

**М. Г. МИЛЬВИДСКИЙ, О. В. ПЕЛЕВИН, Б. А. САХАРОВ**

**ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛАГАЮЩИХСЯ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

М. Г. МИЛЬВИДСКИЙ, О. В. ПЕЛЕВИН, Б. А. САХАРОВ

---

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛАГАЮЩИХСЯ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ  
(на примере арсенида галлия)

ГОСТЕЛЕВИДЕНИЕ  
МОСКВА



Москва «Металлургия» 1974

УДК 621.382

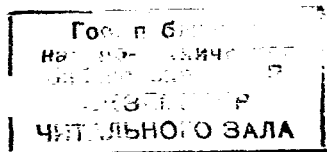
УДК 621.382

Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Сахаров Б. А. М., «Металлургия», 1974, 392 с.

На примере арсенида галлия рассмотрены природа и свойства различных состояний соединений в связи с особенностями фазовых диаграмм, межфазовые взаимодействия в системе соединение—примесь, получение монокристаллов и пленок разлагающихся соединений различными методами из жидкой и газовой фаз, особенности поведения примесей в процессе выращивания и диффузии, состояние примесей в кристаллах соединений и их распределение в монокристаллах и пленках, структурные особенности монокристаллов, взаимодействие примесей с дефектами структуры и межпримесное взаимодействие.

Монография предназначена для технологов, металлургов, химиков, физиков и конструкторов, работающих в области получения и исследования свойств полупроводниковых материалов и изготовления приборов. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам инженерно-физических, химико-технологических и металлургических специальностей. Ил. 131. Табл. 14. Список лит.: 1203 назв.

54  
30546



74-22981

© Издательство «Металлургия», 1974

М 31008—103  
040 (01)—74 63—74

Развивающаяся гигантскими темпами полупроводниковая электроника — оптоэлектроника, вычислительная и СВЧ-техника, полупроводниковая электротехника, энергетика и ряд других важнейших отраслей — предъявляет высокие и разнообразные требования к качеству используемых полупроводниковых материалов. Этим требованиям далеко не всегда удовлетворяют такие еще недавно казавшиеся универсальными полупроводники, как германий и кремний. В связи с этим исключительное значение приобретает создание новых полупроводниковых материалов. Особое место среди них принадлежит полупроводниковым соединениям типа  $A^{III}B^V$ . Полупроводниковые свойства этого класса соединений были предсказаны и открыты около двадцати лет назад Н. А. Горюновой, Х. Велькером, А. Р. Регелем, Д. Н. Наследовым и другими учеными. С тех пор изучением полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$  постоянно занимаются многие исследователи. В настоящее время эти полупроводниковые соединения получили широкое практическое применение. Прежде всего это относится к арсениду галлия и твердым растворам на его основе.

Пожалуй, никакой другой полупроводниковый материал не исследовали в последние годы так интенсивно, как арсенид галлия. Большая ширина запрещенной зоны, высокая подвижность электронов, благоприятные особенности зонной структуры, обеспечивающие возможность осуществления прямых переходов и возникновения отрицательного сопротивления, сравнительная простота получения материала с высокими изолирующими свойствами и большой прозрачностью в инфракрасной области спектра, — исключительно удачное сочетание этих и ряда других свойств обеспечивают широкие перспективы применения этого уникального материала в различных областях полупроводникового приборостроения. По масштабам производства и потребления арсенид галлия прочно занял третье место (после кремния и германия) среди полупроводниковых материалов.

Излучающие диоды и лазеры, оптотранзисторы и солнечные батареи, генераторы СВЧ на объемных эффектах, туннельные и СВЧ-диоды, различные типы приборов с барьером Шоттки, униполярные транзисторы и транзисторы с широкозонным эмиттером, детекторы ядерных излучений и модуляторы излучения мощных ОКГ, оптические окна и датчики на эффекте Холла, — далеко не полный перечень приборов, изготавливаемых из арсенида галлия. Многие из этих приборов уже выпускают в широких промышленных масштабах. Интенсивно изучают возможности создания на основе арсенида галлия интегральных схем, особенно применительно к оптоэлектронным приборам и приборам на основе эффекта Ганна.

Реализация столь обширных возможностей практического использования арсенида галлия невозможна без проведения большого комплекса сложных теоретических и экспериментальных исследований, направленных на разработку надежных методов и технологий получения монокристаллов с очень широким диапазоном электрофизических свойств.

Создать достаточно производительные методы выращивания объемных монокристаллов арсенида галлия несравненно более сложно, чем германия и кремния. Основные трудности состоят в том, что арсенид галлия относится к числу разлагающихся соединений с достаточно высоким значением равновесного давления пара мышьяка над расплавом стехиометрического состава. Еще более сложно получение монокристаллов особой чистоты с высокими значениями подвижности носителей тока. Значительное количество трудно устранимых источников загрязнения не позволило полностью решить эту задачу применительно к методам выращивания из стехиометрических расплавов. Большой успех в этом направлении достигнут лишь в последние годы в связи с широким развитием методов получения эпитаксиальных слоев в процессах кристаллизации из газовой фазы и из растворов в расплавленном галлии. В настоящее время эти методы широко внедряют в технологию изготовления различных приборов на основе арсенида галлия.

Довольно сложно решить и задачу воспроизводимого легирования арсенида галлия с целью получения кристаллов с необходимыми свойствами. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что сами задаваемые свойства варьируются в очень широких пределах; при этом, как правило, необходимо выращивать кристаллы с определенным сочетанием различных свойств (например, электрических и оптических) с учетом высокой однородности распределения последних в объеме. С другой стороны, большинство примесей в арсениде галлия обнаруживает достаточно сложное поведение, поэтому правильный выбор оптимальной легирующей добавки зависит в данном случае от результатов серьезных предварительных исследований влияния примесей на электрофизические свойства кристаллов.

Ряд принципиальных затруднений приходится преодолевать и при получении кристаллов с достаточно совершенной структурой. При этом имеется в виду не только снижение плотности дислокаций (что применительно к разлагающимся соединениям далеко непросто),

но и управление содержанием точечных дефектов структуры типа вакансий, концентрация которых в арсениде галлия может быть на несколько порядков выше, чем в германии и кремнии, и которые могут оказывать существенное влияние на электрофизические свойства кристаллов.

Таким образом, получение монокристаллов арсенида галлия с заданными свойствами — сложная комплексная научно-техническая проблема. Над решением ее трудятся многочисленные коллективы исследователей и инженеров в различных странах мира.

К настоящему времени в этом направлении накоплен обширный теоретический и экспериментальный материал, который нуждается в серьезном обобщении. Такого рода обобщение представляется нам целесообразным потому, что позволит не только отразить современное состояние основ технологии арсенида галлия — одного из важнейших полупроводниковых материалов, но и сосредоточить внимание на основных особенностях общего подхода к решению вопросов технологии получения разлагающихся соединений  $A^{III}B^V$ , так как ни одно соединение этого типа не исследовано столь подробно, как арсенид галлия, который можно рассматривать как модельный материал.

Необходимость обобщить имеющиеся результаты обусловлена еще и тем, что единственная монография, посвященная вопросам технологии полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  «Полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$ » под редакцией Р. Виллардсона и Х. Геринга, — была опубликована в 1963 г. (в русском переводе книга вышла в 1967 г. в издательстве «Металлургия»). Со времени появления этой монографии только по вопросам получения арсенида галлия опубликованы сотни статей и получен целый ряд принципиально новых результатов, связанных с широким развитием технологии эпитаксиального выращивания.

Основное внимание в настоящей монографии сосредоточено на рассмотрении физико-химических основ процессов, происходящих при выращивании кристаллов арсенида галлия, но несомненно носящих более общий характер.

Представленный в книге материал излагается в следующей последовательности. Вначале рассматриваются гетерофазные равновесия в системах галлий—мышьяк и галлий—мышьяк—примесь, основные элементы и особенности диаграмм состояния разлагающихся соединений переменного состава и термодинамика гетерофазных равновесий в двойных и тройных системах. Затем с изложенных позиций обсуждаются особенности диаграмм состояния конкретных систем, при этом основное внимание уделяется тройным системам, образуемым галлием, мышьяком и основными легирующими примесями.

Далее рассматриваются реальные процессы, происходящие при выращивании объемных монокристаллов и эпитаксиальных пленок арсенида галлия. Обсуждаются кинетические закономерности процессов кристаллизации, основные методы получения кристаллов и пленок в связи с их электрофизическими свойствами.

Значительное внимание уделено вопросам распределения примесей в монокристаллах арсенида галлия. Подробно рассмотрены основные

закономерности распределения примесей по длине и в поперечном сечении кристаллов, слоистая неоднородность, особенности проявления «эффекта грани», а также примесные неоднородности, обусловленные нарушением стабильности «гладкого» фронта кристаллизации.

В заключение с учетом основных закономерностей взаимодействия дефектов в полупроводниковых соединениях обсуждаются особенности поведения наиболее хорошо изученных примесей в арсениде галлия, а также процессы диффузии в кристаллах.

При написании книги авторы широко использовали результаты собственных исследований.

Гл. I—IV книги написаны канд. техн. наук О. В. Пелевиным совместно с чл.-корр. АН СССР Б. А. Сахаровым], гл. V, VI—проф. докт. техн. наук М. Г. Мильвидским совместно с чл.-корр. АН СССР Б. А. Сахаровым].

Для перевода единиц измерений в новую систему СИ следует использовать соотношения:

1 ккал/моль	= 4,19 кДж/моль;
1 Пз	= 0,1 Н·с/м <sup>2</sup> ;
1 атм	= 101,1328 кН/м <sup>2</sup> ;
1 мм рт. ст.	= 133,3 Н/м <sup>2</sup> ;
1 дин/см	= 1·10 <sup>-3</sup> Н/м;
1 эрг/см <sup>2</sup>	= 1·10 <sup>-3</sup> Дж/м <sup>2</sup> ;
1 эВ	= 1,6·10 <sup>-19</sup> Дж.

Арсенид галлия является типичным представителем широкого класса соединений типа  $A^{III}B^V$ . Он имеет решетку типа цинковой обманки, отличающуюся от алмазной чередованием двух типов атомов и отсутствием инверсионной симметрии. Направления  $\langle 111 \rangle$  в такой решетке полярны и характеризуются анизотропией свойств по направлениям  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ .

Химическая связь в арсениде галлия носит смешанный ковалентно-ионный характер. Доля ионной составляющей связи невелика, поэтому кроме спайности по плоскостям  $\{110\}$ , в кристаллах GaAs наблюдается спайность по плоскостям  $\{111\}$ .

