

К. т. н. С. В. ШУТОВ

Украина, г. Херсон, Гос. технический ун-т

Дата поступления в редакцию
12.04 1999 г.

Оппонент С. П. КОСТЕНКО

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ВИСМУТОМ НА СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНОГО АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Показана перспективность применения висмута в качестве металла-растворителя для жидкофазной эпитаксии арсенида галлия.

The application prospects of bismuth as solvent of metal for gallium arsenide liquid-phase epitaxy has been shown.

Существующие в настоящее время технологии промышленного изготовления подложек арсенида галлия, особенно полуизолирующего нелегированного (ПИН), не позволяют получать этот материал с удовлетворяющей однородностью параметров. Выращенные ПИН GaAs-монокристаллы имеют характерные W- или U-образные распределения плотности дислокаций, механических напряжений, собственных точечных дефектов по диаметру и, как следствие, неоднородное распределение удельного сопротивления, люминесцентных и других электрофизических характеристик. При этом среднее значение плотности дислокаций для кристаллов большого диаметра, как правило, составляет не менее $1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Причины, вызывающие неоднородность распределения свойств по диаметру монокристаллов ПИН-GaAs, определяются процессами посткристаллизационного охлаждения. Хотя исследования по оптимизации технологии выращивания и термообработок (ТО) слитков после завершения кристаллизации проводятся достаточно интенсивно, заметных успехов в этом направлении не достигнуто, и перспективы видятся достаточно пессимистично, учитывая особенности теплофизических свойств арсенида галлия. Другим известным направлением повышения однородности распределения параметров ПИН-GaAs является поиск режимов ТО уже изготовленных подложек [1]. Необходимо отметить, что это направление является очень интересным с точки зрения исследования физических процессов, происходящих при ТО, но уже понятно, что механизмы перераспределения электрофизических свойств по площади подложек во многом определяются технологическими особенностями процесса выращивания исходного монокристалла. В этой связи разработка универсального способа повышения однородности свойств подложек при их ТО представляется достаточно сложной технической задачей, параллель-

но с которой необходимо решить проблему термостабильности арсенида галлия [2].

С учетом отмеченных трудностей представляется интересным в качестве подложки для создания приборов использовать структуру, состоящую из подложки ПИН-GaAs и так называемого "буферного" эпитаксиального слоя (ЭС). При этом, учитывая малую толщину буферного слоя (до 20 мкм), нет необходимости добиваться высоких значений удельного сопротивления эпитаксиально осажденного материала [3]. Применение висмута в качестве металла-растворителя при жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) арсенида галлия открывает дополнительные возможности (по сравнению с традиционной технологией выращивания из раствора в расплаве галлия) в управлении структурным совершенством эпитаксиального GaAs, его электрофизическими свойствами. Снижение плотности дислокаций ЭС GaAs<Bi>, впервые отмеченное в [4], понижение концентрации фоновых примесей [5], управление соотношением собственных точечных дефектов (а следовательно, процессами вхождения легирующих примесей путем изменения соотношения компонентов на фронте кристаллизации [6]), делают висмут очень привлекательным для использования при ЖФЭ арсенида галлия. Необходимо также отметить очевидную экономическую целесообразность — стоимость висмута в несколько раз ниже по сравнению с галлием.

Механизмы снижения плотности дислокаций и "очистки" арсенида галлия при выращивании из растворов-расплавов на основе висмута до конца не установлены. В этой связи в настоящей работе предпринята попытка обобщения известных данных и результатов наших исследований для объяснения наблюдаемых физических явлений.

