

Badania nad otrzymywaniem warstw epitaksjalnych arsenku galu z fazy gazowej w układzie otwartym Ga-AsCl₃-H₂

WSTĘP

Technologia wytwarzania nowoczesnych przyrządów półprzewodnikowych w znacznej mierze oparta jest na zastosowaniu - jako materiału obszaru czynnego przyrządu - warstw epitaksjalnych. W przypadku arsenku galu - materiału stosowanego przede wszystkim w przyrządach specjalnych - warstwy epitaksjalne odgrywają szczególną rolę. Pozwalają one na otrzymanie materiału o najwyższej czystości ($\mu/300^{\circ}\text{K}/ > 120\ 000\ \text{cm}^2/\text{Vs}$). Parametry epitaksjalnych złącz "p-n" znacznie przewyższają parametry złącz dyfuzyjnych, co jest związane z defektami struktury powstałymi w czasie procesów dyfuzyjnych, a także ze zmianą składu warstwy powierzchniowej.

Otrzymywanie warstw epitaksjalnych arsenku galu nastęrcza duże trudności technologiczne wynikające ze specyficznych własności tego materiału. Istnieje wiele metod otrzymywania warstw epitaksjalnych. Od czasu opublikowania prac nad transportem arsenku galu przy pomocy jodu datuje się niezwykle dynamiczny rozwój metod epitaksji z fazy gazowej. Są one najbardziej perspektywiczne. Pozwalają na wytwarzanie warstw o najwyższych parametrach elektrycznych ($\mu/300^{\circ}\text{K}/ > 8000\ \text{cm}^2/\text{Vs}$) i koncentracji $n \sim 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$. Łatwa kontrola domieszkowania umożliwiała otrzymywanie warstw o założonym profilu koncentracji i struktur wielowarstwowych. Na drodze epitaksji z fazy gazowej możliwe jest otrzymywanie warstw heteroepitaksjalnych.

Wszystkie te fakty decydują o tym, że badanie procesu epitaksji arsenku galu ma duże znaczenie praktyczne i naukowe, a poznanie mechanizmu wzrostu, czynników wpływających na własności strukturalne i elektryczne oraz opracowanie metod ich badania jest pierwszoplanowym zagadnieniem w opanowaniu technologii wytwarzania warstw epitaksjalnych arsenku galu.

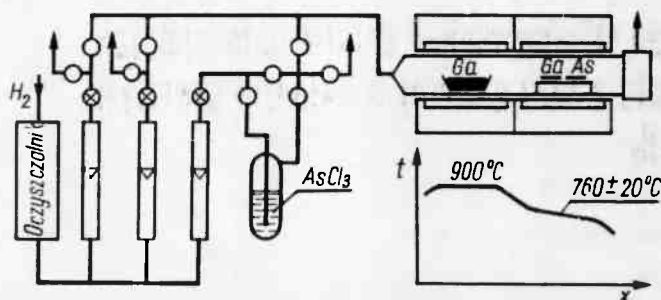
Celem niniejszej pracy było zbadanie i dobór parametrów procesu mających wpływ na strukturę otrzymanych warstw. Przeprowadzono przy tym badania wpływu temperatury osadzania, szybkości przepływu wodoru oraz stosunku molowego Cl₂/H₂ na szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej, a także wpływu orientacji i sposobu obróbki płytek podłożowych na strukturę otrzymanych warstw.

APARATURA

Wszystkie prace technologiczne prowadzono przy pomocy aparatury przedstawionej schematycznie na rys. 1.

Układ gazowy - składa się z oczyszczalnika wodoru oraz dozownika. Dozownik ma trzy linie wodorowe, z których jedna jest linią domieszkującą z ciekłymi źród-

deł domieszki. Stałą temperaturę trójchlorku arsenu / AsCl_3 / uzyskuje się przy pomocy ultratermostatu, zapewniającego stabilność temperatury $\pm 1^\circ\text{C}$.