Структура энергетических зон арсенида галлия во многом сходна с зонной структурой элементарных полупроводников IV группы. Валентная зона состоит из зоны «тяжелых дырок», зон «легких дырок» и зоны, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием. Зона тяжелых дырок не вырождена и положение ее максимума не совпадает с центром зоны Бриллюэна. Основным минимумом зоны проводимости лежит в центре зоны Бриллюэна. В зоне проводимости имеются также дополнительные минимумы, находящиеся в стороне от центра зоны Бриллюэна.

Величина энергии ионизации «мелких» доноров в арсениде галлия составляет несколько тысячных долей электронвольта. При концентрации донорных центров  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$  уже наблюдается образование примесной зоны. При концентрациях электронов более  $5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  примесная донорная зона сливается с зоной проводимости — наступает «вырождение» материала. «Мелкие» акцепторы вносят в запрещенную зону уровни, располагающиеся на несколько сотых электронвольта выше края валентной зоны. Явление вырождения в материале  $p$ -типа наблюдается при концентрации дырок  $p \approx 10^{18}$  см $^{-3}$ .

Подвижность носителей заряда в кристаллах арсенида галлия определяется в основном рассеянием на колебаниях решетки, на приме-



сях и на самих носителях. Если в чистых элементарных полупроводниках IV группы решеточное рассеяние происходит главным образом на акустических колебаниях решетки, то в арсениде галлия существенную роль играет рассеяние на оптических колебаниях. В реальных кристаллах арсенида галлия вследствие трудности их очистки подвижность носителей тока определяется в основном рассеянием на примесных центрах. В связи с этим измерение подвижности носителей тока (прежде всего ее зависимости от температуры) является эффективным средством оценки чистоты материала.

Ниже приведены основные свойства арсенида галлия:

Тип кристаллической решетки . . . . .	Цинковая обманка
· Параметр решетки при 300 К, Å . . . . .	$5,65321 \pm 3 \cdot 10^{-6}$
Расстояние между ближайшими соседними атомами, Å . . . . .	2,45
Молекулярная масса . . . . .	144,63
Плотность, г/см <sup>3</sup> :	
в твердом состоянии . . . . .	5,316
» жидком состоянии . . . . .	6,000
Число атомов в 1 см <sup>3</sup> . . . . .	$4,43 \cdot 10^{22}$
Температура плавления, °С . . . . .	1238
Коэффициент теплового расширения, град <sup>-1</sup> . . . . .	$5,93 \cdot 10^{-6}$
Удельная теплоемкость, кал/(г·град) . . . . .	0,0835
Теплопроводность при 300 К, Вт/(см·град)	0,81 (0,47)

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ГАЛЛИЙ — МЫШЬЯК

---

Диаграмма состояния системы Ga—As имеет ряд особенностей, так как система содержит двойное соединение, плавление которого сопровождается заметной диссоциацией в расплаве и, кроме того, в системе создается значительное давление пара мышьяка.

В связи с этим вначале мы рассмотрим с позиций геометрической термодинамики общий характер двойных систем, содержащих соединения. Затем обсудим термодинамические особенности гетерофазных равновесий в таких системах и экспериментальные данные по  $P$ — $T$ — $X$  диаграмме состояния системы Ga—As.

### 1. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СОЕДИНЕНИЕ

В работе [1] показано, что количество фазовых областей на диаграмме состояния системы, содержащей соединение с высоким давлением диссоциации, зависит от величины «поршневого» давления, а в [2] сделано предположение о возможности изменения типа диаграммы состояния в зависимости от давления. Однако в соответствии с общими представлениями термодинамики положение границ между конденсированными фазами (в диапазоне средних величин давлений, далеких от экстремальных) слабо зависит от давления. Поэтому на практике наиболее часто используют  $T$ — $X$  проекцию  $P$ — $T$ — $X$  диаграммы состояния системы. При этом следует учитывать, что линия ликвидуса является проекцией моновариантной линии трехфазового равновесия, т. е. каждой ее точке соответствует определенная величина равновесного давления пара.

$T$ — $X$  проекция диаграммы состояния системы Ga—As имеет признаки двойной диаграммы состояния, так как моновариантная линия ликвидуса соответствует двухфазному

равновесию, а инвариантные эвтектические горизонталы — трехфазному. В то же время система содержит три компонента с фиксированными температурами плавления: Ga, As и GaAs. Поэтому систему Ga—As можно считать состоящей из двух двойных эвтектических систем: Ga—GaAs и GaAs—As. На объединенной диаграмме состояния имеются девять фазовых полей:  $L$  (жидкость),  $L + \text{Ga}$  (тв),  $L + \text{GaAs}$  (тв),  $L + \text{As}$  (тв), Ga—GaAs (эвтектика), GaAs—As (эвтектика) и три области твердых растворов на основе Ga, As и GaAs.

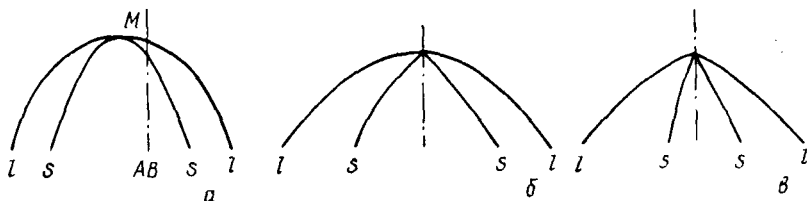


Рис. 1. Линии ликвидуса и солидуса вблизи температуры плавления соединения:

*a* — диссоциация соединения в жидкой и твердой фазах; *б* — диссоциация соединения в жидкой фазе и отсутствие диссоциации в твердой фазе; *в* — отсутствие диссоциации в обеих фазах

При этом концентрации компонентов в простой системе, например  $x'_{\text{Ga}}$  и  $x'_{\text{GaAs}}$  [% (мол.)], связаны с концентрациями в sdвоенной системе  $x_{\text{GaAs}}$ :

$$x_{\text{Ga}} = \frac{100}{x'_{\text{Ga}} + 2x'_{\text{GaAs}}}; \quad (1-1)$$

$$x_{\text{As}} = \frac{100x'_{\text{GaAs}}}{x'_{\text{Ga}} + 2x'_{\text{GaAs}}}. \quad (1-2)$$

Здесь  $x'_{\text{Ga}}$  — концентрация галлия, присутствующего сверх количества, отвечающего эквивалентному соотношению Ga и As. Поэтому жидкий раствор системы Ga—As, содержащий, например  $x_{\text{As}} < 0,5$ , относится к системе Ga—GaAs с соответствующим содержанием  $x'_{\text{Ga}}$ . Аналогичным образом область гомогенности твердого GaAs можно представить состоящей из двух областей растворимости компонентов: Ga (в системе Ga—GaAs) и As (в системе GaAs—As).

Представляет принципиальный интерес возможность несовпадения состава сплава, имеющего максимальную температуру плавления, с составом, отвечающим строгой стехиометрии Ga : As = 1 : 1. В связи с этим рассмотрим те части ликвидуса (*l*) и солидуса (*s*), которые лежат вблизи состава химического соединения и в общем случае имеют вид, показанный на рис. 1. Точка касания кривых *l* и *s* является общим максимумом обеих кривых.

Пусть  $\xi$  — термодинамический потенциал, тогда точки касания кривых, описывающих изменение  $\xi$  жидкой и твердой фаз от состава, с общей касательной, соответствуют равновесным составам [3]. Если известна форма зависимости  $\xi = f(x)$  при разных температурах, то можно определить форму кривых на рис. 1, *a*. В первом приближе-

нии кривые, описывающие зависимость  $\xi$  от состава вблизи соединения, можно принять за параболы [4], тогда уравнения кривых  $l$  и  $s$  будут иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} Y_1 &= \frac{T_{\max}}{2 \Delta H_{\text{пл}}} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1^2} x^2 \\ \text{и} \\ Y_2 &= \frac{T_{\max}}{2 \Delta H_{\text{пл}}} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2^2} x^2 \end{aligned} \right\}, \quad (1-3)$$

причем начало координат берется в точке  $M$  (рис. 1), а ось  $Y$  направлена вертикально вниз в сторону убывающих температур. Здесь  $T_{\max}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$  — максимальная температура и теплота плавления соединения, соответственно;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — параметры обеих парабол, описывающих изменение  $\xi$ .

Уравнения (1-3) позволяют получить формулы для радиусов кривизны ( $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ ) кривых  $l$  и  $s$  на рис. 1:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\max}} \frac{\rho_1^2}{\rho_1 - \rho_2} \\ \sigma_2 &= \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\max}} \frac{\rho_2^2}{\rho_1 - \rho_2} \end{aligned} \right\}. \quad (1-4)$$

Для выяснения зависимости величин  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  от конкретных физико-химических свойств системы и, в частности, для определения условий превращения плавного максимума на кривых  $l$  и  $s$  в сингулярную точку<sup>1</sup> необходимо установить реальный смысл параметров  $\rho_1$  и  $\rho_2$ . С учетом уравнения Ван-Лаара уравнения (1-4) можно представить в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{1}{4} \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\max}^2} \frac{\frac{K_1 + 4\delta^2}{K_1 + 1}}{\sqrt{\frac{K_1 + 4\delta^2}{K_1 + 1}} - \sqrt{\frac{K_2 + 4\delta^2}{K_2 + 1}}} (1 - 4\delta^2) \\ \sigma_2 &= \frac{1}{4} \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\max}^2} \frac{\frac{K_2 + 4\delta^2}{K_2 + 1}}{\sqrt{\frac{K_1 + 4\delta^2}{K_1 + 1}} - \sqrt{\frac{K_2 + 4\delta^2}{K_2 + 1}}} (1 - 4\delta^2) \end{aligned} \right\}, \quad (1-5)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы диссоциации в жидкой и в твердой фазах;  $\delta$  — сдвиг максимума, т. е. разность концентраций, соответствующих составу с максимальной температурой плавления и химическому соединению.

Из уравнений (1-5) следует, что  $K_1 > K_2$ , т. е. диссоциация соединения в жидкой фазе при температуре плавления всегда больше, чем в твердой.

<sup>1</sup> В сингулярной точке нет горизонтальной касательной.

Сдвиг максимума  $\delta$  можно определить, используя уравнение Ван-Лаара, с учетом того, что при температуре максимума кривые  $l$  и  $s$  касаются друг друга. При этом получается соотношение

$$\sqrt{\frac{K_1 \sqrt{K_2 + 4\delta^2} + 2\delta \sqrt{K_2 + 1}}{K_2 \sqrt{K_1 + 4\delta^2} + 2\delta \sqrt{K_1 + 1}}} = \exp \frac{q_1 - q_2}{2RT_{\max}}, \quad (1-6)$$

где  $q_1$  и  $q_2$  — разность значений  $\xi$  соответствующих чистых компонентов для жидкой и твердой фаз.

