. Морфология поверхности ЭС, как и промежуточных границ раздела, может быть нескольких типов (рис. 7, а, б), различающихся, во-первых, степенью развитости и регулярности рельефа и, во-вторых, величиной и количеством стопоров.

Стопоры представляют собой углубления округлой или треугольной формы, внутри которых находятся частички второй фазы (рис. 8, а, б). Электронно-зондовый микроанализ не обнаружил в стопорах посторонних элементов. По данным микродифракции от частичек второй фазы, извлеченных методом платино-углеводных реплик, постоянная решетка этой фазы близка к арсениду галлия.

Высота террас упорядоченного рельефа обычно невелика, 0,1—1 мкм, тогда как при неупорядоченном движении ступеней роста (рис. 7, б) формируется развитый рельеф, высотой иногда в десятки микрометров. Как правило, при сильно развитом рельефе стопоры либо почти не встречаются, либо они очень маленькие.

Тщательный послойный анализ показал, что однозначной связи между морфологией металлургической границы, $p-n$ -перехода и поверхности ЭС нет. Так, при упорядоченном прямолинейном рельефе металлургической границы поверхность ЭС может быть неупорядоченной и, наоборот, малоупорядоченная металлургическая граница может быть у ЭС с прямолинейным упорядоченным рельефом. Вместе с тем очевидно, что связь эта существует. Так, обычно, если не металлургической границе много стопоров, то они присутствуют и на поверхности ЭС. Всевозможные дефекты поверхности подложки: царапины, линии скольжения, полосы примесной неоднородности, следы движения капелек Ga и т. д., прорастают в ЭС, причем иногда трансформируются до неузнаваемости, проявляясь на поверхности только в характерных конфигурациях ступеней роста. С некоторыми из них часто бывают связаны поросодержащие дефекты разных размеров и разной глубины. Более подробно морфологические и ростовые дефекты ЭС и их влияние на напряжение пробоя силовых диодов описаны в [1].

Таким образом, на основании проведенных морфологических и структурных исследований формирования металлургической границы и последующих стадий образования и роста ЭС можно заключить, что определяющими в формировании морфологии и дефектности ЭС являются процессы термического травления и формирования $p-n$ -пере-

хода. При тщательной подготовке подложек за счет термического травления и растворения участков поверхности с избыточной в системе подложка — насыщенный РР поверхностной энергией вскрывается ненарушенная чистая поверхность со ступенями роста и на начальных стадиях возможен рост без трехмерного зародышеобразования, путем тангенциального разрастания вскрытых ступеней роста [9].

При недостаточном совершенстве подложки или наличии температурных градиентов в печи нарушается стабильность фронта роста, беззародышевый слоевой рост становится невозможным и ЭС вырастают с несовершенной поверхностью и повышенной дефектностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ашкинази Г., Золотаревская О., Золотаревский Л., Мазо Л., Мейлер Б., Падьюс А. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 37, № 2, 220—225 (1988).
2. Уфимцев В. Б., Акчури Р. Х. Физико-химические основы жидкостной эпитаксии. М., «Металлургия», 1983.
3. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М., «Металлургия», 1985.
4. Benz K.-W., Bauser E. In: Crystals, 3—1 (ed. H. C. Freyhardt). Berlin, Springer Verlag, 1980, 1—48.
5. Голосов В., Золотаревский Л., Корниенко А., Мейлер Б., Орештейн И. В кн.: Силовые полупроводниковые приборы. Таллин, «Валгус», 1981, 102—109.
6. Мейлер Б. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, вып. 659, 13—21 (1988).
7. Ашкинази Г., Арак В., Голосов В., Кронк В., Мандре А., Мейлер Б. Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та, вып. 466, (1978) 63—69.
8. Боляшкова Г., Галченков Д., Захаров Б., Михеев Н., Прохоров И., Чернышова О. Электронная техника, сер. 6. Материалы, вып. 11(196), (1984) 28—31.
9. Александров Л. Н. Переходные области эпитаксиальных полупроводниковых пленок. Новосибирск, «Наука», 1978.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
27/III 1987

Научно-исследовательский институт
Таллинского электротехнического
завода им. М. И. Калинина

B. MEILER, L. ZOLOTAREVSKI, I. ORENSTEIN, A. PAAT

PAKSUDE AUTOEPITAKSIAALSETE GaAs-KILEDE KASV NING MORFOLOOGIA JA STRUKTUURI MOODUSTUMINE VEDELEPITAKSIA MEETODIL KASVATADES

On uuritud füüsikalise-keemilise protsessi paksude autoepitaksiaalsete GaAs-kilede kasvamisega galliumi lahusest—sulamist ning nende morfoloogia, struktuuri ja kasvu-defektide tekkemehhanismi.

On näidatud, et epitaksiaalsetes tingimustes toimub kasv algate tekkimiseta, tangentsiaalselt. Kõige olulisemad epitaksiaalkilede morfoloogia ja defektide moodustumisel on termilise soõvitamise ja p — n -siirde moodustumise staadiumid.

B. MEILER, L. ZOLOTAREVSKY, I. ORENSTEIN and A. PAAT

THE GROWTH, MORPHOLOGY AND STRUCTURE FORMATION OF THICK GaAs FILMS GROWN BY LIQUID PHASE EPITAXY

The physical and chemical processes of growth, surface morphology and structural defects formation of thick GaAs epitaxial films growth by LPE method from Ga solution are investigated. It is shown that in optimal growth conditions, on initial stages the growth occurs via tangential steps motion, without nucleations process. The thermal decomposition of substrate surface and the p — n junction formation stages have the strongest influence on epitaxial film surface and its structure.