Методика эксперимента. Эпитаксиальные слои выращивали путем принудительного охлаждения раствора-расплава в вертикальном реакторе в атмосфере очищенного диффузией через палладиевый фильтр водорода. Температура начала эпитаксии составляла 1123 К, скорость охлаждения — 1 К/мин, расстояние между подложками — 1,2 мм. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины АГЧ0 (100) с концентрацией $n=1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Насыщение расплава Bi проводилось растворением поликристаллического GaAs (АГН) ($n=6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Толщина ЭС и плотность

дислокаций (путем подсчета ямок травления по методу девяти полей [7]) определялись с помощью микроскопа ММУ-3 после обработки скола эпитаксиальной структуры в составе $K_2Cr_2O_7:H_2SO_4:H_2O=300 \text{ мг}:1,6 \text{ мл}:100 \text{ мл}$ и поверхности ЭС в селективном травителе $HF:HNO_3=1:3$.

Спектры фотолюминесценции образцов ЭС GaAs<Bi> при 77 К измерялись на спектрофотометре СДЛ-1 при возбуждении He—Ne-лазером, в качестве приемников излучения применялись фотоэлектрический умножитель ФЭУ-62 и охлаждаемое фотосопротивление PbS.

Экспериментальные результаты. Полученные образцы ЭС GaAs имели толщину от 10 мкм (на нижних подложках) до 11 мкм (на верхних). Спектры фотолюминесценции (ФЛ), кроме краевой полосы, содержали примесную полосу незначительной интенсивности с $h\nu_m=1,495 \text{ эВ}$, связываемую обычно с дефектами типа C_{As} либо Si_{As} [2]. Разброс интегральной интенсивности ФЛ по диаметру ЭС не превышал 20%. Распределение плотности дислокаций (N_d) по радиусу (R) ЭС, усредненное по нескольким образцам, а также типичное распределение плотности дислокаций по радиусу подложки приведены на рис. 1.

Снижение плотности дислокаций при выращивании ЭС GaAs из раствора в расплаве Bi может быть объяснено действием нескольких механизмов. Известно, что при легировании арсенида галлия висмутом происходит увеличение энергии образования дислокации, т. е. повышение барьера Пайерлса, что подтверждается более высокими значениями микротвердости ЭС GaAs <Bi> по сравнению с полученными из раствора-расплава на основе галлия [8, с. 60]. Это явление наблюдалось нами в работе [9], где было отмечено резкое увеличение микротвердости эпитаксиального GaAs при одновременном легировании висмутом и индием в узком диапазоне концентраций индия в твердой фазе. Необходимо также отметить более благоприятные условия для рос-

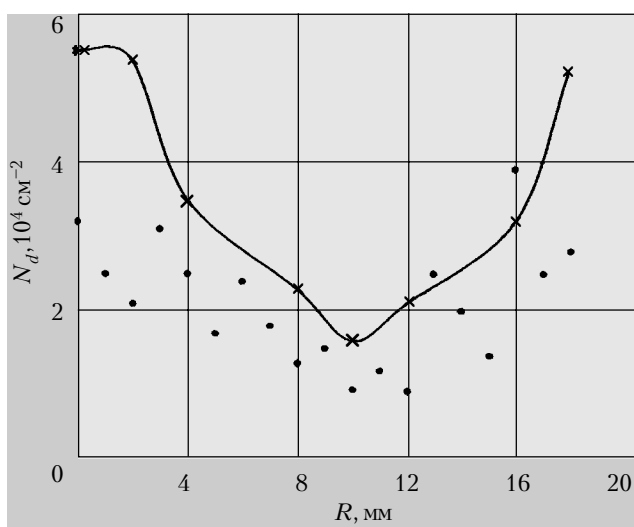


Рис. 1. Радиальное распределение плотности дислокаций:
• — в эпитаксиальном слое, легированном висмутом;
x — в подложке