Эту разность можно описать приближенным уравнением

$$q_1 - q_2 = \Delta H_A^{\text{пл}} \left( \frac{T_{\max}}{T_A} - 1 \right) - \Delta H_B^{\text{пл}} \left( \frac{T_{\max}}{T_B} - 1 \right), \quad (1-7)$$

где  $T_A$  и  $T_B$ ,  $\Delta H_A^{\text{пл}}$  и  $\Delta H_B^{\text{пл}}$  — температуры и теплоты плавления компонентов  $A$  и  $B$  соответственно.

Из уравнения (1-6) следует, что условие  $K_2 = 0$  удовлетворяется при  $\delta = 0$ , т. е. при отсутствии диссоциации в твердой фазе максимум должен соответствовать составу химического соединения.

В этом случае ( $K_2 = 0$ ) уравнение (1-5) приобретает вид

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{1}{4} \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}} \cdot \sqrt{\frac{K_1}{K_1 + 1}} \\ \sigma_2 &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (1-8)$$

где  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления соединения.

Отсюда следует, что при  $K_2 = 0$  кривая солидуса должна иметь сингулярную точку, а кривая ликвидуса — максимум. Поскольку при этом  $\delta = 0$ , то  $T_{\max} = T_{\text{пл}}$  (см. рис. 1, б).

Если  $K_1 = 0$ , т. е. диссоциации в жидкости нет, то из уравнения (1-8) следует  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$  (см. рис. 1, в).

Диссоциацию в жидкой фазе в системе Ga—As наблюдали экспериментально (см. п. 3). В то же время заметная концентрация точечных дефектов структуры в кристаллах GaAs (см. п. 4) свидетельствует о диссоциации в твердой фазе. Таким образом на основании приведенного выше формального анализа линий ликвидуса и солидуса можно предполагать в системе Ga—As некоторое несовпадение состава, имеющего максимальную температуру плавления, с составом Ga : As = = 1 : 1.

Подробно это несовпадение рассмотрено ниже (см. п. 5).

## 2. ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ КОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩЕЕСЯ СОЕДИНЕНИЕ

Общий вид диаграмм состояния может быть получен из рассмотрения термодинамических функций, характеризующих равновесие системы (внутренняя энергия, свободная энергия и термодинамиче-

ский потенциал) в зависимости от условий, в которых она находится. При этом учитывают фундаментальные свойства термодинамических потенциалов:

1) если известна зависимость одного из термодинамических потенциалов от переменных, которыми он определяется, то изменения всех других термодинамических функций можно выразить через этот известный потенциал и его производные;

2) если две (или более) фазы находятся в равновесии, то все компоненты, способные переходить из одной фазы в другую, должны иметь во всех фазах одинаковые потенциалы.

Из первого свойства следует, что безразлично, изменение какого термодинамического потенциала взять за основу при построении диаграммы состояния. Однако на практике чаще используют свободную энергию Гиббса, т. е. изотермноизобарный потенциал.

Второе свойство термодинамических потенциалов свидетельствует о том, что расчет диаграммы состояния двойной системы можно свести к построению поверхности термодинамического потенциала каждой фазы как функции температуры и концентрации. Проекция линий соприкосновения этих поверхностей с общей, касательной к ним, линейчатой поверхностью на плоскость  $T-X$  дают кривые равновесия данных фаз.

Термодинамические расчеты диаграмм состояния основаны на теории растворов. В этих расчетах атомы и молекулы, составляющие раствор, рассматривают как дискретные, способные взаимодействовать частицы. Это взаимодействие в твердых и жидких растворах можно изучать с различных позиций. Известны, например, правила Юм-Розери [5] при оценке протяженности границ твердого раствора, учитывающие атомный размерный фактор, электроотрицательность и соотношение валентностей компонентов сплава.

Однако в теории растворов наибольшее распространение получило квазихимическое приближение, которое предполагает лишь химическое взаимодействие дискретных частиц. При этом игнорируются какие-либо другие механизмы взаимодействия в растворе и взаимодействие между вторыми (и далее) соседями.

В настоящее время единственным способом количественного построения диаграмм состояния рассматриваемых нами систем являются экспериментальные определения. При этом с помощью термодинамики в рамках определенных допущений с учетом свойств системы, полученных из немногочисленных экспериментов, можно рассчитать обширные области диаграмм состояния систем, для которых эти допущения справедливы. Очевидно, что используемые в расчетах термодинамические интегральные свойства фаз или парциальные свойства составляющих их компонентов, определенные путем обработки полученных экспериментальных данных в рамках квазихимической теории, косвенно учитывают различные механизмы взаимодействий в растворе. Это повышает надежность рассчитанных данных.

Квазихимическая теория растворов подробно изложена в ряде монографий [6—8].

Рассмотрим применение квазихимической теории растворов к расчету линии ликвидуса<sup>1</sup> диаграммы состояния двойной системы, в которой образуется соединение.

Вагнер [9] предложил термодинамический расчет линии ликвидуса диаграммы состояния системы  $A-B$ , в которой образуется соединение  $AB$ . В частности, он рассмотрел случай, когда образующееся соединение плавится конгруэнтно при температуре, превышающей температуру плавления компонентов, при этом компоненты практически нерастворимы в твердом  $AB$ . Все это, как будет показано ниже, в полной мере относится к системе  $Ga-As$ .

При температуре плавления соединения  $AB$  стандартная молярная свободная энергия  $G_{AB}^0$  твердого соединения равна молярной свободной энергии жидкой фазы того же состава  $G^{(l)}(T_{пл}, X_B)$ , так как плавление конгруэнтное, т. е. в этом случае молярная доля компонента  $B$  в твердом соединении  $X_B$  равна молярной доле компонента  $B$  в расплаве  $x_B$ . Молярная свободная энергия жидкой фазы состоит из суммы свободных энергий чистых жидких компонентов расплава  $A$  и  $B$ , которая в свою очередь равна сумме молярной свободной энергии смешения гипотетического идеального расплава того же состава  $RT_{пл}(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$  [7] и избыточной молярной свободной энергии реальной жидкости  $G^{E(l)}(T_{пл}, x_B)$ .

При отсутствии равновесия между твердой и жидкой фазами, т. е. при плавлении (или растворении) 1 моля соединения, содержащего мольную долю  $X_B$ , в большом объеме расплава, содержащего  $x_B$ , при температуре  $T$  изменение свободной энергии  $\Delta G_{раств}(T, x_B)$  можно выразить через парциальные молярные свободные энергии компонентов  $A$  и  $B$  в жидкости  $\bar{G}_A(T, x_B)$  и  $\bar{G}_B(T, x_B)$  соответственно:

$$\Delta G_{раств}(T, x_B) = (1 - X_B)\bar{G}_A(T, x_B) + X_B\bar{G}_B(T, x_B) - G_{AB}^0(T). \quad (1-9)$$

Величина  $\Delta G_{раств}$  является функцией и температуры, и состава расплава. Для фиксированного содержания  $x_B^*$  температурную зависимость  $\Delta G_{раств}(T, x_B)$  можно рассчитать по изменению парциальной энтропии растворения в растворе  $x_B$

$$\frac{\partial \Delta G_{раств}(T, x_B^*)}{\partial T} = -\Delta S_{раств}^*. \quad (1-10)$$

Изменение  $\Delta S_{раств}^*$  определяют по теплоте плавления (или растворения).

Пусть линии ликвидуса при  $x_B^*$  соответствует  $T^*$ , тогда изменением свободной энергии при фазовом превращении 1 моля  $AB$  можно пренебречь, т. е.

$$\Delta G_{раств}(T^*, x_B^*) = 0. \quad (1-11)$$

<sup>1</sup> Здесь и далее под линией ликвидуса понимают проекцию моновариантной линии трехфазного равновесия  $P-T-X$  диаграммы состояния системы на плоскость  $T-X$ .

В предположении равенства теплоемкостей твердой и жидкой фаз  $\Delta S_{\text{раств}}^*$  не зависит от температуры.

Для выбранного значения  $T$  величину  $\bar{G}_A(T, x_B)$  можно представить в виде суммы стандартной молярной свободной энергии  $G_A^0(l)$  чистой жидкости  $A$ , парциальной молярной свободной энергии смешения идеального раствора  $RT \ln(1 - x_B)$  и избыточной парциальной молярной свободной энергии  $G_A^E$  компонента  $A$  (все это в равной степени относится и к компоненту  $B$ ).

Для расчета температурной зависимости  $G_A^E$  и  $G_B^E$  использовали избыточные парциальные молярные энтропии  $S_A^E$  и  $S_B^E$ , которые в первом приближении не зависят от температуры. Величины парциальной свободной энергии и энтропии определяли из значений соответствующих избыточных интегральных молярных функций  $G^E$  и  $S^E$ . Интегрируя уравнение (1-10) с учетом уравнений (1-9) и (1-11) и дифференциальных уравнений, используемых для определения парциальных термодинамических функций, Вагнер [9] получил дифференциальное уравнение, описывающее избыточную молярную свободную энергию раствора

$$G^E(T^*, x_B) - (x_B - X_B) \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_B} \right)^* - [G^E(T^*, x_B^*) - (x_B^* - X_B) \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_B} \right)^*] + [T^* - T\varphi(x_B)] \Delta S_{\text{раств}}^* + (T^* - T)f(x_B) = 0, \quad (1-12)$$

в котором  $\varphi(x_B)$  и  $f(x_B)$  — дополнительные функции, равные

$$\varphi(x_B) = 1 + \frac{R}{\Delta S_{\text{раств}}^*} \left[ (1 - X_B) \ln \frac{(1 - x_B^*)}{(2 - x_B)} + X_B \ln \frac{x_B^*}{x_B} \right], \quad (1-13)$$

$$f(x_B) = S^E(x_B) - S^E(x_B^*) - (x_B - X_B) \left( \frac{\partial S^E}{\partial x_B} \right)^* + (x_B^* - X_B) \left( \frac{\partial S^E}{\partial x_B} \right)^*, \quad (1-14)$$

где частные производные  $G^E$  и  $S^E$  по концентрации, взятые при  $T = T^*$  и текущем значении  $x_B$ , обозначены без степени  $*$ , а производные, взятые при  $T = T^*$  и  $x_B = x_B^*$ , обозначены со степенью  $*$ .