Rys. 1. Schemat aparatury

Komora reakcyjna - jest rurą kwarcową o średnicy zewnętrznej $\varnothing = 40$ mm, grubości ścianek 1,5 mm i długości 1200 mm. Wewnątrz umieszczona jest łódka kwarcowa zawierająca gal oraz podstawka (płytką kwarcową o wymiarach $300 \times 100 \times 3$ mm), na której umieszczono płytki podłożowe z GaAs.

Piec dwustrefowy - jest piecem oporowym, w którym jako elementy grzejne zastosowano nagrzewniki z "crusilitu". Temperatura w strefie źródłowej była stała, 900°C , z dokładnością $\pm 5^\circ\text{C}$, a w strefie osadzania - 750°C - 770°C .

W trakcie prowadzonych prac stosowano gal o czystości 6N, trójchlorek arsenu firmy Koch-Light o czystości 5N, wodór - punkt rosy na wyjściu w dozowniku -63°C /, zawartość tlenu < 2 ppm oraz materiały pomocnicze, kwasy i odczynniki chemiczne spektralnie czyste.

WPŁYW TEMPERATURY OSADZANIA NA STRUKTURĘ OTRZYMYWANYCH WARSTW

Podstawowymi parametrami procesu epitaksji, mającymi wpływ na zjawisko transportu masy i na strukturę otrzymanych warstw, są: temperatura źródła galu, temperatura osadzania, gradient temperatury w strefie osadzania, szybkość przepływu wodoru oraz koncentracja AsCl_3 w wodorze.

W wyniku przeprowadzonych prac dobrano zakres temperatur źródła 850 - 900°C . Stwierdzono, że osadzanie zachodzi w temperaturach 700 - 800°C , a dla wzrostu epitaksalnego najkorzystniejsza jest temperatura $760 \pm 20^\circ\text{C}$.

Warstwy osadzone na płytkach podłożowych GaAs o orientacji $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ i $\langle 100 \rangle$ miały lustrzane powierzchnie, na których obserwowano nieliczne błędy wzrostu. Wygląd tych błędów był typowy dla określonej orientacji /rys. 2, 3, 4/.

Obniżenie temperatury osadzania powodowało wzrost błędów upakowania, aż do otrzymania w temperaturze poniżej 700°C warstw polikrystalicznych [4]. Zwiększenie temperatury powyżej 780°C również prowadziło do pogorszenia struktury i



Rys. 2

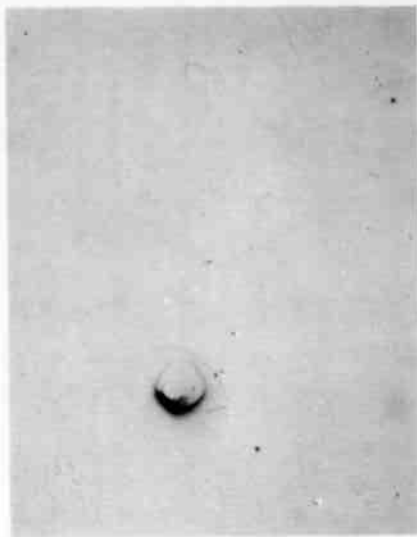


Rys. 3

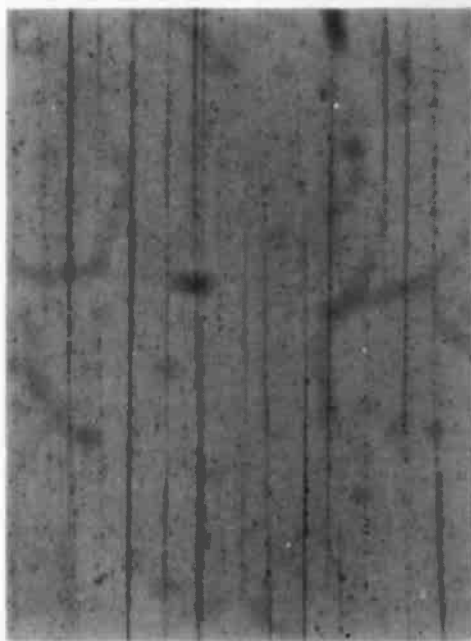


Rys. 4

Rys. 2,3,4 - Defekty obserwowane na powierzchni warstw epitaksjalnych GaAs. /Pow. 120x/. 2 - płaszczyzna $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ /, 3 - płaszczyzna $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ /, 4 - płaszczyzna $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ /



