

О ПЕРЕСЫЩЕНИИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ СЛОЕВ ГЕРМАНИЯ  
ОТКРЫТЫМ ИОДИДНЫМ МЕТОДОМ

И.Е. Марончук, Ю.Г. Сидоров

Выращивание совершенных эпитаксиальных слоев возможно только при сознательном управлении условиями роста. Характеристиками таких условий для данного метода кристаллизации являются реальные давления паров *ди-и* тетраиодида германия и их отклонение от равновесия.

В работе [1] приводится расчет равновесного давления паров иодидов, а в работе [2] определяется состав реального пара, поступающего в зону кристаллизации.

Естественно, что состав пара в разных областях зоны кристаллизации неодинаков и поэтому расчет реального состава пара в зоне кристаллизации представляет особый интерес.

В настоящей статье обсуждается вопрос о влиянии условий роста на совершенство эпитаксиальных слоев, выращиваемых открытым иодидным процессом [3] и предлагается метод расчета реального состава пара и его отклонение от равновесия вдоль зоны кристаллизации.

Для выращивания слоев использовалась установка, схема которой представлена на рис. 1.

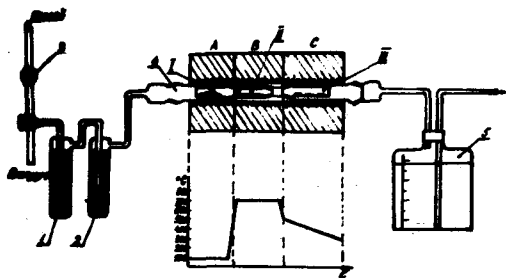


Рис. 1. Схема установки.

Гелий очищался по методике, описанной в [4]. Схема очистки состояла из двух последовательно соединенных баллонов. Сначала гелий поступает в баллон I, наполненный алюмогелем, где он осушается. Окончательная очистка осуществляется в баллоне 2 на активированном угле при температуре жидкого азота. Скорость потока гелия регулировалась с помощью игольчатого вентиля 3. Перед проведением опытов система очистки гелия регенерируется путем нагревания активированного угля и алюмогеля до температуры  $350^{\circ}\text{C}$  и откачки механическим вакуумным насосом до давления  $10^{-2}$  мм рт. ст.

Очищенный гелий поступает в кварцевую трубу 4, помещенную в трехзонную печь сопротивления. Зоны этой печи А, В, С предназначены соответственно для нагревания:

А — иода от  $20^{\circ}\text{C}$  до  $120^{\circ}\text{C}$ , В — исходного германия от  $500^{\circ}$  до  $800^{\circ}\text{C}$ , С — германиевых и кварцевых подложек от  $350^{\circ}$  до  $600^{\circ}\text{C}$ .

В дальнейшем указанные зоны будут называться соответственно зоной иода, зоной источника, зоной кристаллизации.

Температура в зонах автоматически поддерживалась регулирующими потенциометрами с точностью  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Измерение температуры проводилось хромель-алюмелевыми термопарами. Скорость потока газа определялась по количеству вытесненной воды (рис. 1 обозначено 5).

В работе использовался иод марки В-6. В зону источника помещался поликристаллический германий марки ГЭ-50 ом/см. В качестве подложек использовались полированные пластинки плавленого кварца и пластинки из монокристаллического германия размерами  $10 \times 5 \times 0,3$  мм.

Состав пара вдоль зоны кристаллизации определялся по следующей методике. Иод, исходный германий и пластинки плавленого кварца располагались соответственно в кварцевых трубках I, II, III, которые помещались в реакционную трубу (рис. 1).

В процессе выращивания возгонялось не более 10% навески иода. При прогреве и охлаждении зоны источника и зоны кристаллизации иод замораживался жидким азотом. Для достижения равновесия в зоне источника все поперечное сечение кварцевой трубки II заполнялось кусочками германия на длине 150 мм.

Пластинки плавленого кварца, взвешенные с точностью 0,00007 г, помещались в трубку III, которая потом взвешивалась с точностью 0,0004 г. По окончании процесса наращивания взвешивание трубки III и кварцевых пластинок проводилось в обратном порядке. Такая методика позволяла определить распределение осевшего германия по длине зоны кристаллизации (рис. 2, кривая I) и весьма точно проконтролировать общее количество осевшего германия, так как общее количество высадившегося германия рассчитывалось в предположении, что происходило равномерное осаждение по внутренней поверхности реакционной трубы.