Для гипотетического случая идеальной жидкости, т. е. для  $G^E(T^*, x_B) = 0$  и  $f(x_B) = 0$ , расчет линии ликвидуса по уравнению (1-12) показывает, что

$$T_{\text{ид}} = \frac{T^*}{\varphi(x_B)}. \quad (1-15)$$

Интегрирование уравнения (1-12) приводит к уравнению

$$G^E(\vartheta^*, x_B) = G^E(\vartheta^*, x_B^*) - (x_B - X_B) \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_B} \right)^* + (x_B - X_B) \left[ \int_{x_B^*}^{x_B} I_1(x_B) dx_B + \int_{x_B^*}^{x_B} I_2(x_B) dx_B + \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_B} \right)^* \right], \quad (1-16)$$



где  $\vartheta^*$  — какая-то эталонная температура, а  $I_1(x_B)$  и  $I_2(x_B)$  равны:

$$I_1(x_B) = \Delta S_B^* [\vartheta^* - \vartheta(x_B) \varphi(x_B)] / (x_B - X_B)^2 \quad (1-17)$$

и

$$I_2(x_B) = [\vartheta^* - \vartheta(x_B)] f(x_B) / (x_B - X_B)^2. \quad (1-18)$$

Таким образом, интегральное уравнение (1-16) описывает зависимость избыточной свободной энергии раствора от состава жидкой фазы при эталонной температуре  $\vartheta^*$ .

Для конгруэнтно плавящегося соединения удобно принять  $x_B^* = X_B$ , тогда  $T^* = T_{пл}^*$  и  $\Delta S_{раств}^*$  для  $x_B^* = X_B$  равна энтропии плавления соединения  $\Delta S_{пл}^0$ . Если эвтектические точки в системах  $A-AB$  и  $AB-B$  смещены к чистым компонентам  $A$  и  $B$ , то интегралы в уравнении (1-16) можно экстраполировать практически до  $x_B = 0$  и  $x_B = 1$ , как к предельным значениям, при которых избыточной молярной свободной энергией  $F^E$  можно пренебречь. Это позволяет с помощью уравнения (1-16) рассчитать  $G^E(T_{пл}, x_B)$  и  $\left(\frac{\partial G^E}{\partial x_B}\right)^*$ , подстановка которых в (1-16) приводит к уравнению описывающему изменение свободной энергии жидкого раствора при температуре плавления соединения  $AB$  в зависимости от состава раствора:

$$G^E(T_{пл}, x_B) = -(1-x_B)X_B \left[ \int_0^{x_B} I_1(x_B) dx_B + \int_0^{x_B} I_2(x_B) dx_B \right] - x_B(1-X_B) \left[ \int_{x_B}^1 I_1(x_B) dx_B + \int_{x_B}^1 I_2(x_B) dx_B \right], \quad (1-19)$$

Функция  $f(x_B)$ , включающая избыточную интегральную молярную энтропию  $S^E$  расплава [см. уравнение (1-14)] для систем, к которым применимо уравнение (1-19), в общем случае неизвестна. Поэтому можно предположить растворы регулярными, для которых  $S^E = 0$  и, следовательно,  $I_2(x_B) = 0$ . Возникающую при этом погрешность можно оценить из следующих соображений. Экспериментальные исследования показали, что для многих металлических систем абсолютные значения интегральной избыточной молярной энтропии  $S^E$  не превышают  $2R$  кал/(атом · К). Полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$  при плавлении становятся металлами [10], поэтому, предполагая симметричную параболическую зависимость  $S^E$  от состава,

$$[S^E] \leq 4(1-x_B)x_B R, \quad (1-20)$$

т. е. пределы для избыточных парциальных молярных энтропий компонентов равны:

$$[S_A^E] \leq 4x_B^2 R; \quad (1-21)$$

$$[S_B^E] \leq 4(1-x_B)^2 R. \quad (1-22)$$

Уравнения (1-20)—(1-22) можно использовать для оценки предельной ошибки расчета избыточной свободной энергии расплава, обусловленной предположением о регулярности растворов.

Для частного случая регулярных растворов, когда соединение  $AB$  содержит  $X_B = 0,5$ , уравнение (1-19) можно написать в виде [11]

$$G^E = 0,5 \left[ (1 - x_B) \int_0^{x_B} I_1(x_B) dx_B + x_B \int_{x_B}^1 I_1(x_B) dx_B \right], \quad (1-23)$$

где

$$I_1(x_B) = \frac{\Delta S_{пл}^0}{(x_B - 0,5)^2} [T_{пл} - T(x_B) \varphi(x_B)] \quad (1-24)$$

и

$$\varphi(x_B) = 1 + \frac{R}{2 \Delta S_{пл}^0} \ln \frac{1}{4x_B(1-x_B)}. \quad (1-25)$$

Для регулярного раствора  $I_1$  не зависит от состава и уравнение (1-19) приобретает вид

$$G^E(x_B) = -x_B(1-x_B) I_1. \quad (1-26)$$

Константу  $I_1$ , представляющую собой параметр межзатомного взаимодействия в жидкости, обычно обозначают  $\alpha$  [7].

Подставляя уравнение (1-25) в (1-24), можно представить величину  $\alpha$  в виде

$$\alpha = I_1(x_B) = \frac{\Delta S_{пл}^0 (T_{эксп} - T_{ид}) \left[ 1 + \frac{R}{2 \Delta S_{пл}^0} \ln \frac{1}{4x_B(1-x_B)} \right]}{(x_B - 0,5)^2}, \quad (1-27)$$

где  $T_{эксп} = T(x_B)$  — экспериментальное значение температуры ликвидуса.

С учетом (1-15) уравнение (1-27) можно представить в более удобной форме

$$\alpha = \frac{RT}{2(x_B - 0,5)^2} \left[ \ln \frac{1}{4x_B(1-x_B)} - \frac{2 \Delta S_{пл}^0}{R} \left( \frac{T_{пл}}{T} - 1 \right) \right]. \quad (1-28)$$

Уравнение (1-28) наиболее часто используют при оценке характера поведения жидких растворов в системе Ga—As вдоль линии ликвидуса. Оно позволяет также построить линию ликвидуса следующим образом. Если рассчитанная по уравнению (1-28) из нескольких экспериментально определенных точек на линии ликвидуса величина  $\alpha$  остается постоянной, то с учетом этой величины можно определить  $T$  для различных  $x_B$ .

Из уравнения (1-27) следует, что более крутой спуск линии ликвидуса в какой-либо системе  $A—B$  по сравнению с идеальным ликвидусом, рассчитанным для неупорядоченного раствора, указывает на отрицательное отклонение поведения жидкости от идеального, т.е. на

ассоциацию атомов  $A$  и  $B$  в жидкой фазе. Критерием отклонения от идеальности может служить величина  $\alpha$ .

Поскольку стандартную молярную свободную энергию образования соединения  $\Delta G_{\text{обр}}^0$  из твердых компонентов можно представить при температуре его плавления в виде суммы молярной свободной энергии смешения гипотетического идеального раствора  $RT_{\text{пл}}(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ , свободных энергий чистых компонентов  $x_A G_A^0(l)(T_{\text{пл}}) + x_B G_B^0(l)(T_{\text{пл}})$  и избыточной молярной свободной энергии жидкости  $G^E$ , то для рассматриваемого случая  $x_A = x_B = 0,5$  можно написать

$$\Delta G_{\text{обр}}^0 = -RT \ln 2 - 0,5(T_{\text{пл}} - T_A) \Delta S_{\text{пл}A} - 0,5(T_{\text{пл}} - T_B) \Delta S_{\text{пл}B} + G^E, \quad (1-29)$$

где  $T_A$ ,  $T_B$  и  $\Delta S_{\text{пл}A}$ ,  $\Delta S_{\text{пл}B}$  — температуры и энтропии плавления компонентов  $A$  и  $B$  соответственно.

Рассмотрим трехфазное равновесие между жидкой, твердой и газовой фазами вдоль линии ликвидуса. В системах  $A^{III}B^V$  линии ликвидуса на  $T-X$  проекции диаграммы состояния являются практически симметричными относительно  $x = 0,5$  [12]. Поэтому в первом приближении можно пренебречь образованием молекул  $B_2$  или  $B_4$  в расплаве и активность элемента  $V$  группы в жидкой фазе (в предположении идеальности газовой фазы) выразить в виде уравнения

$$a_B = x_B \gamma_B = \frac{P_B}{P_{B_0}}, \quad (1-30)$$

где  $P_B$  и  $P_{B_0}$  — парциальное давление пара моноатомных молекул над расплавом и над чистым элементом  $B$  соответственно.

Коэффициент активности  $\gamma_B$  в жидком растворе связан с параметром взаимодействия  $\alpha_B$  уравнением [13]

$$\alpha_B = \frac{RT \ln \gamma_B}{(1 - x_B)^2}, \quad (1-31)$$

подстановка которого в уравнение (1-30) позволяет получить выражение

$$P_B = P_{B_0} x_B \exp [\alpha_B (1 - x_B)^2 / RT]. \quad (1-32)$$

Предположив, что в газовой фазе находятся преимущественно четырехатомные молекулы, уравнение (1-32) можно представить в виде

$$P_{B_4}^{1/4} = P_{B_4,0}^{1/4} x_B \gamma_B = P_{B_4,0}^{1/4} x_B \exp [\alpha_B (1 - x_B)^2 / RT]. \quad (1-33)$$

Таким образом, зная экспериментально построенную линию ликвидуса на  $T-X$  проекции  $P-T-X$  диаграммы состояния системы, можно найти величину параметра  $\alpha$ , а затем рассчитать давление пара над растворами вдоль линии ликвидуса, т. е. определить  $P-T$  и  $P-X$  проекции этой диаграммы состояния.

Бребрик [14] исследовал связь энтальпии  $\Delta H_{\text{обр}}$  и энтропии  $\Delta S_{\text{обр}}$  образования твердого соединения  $A^m B^n$  из жидкого раствора компонентов  $A$  и  $B$  с теплотой  $H_{\text{пл}}$  и температурой  $T_{\text{пл}}$  соединения в приближении линейной температурной зависимости. Он предположил, что относительные парциальные молярные энтальпии и избыточная энтропия компонентов  $A$  и  $B$  в жидкой фазе не зависят от температуры. При этом избыточная парциальная свободная энергия жидкой фазы будет линейно зависеть от температуры, отсюда и название используемого приближения. Это согласуется с известным допущением о независимости  $\Delta H_{\text{обр}}$  и  $\Delta S_{\text{обр}}$  от температуры у соединений с узкой областью гомогенности.