Rys. 7. Morfologia powierzchni warstwy epitaksjalnej GaAs osadzonej na płaszczyźnie arsenowej /100/. /Pow. 80x/



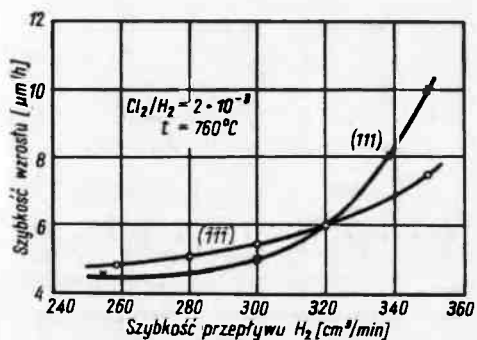
Rys. 9. Morfologia powierzchni warstwy epitaksjalnej osadzonej na płaszczyźnie arsenowej $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ z odchyleniem 3° . /Pow. 200x/

otrzymania warstw polikrystalicznych. Malała przy tym szybkość osadzania. W temperaturze 800°C szybkość wzrostu malała do zera, a przy wyższych następowało trawienie podłoży. Grubości otrzymanych warstw wynosiły 5-40 μm , a szybkości wzrostu 6-12 $\mu\text{m/h}$ i były uzależnione od parametrów procesu.

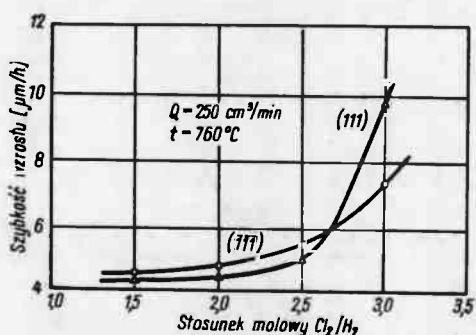
Na wykresie /rys. 5/ przedstawiono zależność szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej od szybkości przepływu wodoru w komorze reakcyjnej. Do badań stosowano płytki podłożowe z GaAs o orientacjach $\langle 111 \rangle$ i $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, stosunek molowy $\text{Cl}_2/\text{H}_2 = 2 \cdot 10^{-3}$. Temperatury w strefach: źródłowej i osadzania były odpowiednio 900 i 760°C. Szybkość przepływu wodoru zmieniano w zakresie 200-350 cm^3/min . W obszarze tym szybkość wzrostu rośnie ze wzrostem szybkości przepływu wodoru i zależy od orientacji płytki podłożowej. Przy szybkościach przepływu powyżej 500 cm^3/min następowało strawianie podłoży. Tłumaczy się to tym, że przy dużych szybkościach przepływu w obszarze źródła nie zostaje osiągnięty stan równowagi termodynamicznej, co prowadzi do wzrostu koncentracji HCl.

Chlorowodór jest nośnikowany do strefy osadzania i bierze udział w trawieniu płytek. Obserwuje się gwałtowne obniżanie szybkości wzrostu, aż do wystąpienia strawienia podłoży.

Przy szybkościach przepływu wodoru poniżej 320 cm^3/min szybkość wzrostu na płaszczyznach $\langle 111 \rangle$ jest nieco wyższa niż na $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$. Przy większych szybkościach jest odwrotnie. Świadczy to o tym, że szybkość trawienia powierzchni arsenowych przez chlorowodór w strefie osadzania jest większa niż powierzchni galowych.