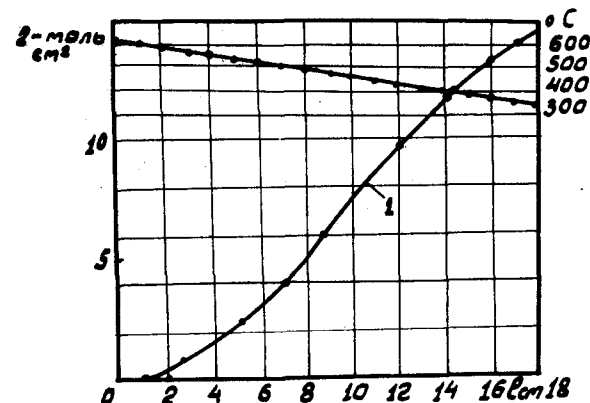


Рис. 2. 1 — распределение количества осевшего германия вдоль зоны кристаллизации; 2 — распределение температуры вдоль зоны кристаллизации.

Количество пропущенного в процессе выращивания гелия  $n_{\text{He}}$ , израсходованного иода  $n_{\text{I}_2}$ , германия  $n_{\text{Ge}}$ , а также число молей германия  $n_{\text{L}}$ , выделившееся в области от начала зоны осаждения до данной точки, позволили рассчитать состав

паров в любой области зоны осаждения. Давления реальных паров ди- и тетраиодида германия определяются из выражений, полученных при рассмотрении стехиометрии и материального баланса реакций образования иодидов:

$$P_{GeI_2} = \frac{P_{общ} [2(n_{Ge} - n_L) - n_{I_2}]}{n_{He} + n_{Ge} - n_L} \quad (1)$$

$$P_{GeI_4} = \frac{P_{общ} [n_{I_2} - (n_{Ge} - n_L)]}{n_{He} + n_{Ge} - n_L} \quad (2)$$

где  $P_{общ}$  - общее давление в реакционной трубе с учетом жидкостного затвора на выходе.

Как показано в [3], изменение  $P_{общ}$  вдоль реакционной трубы не превышает 0,01 атм. Найденные давления иодидов в зоне осаждения, естественно, отличаются от равновесных, вычисляемых из выражений [1]:

$$P_{GeI_2} = f P_0 \quad (3)$$

$$P_{GeI_4} = (1-f) \frac{P_0}{2} \quad (4)$$

где  $f = \frac{1}{4\alpha K} \{ (1 + 8K P_0)^{1/2} - 1 \}$  доля тетраиодида германия, превратившегося в диодид;

$P_0$  - давление паров иода, несомого гелием.

Константа равновесия для данной температуры определяется из зависимости  $K = f(T)$  по [5], следовательно, если известно значение  $P_0$  и распределение температуры вдоль зоны кристаллизации, можно рассчитать равновесные давления паров иодидов в любой области этой зоны.

На рис. 3 представлено изменение равновесных (кривые 1 и 3) и реальных (кривые 2 и 4) давлений паров ди- и тетраиодида германия. Кривая 2 показывает уменьшение давления диодида германия, а кривая 4 - увеличение давления тетраиодида вдоль зоны осаждения.

Из рис. 3 видно, что отклонение реальных давлений паров иодидов от равновесных в разных областях зоны различно. Следует иметь в виду, что полученные величины реальных давлений иодидов усреднены по сечению реакционной трубы.

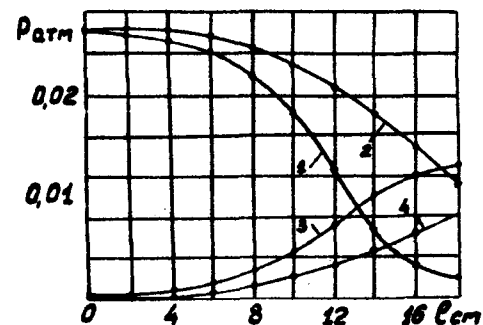


Рис. 3. Изменение равновесных и реальных давлений паров  $GeI_2$  и  $GeI_4$  вдоль зоны осаждения.

Отклонение от равновесия при выращивании кристаллов принято характеризовать относительным пересыщением [8]

$$\beta = \frac{\Delta P}{P_s},$$

где  $\Delta P = P - P_s$ ;  $P$  - давление реального пара;  $P_s$  - давление насыщенных паров.