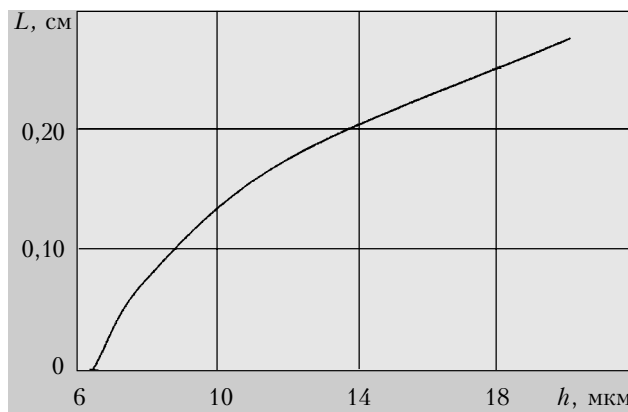


Рис. 2. Зависимость длины скольжения наклонной дислокации от толщины эпитаксиального слоя GaAs <Bi>

та ЭС GaAs из жидкой фазы при замене Ga на Bi за счет увеличения стабильности фронта кристаллизации (при равных прочих условиях) из-за существенно более низкого (примерно в 5 раз) значения удельной теплопроводности жидкого висмута по сравнению с расплавленным галлием при типичных температурах эпитаксии [10].

В работе [11] было предложено объяснение эффекта снижения плотности дислокаций в ЭС GaAs, содержащих изовалентную примесь в значительной концентрации. Понижение N_d связывается со скольжением и возможностью выхода за пределы образца наклонных (шестидесятиградусных) дислокаций под действием силы Пича—Келлера. При рассмотрении справедливости этой модели для случая GaAs <Bi> мы полагали, что концентрация Bi в ЭС составляет $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [12], рассогласование постоянных решетки подложки и ЭС оценивалось в предположении, что GaAs и Bi образуют идеальный твердый раствор. Одна из рассчитанных нами в [13] зависимостей длины скольжения наклонной дислокации (L) от толщины ЭС (h) по модели [11] приведена на рис. 2.

Отметим, что заметный эффект скольжения дислокаций для GaAs <Bi> начинает проявляться при $h=5 \text{ мкм}$, в то время как оценки для GaAs <Bi>, выполненные в [11], составили $L=1,5 \text{ см}$ при $h=5 \text{ мкм}$. При этом характерная длина скольжения наклонной дислокации в GaAs, легированном висмутом, даже при толщине $h=20 \text{ мкм}$ не превышает 3 мм. Этого мало для существенного вклада в повышение однородности распределения N_d по поверхности эпитаксиальной структуры, но в то же время достаточно, чтобы оказать заметное влияние на характер распределения дислокаций в центральной и, особенно, периферийной части структуры.

Даже с учетом ошибки в оценке величины рассогласования постоянных решетки ЭС и подложки вследствие неидеальности твердого раствора, а также того обстоятельства, что при расчете величины рассогласования не учитывалось легирование подложки оловом (такой учет показал бы уменьшенную длину скольжения дислокаций), изменение

характера радиального распределения N_d в ЭС GaAs <Bi> не может быть объяснено полностью предложенной в [11] моделью скольжения дислокаций.

Заключение. Повышение однородности распределения дислокаций и люминесцентных характеристик по площади эпитаксиальных слоев GaAs, получаемых из растворов-расплавов на основе висмута, в сочетании с понижением плотности дислокаций при применении специальных технологических режимов выращивания до $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ показывают перспективность применения висмута в качестве металл-растворителя для жидкофазной эпитаксии арсенида галлия. Наблюдаемые явления перераспределения дислокаций и уменьшения плотности дислокаций в эпитаксиальных слоях GaAs <Bi> могут быть объяснены одновременным действием рассмотренных механизмов и нуждаются в дополнительных исследованиях.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Коваленко В. Ф., Прохорович А. В., Семенов В. В., Шутов С. В. Изучение влияния термообработок в вакууме и парах серы на свойства полуизолирующего нелегированного GaAs. II. Объем GaAs // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 1997. — Вып. 32. — С. 171—174.
2. Коваленко В. Ф., Прохорович А. В., Семенов В. В., Шутов С. В. Термостабильность кристаллов полуизолирующего нелегированного GaAs при их прогреве в парах серы // Там же. — 1997. — Вып. 32. — С. 161—163.
3. Курак В. В., Пилипенко Н. В. Полуизолирующие подложки GaAs с высокоомным буферным эпитаксиальным слоем // Вестник ХГТУ. — 1997. — № 2. — С. 171—174.
4. Котелевский А. А., Краснов В. А., Лубяная М. Д., Филипов Н. Н. Особенности выращивания эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений из нейтральных растворов. Кристаллизация и свойства