Это предположение позволило Бребрику предложить два уравнения, описывающие линию ликвидуса системы  $A-B$ , содержащей соединение:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{обр}} - W(mJ_A + nJ_B)}{\Delta S_{\text{обр}} - V(mK_A + nK_B) + mR \ln(1 - x_B) + nR \ln x_B} \quad (1-34)$$

$$T = \frac{H_{\text{пл}} + W(mJ_A + nJ_B) - W(mJ_A^{\text{ст. р}} + nJ_B^{\text{ст. р}})}{\frac{H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + V(mK_A + nK_B) - V(mK_A^{\text{ст. р}} + nK_B^{\text{ст. р}}) - mR \ln \frac{(1 - x_B)(m + n)}{m} - nR \ln \frac{x_B(m + n)}{n}} \quad (1-35)$$

В этих уравнениях индекс «ст. р» относится к расплаву стехиометрического состава, параметры  $W$  и  $V$  не зависят от состава расплава и температуры, параметры  $J_i$  и  $K_i$  ( $i = A, B$ ) зависят от  $x$ , но не зависят от  $T$  и связаны выражениями:

$$RT \ln \gamma_A = WJ_A - VTK_A \quad (1-36)$$

и

$$RT \ln \gamma_B = WJ_B - VTK_B. \quad (1-37)$$

Очевидно, что эти параметры взаимно связаны и уравнением Гиббса—Дюгема.

Подставляя (1-36) и (1-37) в уравнение свободной энергии образования соединения  $A_m B_n$  и решая полученное уравнение относительно  $W$  и  $V$  (с учетом  $m, n \neq 0$ ), можно получить

$$W = \frac{\Delta H_{\text{обр}} + H_{\text{пл}}}{mJ_A^{\text{ст. р}} + nJ_B^{\text{ст. р}}} \quad (1-38)$$

и

$$V = \frac{\Delta S_{\text{обр}} + H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} + mR \ln \left( \frac{m}{m + n} \right) + nR \ln \left( \frac{n}{m + n} \right)}{mK_A^{\text{ст. р}} + nK_B^{\text{ст. р}}} \quad (1-39)$$

Поскольку при  $m = n = 1$  параметры  $W$  и  $V$  становятся фиксированными, то для совпадения линии ликвидуса, рассчитанной по уравнениям (1-34) и (1-35), необходимо ввести поправочные коэффициенты  $C$  и  $D$ .

, Таким образом, в этом разделе мы кратко рассмотрели основные термодинамические уравнения, предложенные для описания гетерофазного равновесия в системе  $A-B$ , содержащей конгруэнтно плавящееся соединение. В следующем разделе с помощью этих уравнений интерпретированы экспериментальные данные, полученные по  $P-T-X$  диаграмме системы  $Ga-As$ .

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $P-T-X$ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Ga-As$

Большинство исследователей изучали независимыми методами либо  $T-X$ -, либо  $P-T$ -проекции  $P-T-X$  диаграммы состояния системы  $Ga-As$ .

Кестер и Тома [15] исследовали линию ликвидуса  $T-X$ -проекции с помощью дифференциального термического анализа сплава известного состава без учета количества вещества, находящегося в газовой фазе. Они определили температуру кристаллизации эвтектики  $GaAs-As$ , равной  $810^\circ C$ , что на  $7^\circ C$  меньше температуры кристаллизации мышьяка [16]. Это понижение температуры позволяет оценить состав эвтектики (если растворимость  $Ga$  в твердом мышьяке пренебрежимо мала) с учетом теплоты плавления мышьяка  $\Delta H_{As}^{пл} = 5,6$  ккал/(г-атом) [17]. Полученная величина концентрации  $Ga$  в эвтектике составляет 1,6% (ат.) [18] и согласуется со значением 2,4% (ат.), полученным, как будет показано ниже, экстраполяцией линии ликвидуса до эвтектической температуры.

Холл [19] по потере массы образца  $GaAs$ , помещенного в жидкий  $Ga$  и выдержанного там до насыщения, определил линию ликвидуса в диапазоне температур  $420-950^\circ C$  в области, обогащенной  $Ga$ . Эксперименты проводили в токе водорода и испарением мышьяка пренебрегали. Погрешность определения температуры не превышала  $+5^\circ C$ . Рубенштейн [20], используя аналогичную методику, исследовал растворимость  $As$  в  $Ga$  в интервале температур  $700-1200^\circ C$ .

Мы предложили методику исследования линии ликвидуса  $T-X$ -проекции  $P-T-X$  диаграммы состояния разлагающихся соединений в условиях, исключающих влияние газовой фазы на неопределенность состава расплава [21]. Методика заключается в следующем: в тигле под слоем  $B_2O_3$  расплавляют навеску  $Ga + GaAs$ . В расплав помещают термоду, причем при охлаждении расплава в выбранных тепловых условиях кристаллизация  $GaAs$  происходит на термоду. Термограмма охлаждения позволяет определить температуру начала кристаллизации сплава. Основные преимущества метода — возможность исследования линии ликвидуса до температуры плавления чистого соединения, а также возможность загрузки в горячий тигель новых навесок  $GaAs$ , что позволяет без разгерметизации устройства определить произвольно большое число точек на линии ликвидуса. Предварительная термообработка  $B_2O_3$  в высоком вакууме и избыточное давление инертного газа в камере практически исключают какие-либо потери мышьяка.

Бумгард и Шол [22] изучали давление пара As над системой Ga—As вдоль линии ликвидуса, визуально наблюдая за появлением (и исчезновением) кристаллов GaAs в расплаве Ga—As при различных температурах и заданном давлении пара мышьяка в ампуле. Для определения состава расплава авторы использовали известную линию ликвидуса [15]. Лионс и Сильвестри [23] исследовали давление диссоциации GaAs, определяя точку росы в запаянной ампуле, в которую загружали твердый арсенид галлия, в диапазоне температур 1051—1190° С (с точностью  $\pm 3^\circ$  С) и используя известную температурную зависимость давления пара над мышьяком. Дроварт и Голдфинджер [24], а также Гутбир [25] исследовали давление пара мышьяка над арсенидом галлия в диапазоне температур 758—863° С [24] и 900° С [25] с помощью масс-спектроскопии потока частиц из эффузионной ячейки Кнудсена, содержащей GaAs. Ричман [26] для этой цели применил стандартный манометр Бурдона и определил давление диссоциации GaAs в диапазоне температур 1040—1254° С. Артур [27] с помощью метода масс-спектроскопии частиц, вылетающих из эффузионной ячейки, содержащей GaAs, и по потере массы GaAs в этой ячейке исследовал давление пара мышьяка над арсенидом галлия в интервале температур 620—920° С. Очевидно, что проведенное в [23—27] исследование равновесного давления диссоциации GaAs позволяет определить давление пара мышьяка вдоль линии ликвидуса только в области Ga—GaAs.

В [28] для исследования  $P$ — $T$ — $X$  диаграммы состояния системы Ga—As предложено использовать метод непрерывного взвешивания, который позволяет одновременно определять состав и температуру расплава Ga—As, а также равновесное давление пара As в системе. Сущность использованного метода заключается в непрерывном взвешивании летучего компонента в процессе его распределения между фазами при одновременном определении температур всех фаз. В одном конце запаянной ампулы помещали тигель, содержащий чистый галлий, а в другом конце — конденсат мышьяка, после чего ампулу уравнивали на весах. Тигель нагревали до различных температур при заданном давлении пара мышьяка в системе. Это давление регулировали, изменяя температуру конденсата мышьяка. После установления равновесия по изменению массы для каждой температуры тигля определяли состав расплава (при фиксированном давлении пара мышьяка), а затем строили график зависимости среднего состава содержащего тигля от его температуры. Температура, при которой происходило резкое изменение монотонного характера этой зависимости, соответствовала ликвидусу. Общее давление пара мышьяка в ампуле и парциальные давления двух- и четырехатомных молекул определяли с учетом температуры конденсата мышьяка по литературным данным. С помощью этого метода построили  $P$ — $T$ — $X$  диаграмму состояния системы Ga—As [29] в диапазоне концентраций мышьяка в жидкой фазе 30—55% (ат.).

На рис. 2 представлены проекции линии трехфазного равновесия в системе Ga—As на плоскости,  $T$ — $X$  и  $P$ — $X$ , построенные по данным работ [15, 18, 19, 21, 22, 29]. Данные разных авторов о проекции

$T$ — $X$  практически совпадают, кроме данных работы [15], которые являются заниженными при малых содержаниях мышьяка.

Приведенная на рис. 2, а линия ликвидуса имеет очень пологий максимум, что в соответствии с данным в п. 1 анализом указывает на существенную диссоциацию соединения в расплаве. Симметричность  $T$ — $X$  проекции линии трехфазного равновесия относительно  $x_{As} = 0,5$  позволяет считать состояние компонентов в жидкой фазе преимущественно моноатомным. Максимальная температура плавления GaAs  $1238 \pm 2^\circ \text{C}$  соответствует величине равновесного давления пара мышьяка над расплавом, равной  $1,0 \pm 0,03$  ат. Очевидно,

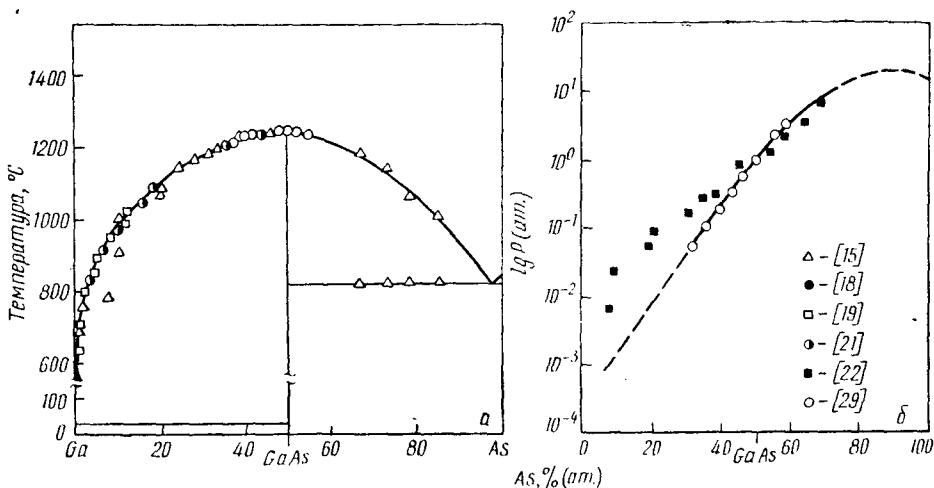


Рис. 2. Проекция линий трехфазного равновесия в системе Ga—As на плоскости: а —  $T$ — $X$ ; б —  $P$ — $X$

что недостаточная точность экспериментальных исследований не позволяет определить: соответствует ли состав сплава, имеющего максимальную температуру плавления, эквивалентному содержанию As и Ga. Однако наличие размытого максимума на линии ликвидуса указывает на возможность такого несоответствия. При обсуждении границ области гомогенности GaAs (п. 4 и 5) мы вернемся к этому вопросу.