Rys. 5. Wpływ prędkości przepływu wodoru na szybkość wzrostu warstw epitaksjalnych



Rys. 6. Wpływ stosunku molowego Cl_2/H_2 na szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej GaAs

WPŁYW STĘŻENIA MOLOWEGO Cl_2/H_2 NA SZYBKOŚĆ WZROSTU WARSTW

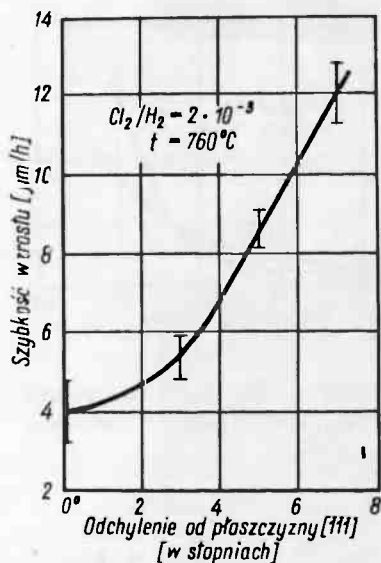
Stosunek molowy Cl_2/H_2 jest jednym z ważniejszych parametrów mających wpływ na szybkość wzrostu i strukturę otrzymywanych warstw. Badania prowadzono w zakresie stężeń $(1,5 - 3) \cdot 10^{-3}$. Ogólna szybkość przepływu wodoru była stała i równa 200 cm^3/min . Zmianę stosunku molowego Cl_2/H_2 uzyskiwano przez zmianę temperatury saturatora z AsCl_3 bądź przez zmianę stosunku strumienia wodoru nośnikującego AsCl_3 i rozcieńczającego.

Zależność szybkości wzrostu od stosunku Cl_2/H_2 podana jest na rys. 6. Szybkość wzrostu warstwy zwiększa się ze wzrostem koncentracji Cl_2/H_2 . Podobnie jak poprzednio, zwiększenie jej powyżej $2,5 \cdot 10^{-3}$ prowadzi do wzrostu udziału chloru w strefie osadzania, co powoduje, że szybkość narastania warstwy na płaszczyźnie $\langle 111 \rangle$ jest większa niż na $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$. Powiększenie koncentracji AsCl_3 prowadziło do pogorszenia struktury otrzymanych warstw.

Po przekroczeniu stosunku $\text{Cl}_2/\text{H}_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ otrzymywano warstwy epitaksjalne o dużej ilości błędów wzrostu, a przy wartościach większych od $5 \cdot 10^{-3}$ niejednokrotnie otrzymywano strukturę polikrystaliczną.

WPŁYW ORIENTACJI PŁYTEK PODŁOŻOWYCH NA MORFOLOGIĘ POWIERZCHNI I SZYBKOŚĆ WZROSTU

Orientacja płytek podłożowych ma zasadniczy wpływ na strukturę otrzymanych warstw i charakter błędów wzrostu. Warstwy o najlepszej strukturze otrzymano na podłożach o orientacji $\langle 100 \rangle$, z odchyleniem nie przekraczającym 2° /rys. 7/.



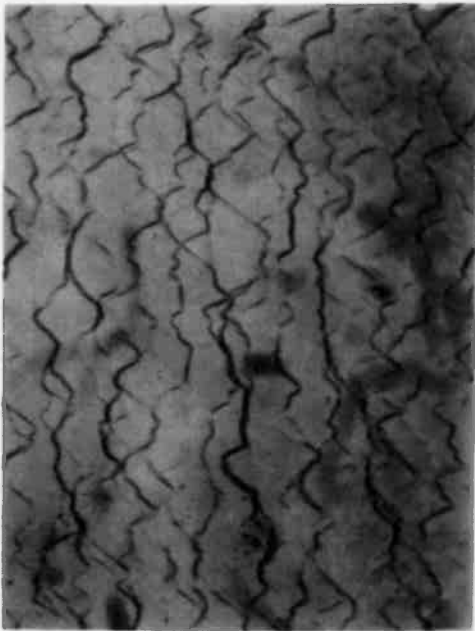
Rys. 8. Wpływ odchylenia powierzchni podłoży od płaszczyzny $\langle 111 \rangle$ na szybkość wzrostu warstwy

odchyleniach powyżej 5° otrzymywano warstwy o strukturze bardzo nieregularnej i powierzchni matowej /rys. 10/.