кристаллов // Сб. науч. тр. НПИ (Новочеркасск). — 1987. — С. 50—54.

5. Ганина Н. В., Уфимцев В. Б., Фистуль В. И. "Очистка" арсенида галлия изовалентным легированием // Письма в ЖТФ. — 1982. — Т. 9, вып. 8. — С. 620—623.

6. Жилияк Г. А., Краснов В. А., Крижановский А. Н. и др. Эпитаксиальные слои, полученные из растворов-расплавов Bi—GaAs—InAs // Полупроводниковые материалы. — М.: Гиредмет, 1992. — Вып. 8. — С. 60—61.

7. Nishizawa J., Oyama Y., Tadano H. et al. Observation of defects in LPE Ga As rivaled by new chemical etching // J. Cryst. Growth. — 1979. — Vol. 47, N 3. — P. 434—436.

8. Вальковская М. И., Пушкаш Б. М., Марончук Э. Е. Пластичность и хрупкость полупроводниковых материалов при испытаниях на микротвердость. — Кишнев: Штиинца, 1984.

9. Лубяная М. Д., Сорокалет С. Р., Шутов С. В. Свойства эпитаксиального арсенида галлия, полученного из растворов-расплавов на основе висмута // Письма в ЖТФ. — 1996. — Т. 22, вып. 21. — С. 23—25.

10. Марончук И. Е., Шутов С. В., Кулюткина Т. Ф. Выращивание эпитаксиальных слоев арсенида галлия из раствора в расплаве висмута // Неорганические материалы. — 1995. — Т. 31, № 12. — С. 1520—1522.

11. Мартисов Ю. М. Механизм снижения плотности дислокаций при изовалентном легировании полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ // ФТП. — 1992. — Т. 26, вып. 5. — С. 822—824.

12. Ле Динь Као, Луткова Н. В., Фистуль В. И., Акчурин Р. Х. Распределение висмута в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, полученных методом ЖФЭ // Электронная техника. Сер. Материалы. — 1984. — Вып. 12. — С. 63—65.

13. Марончук А. И., Слободенюк А. В., Сорокалет С. Р. и др. Понижение плотности дислокаций в эпитаксиальных слоях арсенида галлия при выращивании из расплава висмута // Вестник ХГТУ. — 1998. — № 1. — С. 30—32.

ПАЯЛЬНЫЕ ПАСТЫ марок ПЛ-111, -112, -113, -312 для пайки радиокомпонентов на поверхность печатных плат

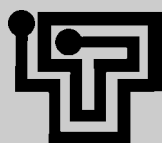
Состав: органическая флюс-связка; мелкодисперсный порошок припоя ПОС-61. Частицы порошка припоя сферические, неокисленные, блестящие размерами 20...50 мкм; 40...80 мкм

Способ нанесения пасты: трафаретная печать; дозатор, шприц

Оплавление пасты: любые способы нагрева по определенному температурному режиму

В зависимости от состава флюс-связки остатки связующего после пайки **удаляются** водой, спирто-бензиновой смесью, ацетоном, органическими растворителями

Все паяльные пасты имеют технические условия



Научно-исследовательский технологический институт «Темп»
 Украина, 65076, Одесса, ул. Радостная, 2/4
 Тел.: (0482) 24-35-04, 61-83-79
 Корецкий Валерий Николаевич