Данные по температурной зависимости давления пара мышьяка вдоль линии ликвидуса, полученные в разных работах, различаются. Термодинамический анализ [31] данных [22] показал, что при низких температурах они не согласуются с поведением жидких растворов вдоль линии ликвидуса на  $T$ — $X$  проекции, и их следует считать завышенными.

Перегиб на  $P$ — $X$  проекции линии трехфазного равновесия, обнаруженный в [22], не подтвержден в других работах и противоречит представлениям о поведении жидких растворов вдоль линии ликвидуса на  $T$ — $X$  проекции.

Термодинамический анализ  $P$ — $T$ — $X$  диаграммы состояния позволяет в рамках квазихимических представлений оценить природу растворов в системе Ga—As. Методики определения различных тер-

модинамических констант компонентов системы Ga—As на основе ее  $P$ — $T$ — $X$  диаграммы состояния изложены в [12, 30—32]. Рассмотрим количественные критерии оценки характера растворов в системе Ga—As. В частности, для определения зависимости величины  $\alpha$  от температуры вдоль ликвидуса можно использовать уравнение (1-27), подставив в него значения из  $T$ — $X$  проекции. Такой анализ был выполнен в работах [27, 31, 32].

Виланд [31] рассчитал величину  $\alpha_{As}$ , используя экспериментальную линию ликвидуса [15]. Теплота плавления GaAs при 1511 К была принята равной  $10,5 \pm 1,5$  ккал/(г-атом) [33] и энтропия плавления, следовательно, 6,95 кал/(г-атом·К). Полученная величина  $\alpha_{As}$  составила  $5,0 \pm 0,8$  ккал/(г-атом). Тармонд [32], учитывая при расчете  $\alpha_{As}$  по уравнению (1-27) экспериментальные данные [15 и 19], энтропию плавления GaAs принял равной 14,0 кал/(моль·град) и получил уравнение, описывающее изменение  $\alpha_{As}$  в зависимости от температуры вдоль линии ликвидуса системы Ga—As:

$$\alpha_{As} = 9960 - 11,15T. \quad (1-40)$$

Линейная температурная зависимость величины  $\alpha$  свидетельствует о том, что поведение растворов в этой системе можно отнести к «квазирегулярному». Подстановка уравнения (1-40) в (1-28) позволила рассчитать концентрацию галлия в жидкости при 810° С — температуре кристаллизации эвтектики GaAs—As — которая оказалась равной 2,4% (ат.).

Артур [27] показал, что термодинамический анализ линии ликвидуса [15, 19] с помощью уравнения (1-27) приводит к следующему выражению температурной зависимости величины  $\alpha_{As}$ :

$$\alpha_{As} = 5160 - 9,16T, \quad (1-41)$$

если использовать значение энтропии плавления арсенида галлия, равное 16,64 кал/(моль·град) [34]. Из рассмотрения уравнений (1-40) и (1-41) следует, что отрицательный знак  $\alpha_{As}$  изменяется на положительный при уменьшении температуры до 900 [32] или 560 К [27], т. е. при высоких температурах растворам свойственно отрицательное отклонение от идеального поведения, а при низких — положительное.

Мы рассмотрели систему Ga—As как сложную, состоящую из двух двойных эвтектических систем Ga—GaAs и GaAs—As [21]. Поскольку каждая из этих двух систем является двухкомпонентной, то составы жидкости вдоль линии ликвидуса были выражены в молярных долях компонентов:  $x'_{GaAs}$  и  $x'_{Ga}$  (или  $x'_{As}$ ), где  $x'_{Ga}$  (или  $x'_{As}$ ) — концентрация второго компонента в соответствующей простой системе, присутствующего сверх количества, отвечающего эквивалентному соотношению Ga и As. Поэтому коэффициент активности  $\gamma'_{GaAs}$  в растворе вдоль линии ликвидуса первичной кристаллизации GaAs рассчитали по обычному уравнению, используемому для двойных систем [13]:

$$\ln \gamma'_{GaAs} = -\ln x'_{GaAs} + \frac{\Delta H_{GaAs}^{пл}}{R} \left( \frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T} \right). \quad (1-42)$$



Результаты расчета  $\gamma_{\text{GaAs}}^I$  для систем Ga—GaAs и GaAs—As на основе экспериментальных данных [15, 21] приведены на рис. 3. Температурная зависимость параметра  $\alpha_{\text{GaAs}}$ , рассчитанная по уравнению (1-31), вдоль линии ликвидуса представлена на рис. 4. Из рис. 4 следует, что для растворов характерно положительное отклонение от идеального поведения. При температурах ниже 1250 К величина  $\alpha \approx \text{const}$ , т. е. растворы близки к регулярным.

Изменение величины коэффициента активности мышьяка в жидкой фазе вдоль линии ликвидуса системы Ga—As можно оценить по величине парциального давления пара  $\text{As}_4$  с помощью уравнения (1-33). Артур [27] на основе собственных измерений парциальных

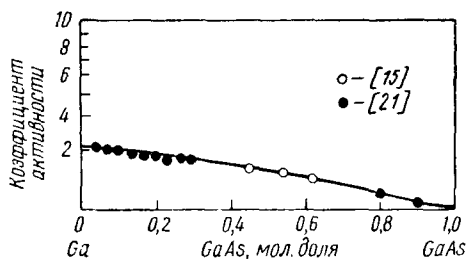


Рис. 3. Зависимость коэффициента активности GaAs в жидком растворе системы Ga—GaAs. Расчет по уравнению (1-42)

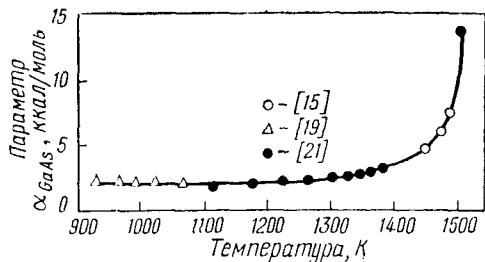


Рис. 4. Зависимость параметра  $\alpha_{\text{GaAs}}$  от температуры вдоль линии ликвидуса. Расчет по уравнению (1-31)

давлений паров  $\text{As}_4$  и  $\text{As}_2$  определил стандартную теплоту реакции  $2\text{As}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{As}_4(\text{г})$ , равную  $\Delta H_{298}^0 = -62,5 \pm 1,5$  ккал/моль. Это позволило ему рассчитать константу равновесия данной реакции. Затем с учетом этой величины и общего давления пара мышьяка [26] он рассчитал парциальные давления паров  $\text{As}_4$  и  $\text{As}_2$  при высоких температурах, экстраполяция которых в область низких температур хорошо согласуется с экспериментальными данными [27]. В частности, при температуре плавления арсенида галлия общее давление пара мышьяка 0,976 ат складывается из парциальных давлений паров двух- и четырехатомных молекул, равных 0,328 и 0,648 ат, соответственно. Результаты расчета парциальных давлений компонентов, представленные на рис. 5, позволили определить с помощью уравнения (1-33) коэффициент активности мышьяка вдоль линии трехфазного равновесия. Необходимые для расчета данные по температурной зависимости  $P_{\text{As}_4}$  над чистым мышьяком были взяты из работы [32], в которой с использованием теплоты плавления мышьяка, равной 5,62 ккал/(г-атом) [17], и рассчитанной теплоты испарения мышьяка при температуре плавления [5,88 ккал/(г-атом)] было получено уравнение

$$\lg P_{\text{As}_4}^0 = -\frac{1286,5}{T} + 2,547. \quad (1-43)$$

При расчете  $\gamma_{\text{As}}$  Артур использовал экспериментальные данные по ликвидусу из работ [15, 19]. На рис. 6 коэффициент активности мышьяка представлен в зависимости от его мольной доли в жидкости.

На рис. 6 приведена также концентрационная зависимость коэффициента активности  $\gamma_{Ga}$  в жидкой фазе, рассчитанная по уравнению

$$x_{Ga}\gamma_{Ga} = \frac{K_2}{\gamma_{As}x_{As}(P^0_{As_4})^{1/4}}, \quad (1-44)$$

полученному подстановкой (1-33) в уравнение

$$K_2 = x_{Ga}\gamma_{Ga}P^{1/4}_{As_4}, \quad (1-45)$$

где  $K_2$  — константа равновесия реакции диссоциации GaAs на газообразный  $As_4$  и жидкий Ga.

Поскольку при  $x_{Ga}\gamma_{Ga} = 1$  величина  $K_2 = P^{1/4}_{As_4}$ , то  $K_2$  определяли из экспериментальных измерений  $P_{As_4}$  в области низких

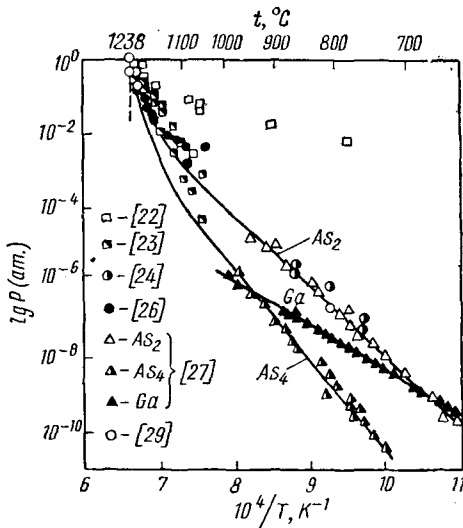


Рис. 5. Парциальные давления паров  $As_4$ ,  $As_2$  и Ga и общее давление пара над системой Ga—As вдоль линии трехфазного равновесия при  $x_{As} < 0,5$

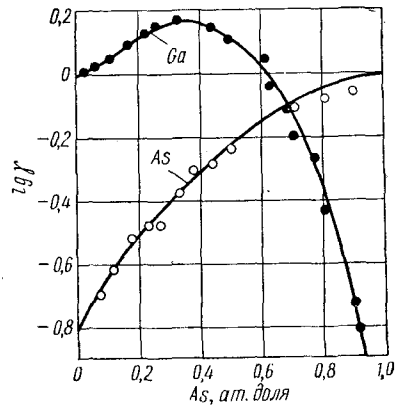


Рис. 6. Коэффициенты активности галлия и мышьяка вдоль ликвидуса [27]

температур [27]. Представленные на рис. 6 концентрационные зависимости  $\gamma_{Ga}$  и  $\gamma_{As}$  имеют несколько необычный характер: кривая для  $\gamma_{Ga}$  имеет экстремальную точку, а на кривой  $\gamma_{As}$  такая точка отсутствует.