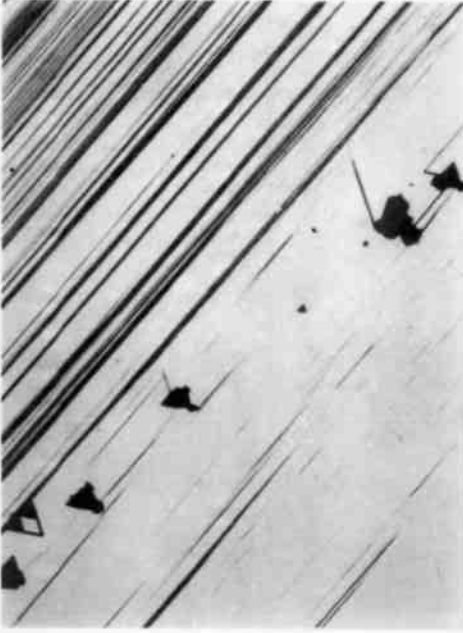
W przypadku osadzania na podłożach $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ stwierdzono, że szybkość wzrostu i struktura warstw zależą od odchylenia powierzchni płytek od płaszczyzny podstawowej. Szybkość wzrostu zwiększa się przy wzroście odchylenia /rys. 8/.

Na mikrofotografiach otrzymanych warstw obserwowano błędy wzrostu w postaci jamek, piramid i schodków. Gęstość tych błędów jest duża w przypadku warstw osadzanych na płytkach zorientowanych w płaszczyźnie $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, z odchyleniem nie przekraczającym $30'$. Odchylenie powierzchni o kilka stopni prowadziło do otrzymania warstw, których powierzchnia składała się z dużej liczby małych schodków.

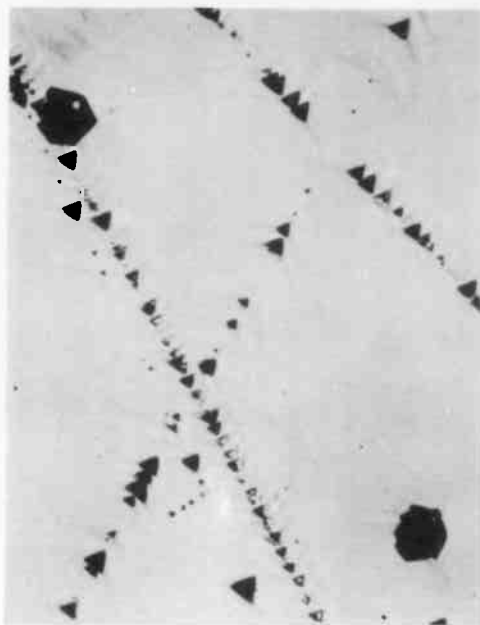
Struktura taka składa się z pionowych i poziomych płaszczyzn odpowiadających płaszczyznom podstawowym. Osadzanie na takiej powierzchni odbywa się z większą szybkością. Nie obserwuje się przy tym charakterystycznych błędów wzrostu. Stwierdzono, że najkorzystniejsza dla osadzania jest powierzchnia z odchyleniem $2^\circ - 3^\circ$ od płaszczyzny $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ - rys. 9. Przy większych odchyleniach struktura jest bardziej rozbudowana, a przy