Отклонение от равновесия при кристаллизации германия иодидным методом [2] описывается величиной  $\Delta n_{Ge}$ , характеризующей число молей германия, которое выделяется при переходе системы к равновесию. Следовательно, для данного вида кристаллизации относительное пересыщение можно представить выражением:

$$\beta = \frac{\Delta n_{Ge}}{n_{Ge}},$$

где  $n_{Ge}$  - число молей германия, которое выделяется при полном прохождении реакции диспропорционирования диодида германия. Если известны равновесные и реальные давления паров, то

очевидно, значение относительного пересыщения можно представить в виде

$$\beta = \frac{\Delta \rho_{\text{GeT}_2}}{\rho_{\text{GeT}_2}}.$$

Для описанных выше опытов по наращиванию германия рассчитывались значения  $\beta$  вдоль зоны кристаллизации. Результаты представлены на рис. 4 (кривая 1). Как видно из графика, отно-

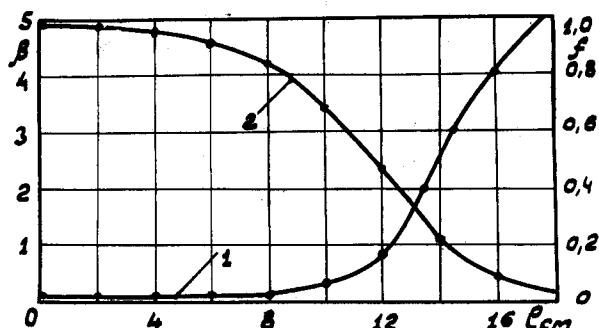


Рис. 4. Изменение относительного пересыщения и степени превращения вдоль зоны кристаллизации.

сительное пересыщение для начала зоны составляет величину порядка десятых долей, в то время как в конце зоны оно достигает 5. Такой рост пересыщения при постоянном градиенте температуры вдоль зоны кристаллизации можно объяснить тем, что степень превращения  $f$  претерпевает в этой же области температур резкое изменение (кривая 2).

Структурное совершенство слоев сильно зависит от дефектности подложки и качества обработки ее поверхности [6]. Другим не менее важным фактором, влияющим на дефектность слоев являются условия, при которых происходит рост. Так, если слои выращиваются на одинаковых подложках, обработанных в идентичных условиях и помещенных соответственно в начале и конце зоны кристаллизации, то плотность дислокаций, выявляемых травлением по методике работы [7], оказывается различной: в слоях, выросших в начале зоны кристаллизации, она обычно значительно

меньше, чем в слоях, выросших в конце ее.

Такое положение можно объяснить, если учесть, что относительное пересыщение  $\beta$  различно в различных местах зоны кристаллизации.

Действительно, как указывается в [8], при больших пересыщениях наблюдается поликристаллический рост вследствие образования большого количества новых зародышей. При меньших пересыщениях вследствие полицентрического образования зародышей [9] на поверхности монокристаллической подложки могут образовываться "выступы" [10], которые при слиянии захватывают дефекты. Этот и некоторые другие механизмы приводят к тому, что дефектность слоев, выращиваемых при значительных пересыщениях в конце зоны кристаллизации, является повышенной в сравнении с слоями, образующимися в начале зоны.

Следовательно, небольшие величины пересыщения в начале зоны осаждения являются благоприятными для выращивания совершенных слоев.

И-т физики полупроводников СО АН СССР

Поступила в редакцию  
16.X.1964г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Newman R.S., Wakefield J. Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, June 2-7, 1958, N 1, p. 10.
2. Кузнецов Ф.А., Сидоров Ю.Г., Марончук И.Е. ФТТ т.6, вып.1 стр.298I (1964)
3. Куров Г.А. ФТТ, т.9, стр. 2509, (1963).
4. Ангерер Э. Техника физического эксперимента, Физматгиз, Москва (1962).
5. Lever R.F. J. of the Electrochem. Soc. 110, p.775, (1963).
6. Куров Г.А., Филатова И.В. Кристаллография, т.9, стр.575, (1964).
7. Тихонова А.А., Васильев В.Д., Куров Г.А. Кристаллография, т.8, стр.932 (1963).
8. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М., ИЛ, (1961).
9. Строителев С.А., Марончук И.Е., Сидоров Ю.Г. Кристаллография (в печати).
10. Процессы роста и выращивания монокристаллов под ред. Шефтеля И.Н., М., ИЛ (1963).