На основе полученных значений коэффициентов активности мышьяка и галлия (см. рис. 6) и используя приведенные на рис. 5 парциальные давления паров компонентов и уравнение (1-43), Артур [27] рассчитал вдоль всей линии трехфазного равновесия системы Ga—As парциальные давления паров  $As$ ,  $As_2$ ,  $As_4$  и Ga (рис. 7). Интересно отметить, что при температуре 910 К имеет место равенство  $P_{Ga} = 2P_{As_2} + 4P_{As_4}$ , т. е. при этой температуре возможно конгруэнтное испарение.

Зная  $\gamma_{As}$ , Артур [27] с помощью уравнения (1-31) рассчитал также величину  $\alpha_{As}$  и нашел, что параметр межатомного взаимодействия в системе Ga—As изменяется вдоль ликвидуса по закону

$$\alpha_{As} = -3,7T, \quad (1-46)$$

Уравнение (1-46) дает основание отнести растворы в системе Ga—As к типу атермальных [8, 35], т. е. растворов, у которых энергия смешения равна нулю (активность не зависит от температуры), но избыточная энтропия не равна нулю из-за изменения вибрационной части энтропии. Возможно это связано с полимеризацией мышьяка в растворе. Однако для объяснения уравнения (1-46) только конфигурационной энтропией нужно предположить [35, 36], что в расплаве образуются ассоциаты, содержащие 10—15 атомов

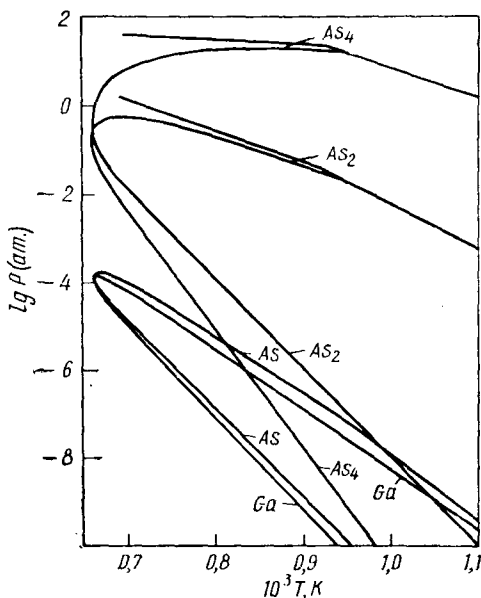


Рис. 7. Рассчитанные значения парциальных давлений паров  $As_4$ ,  $As_2$  и Ga вдоль линии трехфазного равновесия в системе Ga—As [27]

мышьяка. Это противоречит симметрии линии ликвидуса относительно  $x_{As} = 0,5$ .

Таким образом, при термодинамической интерпретации достаточно хорошо изученной диаграммы состояния галлий—мышьяк обнаруживаются разногласия, что связано, по-видимому, с большой энергией образования соединения GaAs и значительно меньшими значениями энергии смешения. Поэтому последние сильно зависят от погрешности экспериментов. Линии ликвидуса системы Ga—As удовлетворительно описываются уравнением (1-27) при использовании любого из уравнений (1-40), (1-41), (1-46); в дальнейшем различные авторы при термодинамических расчетах гетерогенных равновесий в тройных системах галлий—мышьяк—примесь произвольно выбирали

одно из этих уравнений температурной зависимости  $\alpha_{As}$ .

Наиболее полный анализ экспериментальных данных, полученных в [15, 19 и 20] при исследовании ликвидуса в системе Ga—As, был выполнен Бребриком [30]. Последний с помощью компьютеров обрабатывал экспериментальные результаты на основе различных моделей растворов: идеальных, регулярных и квазирегулярных, а также в рамках приближения линейной температурной зависимости [см. уравнения (1-34)—(1-39)]. Методика расчета заключалась в подстановке в каждую модель таких величин параметров, которые дают наименьшее расхождение с экспериментально полученными значениями температуры ликвидуса, а затем в сопоставлении этих расхождений с погрешностью эксперимента, оцененной в  $10^\circ C$ . Для более строгой оценки характера поведения раствора вдоль линии ликвидуса параметры, обеспечивающие минимальные отклонения температуры ликвидуса, подставляли в уравнение (1-34) и рассчитывали величины  $\Delta H_{обp}$  и  $\Delta S_{обp}$ . Соответствие последних значе-

ниям  $\Delta H_{\text{обр}} = -19,24$  ккал/моль и  $\Delta S_{\text{обр}} = -10,55$  кал/(К·моль) также являлось критерием справедливости модели.

Анализ показал, что ни одна модель не позволяет рассчитать линию ликвидуса с расхождением, соизмеримым погрешности эксперимента. Модели регулярных и квазирегулярных растворов дают приблизительно одинаковое расхождение с экспериментальными данными,  $\sim 30$  и  $35^\circ\text{C}$  соответственно. Наименьшее отклонение ( $17^\circ\text{C}$ ) показала модель линейной температурной зависимости при условии:  $W = -5,042$ ;  $V = 1,0698$ ;  $C = 1,175$  и  $D = -2,9003$  ккал/моль. Однако и в этом случае расхождение существенно превышало величину погрешности эксперимента.

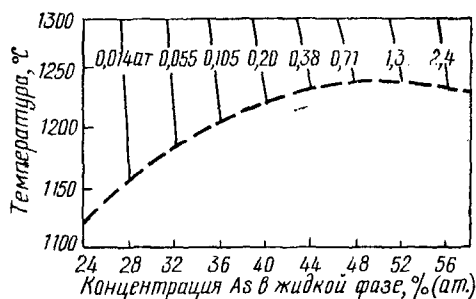


Рис. 8. Проекция на плоскость  $T-X$  изобарных сечений поверхности бивариантного равновесия жидкой и газовой фаз. Пунктиром показана проекция линии трехфазного равновесия. Цифры обозначают давление пара мышьяка каждого сечения

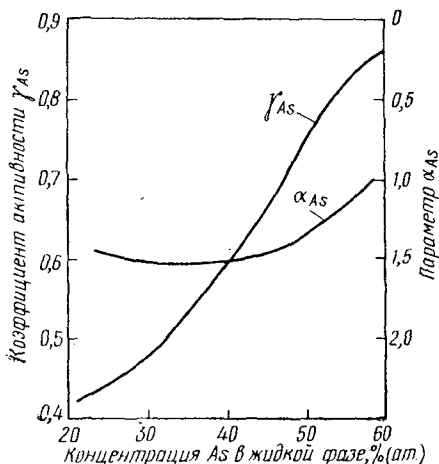


Рис. 9. Зависимость параметра  $\alpha_{\text{As}}$  и коэффициента активности  $\gamma_{\text{As}}$  от состава раствора Ga—As при  $1255^\circ\text{C}$

Таким образом результаты анализа подтверждают то обстоятельство, что поведение жидкого раствора вдоль линии ликвидуса Ga—As нельзя строго описать ни одной из существующих моделей раствора. В то же время с достаточной приближенностью это поведение описывается в рамках регулярных, квазирегулярных или атермальных растворов.

Мы [29] рассчитали при концентрациях мышьяка 20—75% (ат.) величину  $\alpha_{\text{As}}$  вдоль ликвидуса с помощью данных по  $T-X$  проекции [с помощью уравнения (1-28)] и по  $P-X$  проекции [с помощью уравнений (1-31), (1-33) и (1-43)]. Величины  $\alpha_{\text{As}}$ , полученные этими двумя способами, удовлетворительно согласуются. При расчете предполагали весь мышьяк в газовой фазе четырехатомным. Поправки на  $\text{As}_2$  (рис. 7) улучшают соответствие величин  $\alpha_{\text{As}}$ .

Таким образом, близость параметров межмолекулярного взаимодействия, вычисленных по различным проекциям  $T-X$  диаграммы состояния Ga—As, позволяет с хорошим приближением построить по проекции линии трехфазного равновесия на плоскость  $T-X$  ее проекции на плоскости  $P-X$  и  $P-T$  и наоборот.

С помощью метода непрерывного взвешивания было исследовано [37] бивариантное равновесие жидкость—газ в системе Ga—As

для расплавов, содержащих 25—57% (ат.) As, при температурах от линии ликвидуса до 1290° С и давлениях паров мышьяка  $8 \cdot 10^{-3}$  — 3,0 ат. Абсолютные величины температур измеряли с точностью  $\pm 1^\circ$  С, а концентрацию мышьяка в расплаве — с точностью  $\pm 0,05\%$  (ат.).

На рис. 8 представлены проекции на плоскость  $T-X$  изобарных сечений поверхности бивариантного равновесия жидкость—газ. Эта поверхность ограничена линией трехфазного моновариантного равновесия жидкость—твердое тело—газ, проекция которой также нанесена на рисунок. Из рис. 8 следует, что над расплавом, нагретым выше температуры ликвидуса, давление пара мышьяка возрастает. Так, например, для поддержания стехиометрического состава расплава при температуре 1250° С давление пара мышьяка должно соответствовать 1,1 ат.

На основе данных, представленных на рис. 8, рассчитали значение коэффициентов активности мышьяка в расплавах Ga—As переменного состава при постоянной температуре 1255° С по уравнению (1-33), а также величину параметра взаимодействия  $\alpha_{As}$ . Результаты расчета приведены на рис. 9. Видно, что в широком интервале концентраций [25—47% (ат.) As] величина  $\alpha_{As}$  меняется незначительно, т. е. в этом диапазоне концентраций расплавы удовлетворительно описываются уравнениями регулярных растворов.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ТВЕРДОГО GaAs

Арсенид галлия, как и большинство других полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$  с жесткими тетраэдрическими связями, имеет узкую область гомогенности, и при изображении диаграммы состояния системы Ga—As в макромасштабе этой областью обычно пренебрегают. В то же время достаточно обширный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, свидетельствует о том, что при прочих равных условиях электрофизические свойства полупроводниковых кристаллов арсенида галлия зависят от присутствующих в нем точечных дефектов структуры. Поскольку систему Ga—As можно представить в виде простых систем Ga—GaAs и GaAs—As, то область гомогенности GaAs ограничена предельной растворимостью избыточных (относительно эквивалентных концентраций) Ga или As в твердом GaAs. Эти компоненты в общем случае могут образовывать растворы внедрения или вычитания. Кроме этого, можно ожидать образования точечными дефектами структуры различного рода комплексов. Как и любое соединение, имеющее область гомогенности, GaAs следует, строго говоря, рассматривать как соединение переменного состава. Специфика поведения таких соединений подробно обсуждена в [38].