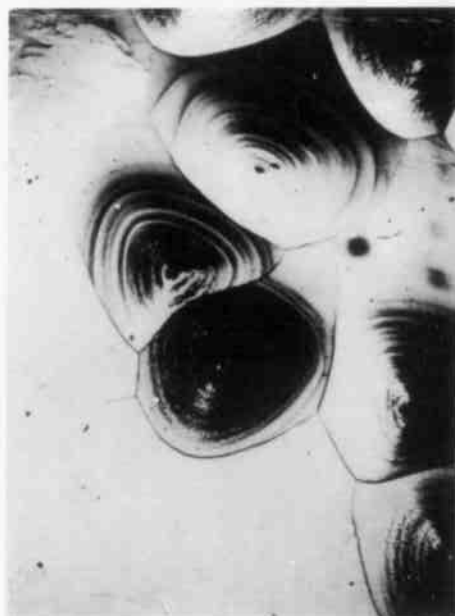
Rys. 10. Morfologia powierzchni warstwy epitaksjalnej GaAs osadzonej na powierzchni odchylonej o 5° od płaszczyzny podstawowej. /Pow. 200x/



Rys. 11. Błędy wzrostu obserwowane na powierzchni warstwy osadzonej na płycie trawionej chemicznie i gazowo. Powierzchnia /111/z odchyleniem 3° . Jest to bżeg płytki. Widoczna struktura schodkowa. /Pow. 200x/



Rys. 12. Morfologia warstwy osadzonej na płycie trawionej gazowo, ale bez trawienia chemicznego. Płaszczyzna $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$. /Pow. 200x/



Rys. 13. Morfologia warstwy osadzonej na płycie polerowanej mechaniczno-chemicznie i gazowo. /Pow. 200x/

WPŁYW TRAWIENIA CHEMICZNEGO I GAZOWEGO NA STRUKTURĘ WARSTW

Jednym z głównych problemów technologii otrzymywania warstw epitaksjalnych jest prawidłowe przygotowanie płytek podłożowych. Zaburzenia sieci krystalicznej, jak i zanieczyszczenia powierzchni podłoża w postaci wtrąceń metalicznych i tlenkowych, powodują pogorszenie struktury warstwy epitaksjalnej, a często prowadzą do otrzymania warstw polikrystalicznych. Szczególnie trudne jest usunięcie zanieczyszczeń tlenkowych. Zanieczyszczenie powierzchni tlenkami następuje również w komorze reakcyjnej. Podczas załadowania komory reakcyjnej nieuniknione jest utlenienie galu. W momencie rozpoczęcia procesu, a więc w najważniejszym etapie procesu - zarodkowania, do strefy osadzania nośnikowane są tlenki, co prowadzi do pogorszenia struktury.

W niniejszej pracy, dla zabezpieczenia się przed tym zjawiskiem, zastosowano trawienie gazowe przez podwyższenie temperatury w obszarze płytek podłożowych do temperatury 900°C. Pozwalało to na usunięcie tlenków poza strefy reakcji.

Płytki przeznaczone do procesu epitaksji przygotowano różnymi metodami:

- polerowanie mechaniczne,
- polerowanie mechaniczne i trawienie chemiczne,
- polerowanie mechaniczne oraz trawienie chemiczne i gazowe,
- polerowanie chemiczno-mechaniczne i gazowe.

Polerowanie mechaniczne prowadzono na tkaninie "Fresco", przy użyciu jako materiału ściernego zawiesiny mikroproszku Al_2O_3 w wodzie. Wstępne polerowanie prowadzono używając proszku o ziarnistości 0,3 μm , a wykańczające - na proszku 0,05 μm .

Trawienie chemiczne przeprowadzano w mieszoninie kwasów: 3 obj. H_2SO_4 + 1 obj. H_2O_2 + 1 obj. H_2O , a następnie płukanie - w wodzie dejonizowanej.

W polerowaniu chemiczno-mechanicznym udział bierze czynnik chemiczny - mieszanina H_2O_2 + NH_4OH o odpowiednim składzie i mechaniczny w postaci odpowiedniej tkaniny.

Trawienie gazowe miało no celu usunięcie z podłoża warstwy o grubości 3-5 μm . Prowadzono je w ten sposób, że przed osadzaniem zwiększano temperaturę strefy, w której znajdowały się podłoża do temperatury 900°C. Przez rurę reakcyjną przepuszczano mieszaninę H_2 + $AsCl_3$ w ciągu 5-10 min. Następnie obniżano temperaturę tej strefy do 760°C i prowadzono proces osadzania.

Płytki trawione gazowo miały gładką, błyszczącą powierzchnię i niewielką ilość błędów wzrostu /rys. 11/. Warstwy nie trawione miały najczęściej powierzchnie matowe z licznymi błędami wzrostu, czasami strukturę mozaikową.

Warstwy osadzane na podłożach trawionych gazowo, bez poprzedniego trawienia chemicznego miały dużą ilość błędów wzrostu, powstających na skutek wytrawienia gazowego rys zopolerowanych na podłożu /rys. 12/. Świadczy to o istnieniu w podłożu warstwy uszkodzonej, powstałej podczas obróbki mechanicznej. Grubość jej oceniono na 20 - 30 μm .

Warstwy epitaksjalne otrzymane na podłożach polerowanych mechaniczno-chemicznie miały charakterystyczne błędy wzrostu w postaci jamek /rys. 13/, których nie obserwowano przy obróbce innymi metodami. Wydaje się, że są to błędy pochodzące od jamek trawienia powstających na skutek selektywnego trawienia przez czynnik chemiczny.

WNIOSKI:

- praca pozwoliła na poznanie zjawisk zachodzących podczas transportu gazowego masy arsenku galu,
- umożliwiła dobór optymalnych parametrów procesu dla otrzymania warstw o założonych własnościach strukturalnych,
- wykazała, że w większości przypadków za złą strukturę /duża ilość błędów wzrostu/ otrzymanych warstw odpowiedzialne jest podłoże. Stwierdzono, że jedynie trawienie gazowe płytek podłożowych bezpośrednio w komorze reakcyjnej gwarantuje otrzymanie warstw o minimalnej ilości błędów wzrostu, co spowodowane jest prawdopodobnie usunięciem zanieczyszczeń mechanicznych oraz tlenkowych.
- otrzymywane warstwy były skompensowane, miały ruchliwości nie przekraczające $4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ przy koncentracji rzędu $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Niskie ruchliwości spowodowane były stosowaniem materiałów źródłowych o zbyt małej czystości.

Literatura

1. Seki H.: Jop. J. of Appl. Phys. 7, 11, 1968.
2. Hämerling H.: J. of Cryst. Growth 9, 171-174, 1971.
3. Münch W.: J. of Cryst. Growth 9, 144-148, 1971.
4. Brzozowski W.: Biuletyn Informacyjny Półprzewodniki 5, 1972.

Edward PIETRAS, Andrzej HRUBAN
ONPMP

Materiały półprzewodnikowe dla przyrządów optoelektronicznych

UWAGI WSTĘPNE

Jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin elektroniki półprzewodnikowej jest optoelektronika. Przyrządami, które dzięki masowości zastosowań przyczyniły się do znacznego przyspieszenia tempa i rozszerzenia frontu prac badawczych w tej dziedzinie, są diody elektroluminescencyjne emitujące światło widzialne /DELW/ i półprzewodnikowe wskaźniki cyfrowe /PWC/.

Czynnikami, które zadecydowały o dynamicznym wzroście produkcji tych przyrządów, są: bardzo duża trwałość i niezawodność, małe rozmiary i ciężar, duża sprawność świetlna przy prawie monochromatycznym promieniowaniu z możliwością kontroli jego barwy, niskie napięcie zasilania zbliżone do napięć stosowanych w układach scalonych, ogromna /rzędu μs / szybkość działania odpowiadająco szybkości nowoczesnych układów elektronicznych, łatwość modulacji mocy emitowanego promieniowania, pokrewieństwo technologiczne z innymi przyrządami półprzewodnikowymi. Ze względu na powyższe zalety, półprzewodnikowe źródła promieniowania znalazły już zastosowanie w komputerach, kalkulatorach, urządzeniach pomiarowych, kon-