Обсуждая природу области гомогенности в полупроводниковых соединениях, Бребрик [39, 40] и другие авторы [41] исходят из предположения, что при достаточно большой величине свободной энергии образования соединения из простых веществ область гомогенности

определяется преимущественным возникновением вакансий в под решетке соответствующего компонента соединения. После образования вакансий кристалл остается в области термодинамической устойчивости. Узость области гомогенности, обусловленная жесткостью тетраэдрических связей [42], означает (в рамках термодинамики растворов) высокую теплоту растворения избыточных галлия и мышьяка в твердом арсениде галлия. Поэтому растворимость этих избыточных компонентов должна, по-видимому, носить ретроградный характер [43]. Если теплоты растворения Ga и As различаются, то границы области гомогенности будут, вероятно, асимметричными относительно  $x = 0,5$ .

Область гомогенности арсенида галлия на  $P-T-X$  диаграмме состояния системы Ga—As представляет собой некоторый объем. Однако для наглядности эту область представляют в виде проекции на плоскость  $T-X$ . При этом следует помнить, что каждой точке на линии, ограничивающей область гомогенности, соответствует своя величина равновесного давления пара. Экспериментальное исследование границ области гомогенности должно заключаться в идентификации и количественной оценке равновесных концентраций всех присутствующих точечных дефектов структуры (как вакансий, так и внедренных атомов и пр.) в диапазоне температур 1511—300 К. При этом кристаллы должны иметь высокую степень чистоты. Если учесть, что вакансии являются подвижными при высоких температурах, а при охлаждении взаимодействуют друг с другом и с сопутствующими дефектами — дислокациями, остаточными примесями, — образуя различного рода комплексы, причем константы равновесия этих реакций зависят от температуры, то сложность такого рода исследования очевидна.

Это указывает на необходимость использования широкого комплекса инструментальных методов исследования точечных дефектов в монокристаллах. До настоящего времени область гомогенности арсенида галлия оценена весьма приблизительно. Большинство авторов применяли методы, или не позволяющие идентифицировать типы обнаруженных точечных дефектов структуры, или обнаруживающие какой-либо один тип таких дефектов. В качестве объектов исследования использовали образцы нелегированного арсенида галлия, прошедшие термообработку при различных условиях. Следует отметить, что в работах обычно не сообщают скорость охлаждения образцов от высоких температур до комнатной. В одних случаях это может быть медленное охлаждение, в других — закалка. В то же время подвижность вакансий и, в частности, способность их аннигилировать и взаимодействовать с другими дефектами во многом обусловлена температурой. В экспериментальных работах зачастую не учитывают некоторые условия эксперимента, без которых нельзя судить о том, была ли достигнута граница области гомогенности. Важную роль играет, например, соотношение объемов образца и ампулы, в которой происходит отжиг.

Рассмотрим это подробнее. Пусть область гомогенности при постоянной температуре  $T$  заключена между значениями концентраций

мышьяка в кристалле  $X_1$  и  $X_2$  ( $X_2 > X_1$ ). Этим величинам температуры и концентрации соответствуют равновесные значения давлений пара мышьяка  $P_1$  и  $P_2$  ( $P_2 > P_1$ ), в интервале между которыми кристалл является однофазным. В процессе термообработки, когда в ампулу помещают образец арсенида галлия, при температуре  $T$  мышьяк испаряется из образца и в ампуле развивается давление  $P_{\text{эксп}}$ . Концентрация мышьяка (или вакансий галлия) в кристалле будет соответствовать  $X_1$  только при  $P_{\text{эксп}} = P_1$ , что достигается при отношении объемов ампулы и образца, большем критической величины. Дальнейшее повышение объема ампулы не приведет к изменению давления пара мышьяка, а лишь увеличит объем жидкой фазы на поверхности образца. Если отношение объемов меньше критической величины, то  $P_1 < P_{\text{эксп}} < P_2$  и состав образца не будет соответствовать границе области гомогенности  $X_1 < X_{\text{эксп}} < X_2$ . Очевидно, что при отжиге в ампулу малого объема необходимо добавить галлий. Для достижения границы  $X_2$  в ампулу необходимо добавить мышьяк. Тогда при температуре  $T$  будет иметь место  $P_{\text{эксп}} = P_2$ .

Рассмотрим основные результаты изучения точечных дефектов структуры в монокристаллах арсенида галлия.

Используя метод электронного парамагнитного резонанса, Гольдштейн и Алмелех [44] обнаружили в монокристаллах арсенида галлия концентрации резонансных центров, равную, по крайней мере,  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Эти центры были идентифицированы как комплексы точечных дефектов.

В работе [45] наблюдали изменение плотности образцов арсенида галлия в зависимости от условий их отжига и рассчитали величину концентрации дефектов, превышающую  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Страуманис и Ким [46] для исследования протяженности области гомогенности арсенида галлия применили рентгеновский анализ (повысив его точность до  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  Å) и гидростатическое взвешивание образцов (точность  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$  г·см<sup>-3</sup>). Образцы отжигали при 1000°С в течение 18 ч в запаянной ампуле в присутствии галлия или мышьяка, а затем охлаждали с печью. Полученные результаты показали, что постоянная решетки арсенида галлия изменяется в диапазоне 5,65326—5,65298 Å (при 25°С), что соответствует рассчитанным значениям концентрации мышьяка от 49,998 до 50,009% (ат.).

Поскольку точечные дефекты структуры или их комплексы могут присутствовать в заряженных состояниях, то некоторые авторы для описания поведения таких дефектов измеряли различные электрические и оптические свойства кристаллов [47—51]. В [52] образцы GaAs отжигали при различных давлениях пара мышьяка в течение фиксированного времени при 850°С, после чего они приобретали  $p$ -тип проводимости. Кривая, описывающая зависимость изменения концентрации носителей тока от давления пара мышьяка, имела резкий минимум, отвечающий  $P_{As_2} \approx 6,6 \cdot 10^{-3}$  ат. Если предположить, что электрические свойства образцов определяются точечными дефектами, то стехиометрический состав кристаллов должен

соответствовать этому давлению пара мышьяка. Как известно,  $P_1^{\text{As}_4}$  и  $P_2^{\text{As}_4}$  при  $850^\circ\text{C}$  составляют соответственно  $3,14 \cdot 10^{-8}$  и  $\sim 18$  ат.

Поттс и Пирсон [53] отжигали образцы арсенида галлия при температурах в интервале  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  без добавления в вакуумированную ампулу избыточных количеств галлия и мышьяка. После 24 ч отжига образцы закачивали при  $0^\circ\text{C}$ . Прецизионный рентгеновский анализ по методу линий Косселя показал увеличение постоянной решетки в закаленных кристаллах. Авторы предположили, что относительное увеличение постоянной решетки пропорционально концентрации дефектов структуры, и рассчитали величину последней равной  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$  при закалке от наибольших температур. Эксперименты по исследованию кинетики распада пересыщенного твердого раствора при добавлении в ампулу избыточного мышьяка позволили идентифицировать дефекты структуры преимущественно как моновакансии мышьяка и мышьяк в междоузлиях, причем дефекты по Френкелю составляют до двух третей общей концентрации дефектов. Однако нельзя утверждать, что состав закаленных образцов соответствовал предельной растворимости Ga в кристалле, т. е. границе области гомогенности, так как в работе [53] не оценивали относительные объемы образца, ампулы и их влияние на давление пара мышьяка.

Чакраверти и Дрейфус [54] применили для исследования точечных дефектов в кристаллах арсенида галлия, выращенных из расплава в запаянной ампуле по методам Чохральского и Бриджмена при давлении пара мышьяка  $\sim 1$  ат, метод внутреннего трения. Концентрация дефектов структуры, обнаруженных этим методом, составила  $\geq 8 \cdot 10^{-5}$  мол. долей. Эти дефекты были идентифицированы как дивакансии галлия, что позволяет предположить концентрацию вакансий галлия равной  $1,6 \cdot 10^{-4}$  мол. долей. При этом, однако, не ясно, к какой температуре относить эту концентрацию при оценке границ области гомогенности, так как в процессе выращивания монокристаллы охлаждаются достаточно медленно и возможно протекание реакций взаимодействия точечных дефектов.

В [55, 56] исследовали концентрацию точечных дефектов с помощью комплекса различных методов: прецизионного измерения плотности (с погрешностью  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  г·см $^{-3}$ ), рентгеновского анализа постоянной решетки (с погрешностью  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$  Å), изучения температурного спектра внутреннего трения и температурной зависимости эффекта Холла. В качестве объекта исследования выбрали нелегированные монокристаллы арсенида галлия, выращенные методом бестигельной зонной плавки со скоростью  $\sim 3$  см·ч $^{-1}$  при различной концентрации мышьяка в расплаве, которую регулировали путем изменения температуры конденсата мышьяка с учетом  $P\text{--}T\text{--}X$  диаграммы состояния системы Ga—As. В результате концентрация мышьяка в расплаве изменялась от 43,6 до 54,7% (ат.). Масс-спектральные исследования показали, что содержание остаточных примесей в монокристаллах не превышало  $\sim 10^{17}$  см $^{-3}$ .



На рис. 10 представлены основные результаты исследований [55, 56], полученные различными методами в зависимости от концентрации мышьяка в расплаве.

Эти данные нельзя рассматривать как равновесные. Из  $P-T-X$  диаграммы состояния системы Ga—As следует, что положительный температурный градиент в расплаве у фронта кристаллизации приводит в условиях постоянного давления пара мышьяка в ампуле к градиенту концентрации мышьяка в расплаве— по мере удаления от границы раздела с кристаллом его концентрация уменьшается. Это обуславливает возникновение диффузионного потока и вносит некоторую неопределенность в содержание мышьяка в расплаве у фронта кристаллизации.

На определяющую роль кинетических процессов, происходящих в жидкости у фронта кристаллизации, указывает тот факт, что плотность кристаллов в зависимости от содержания мышьяка в расплаве [46,7—53,5% (ат.)] монотонно изменяется. При меньших и больших содержаниях мышьяка в расплаве плотность кристаллов резко изменяется. Это связано с нарушением условий стабильности гладкого фронта кристаллизации и образованием включений металлического галлия или газовых включений мышьяка (как показано нами экспериментально [57]), т. е. с кинетическими факторами процесса кристаллизации. Другие возможные реакции взаимодействия с участием точечных дефектов, протекающие в процессе охлаждения образцов, мы не учитывали.

Однако результаты, приведенные на рис. 10, могут быть использованы для оценки природы точечных дефектов в монокристаллах арсенида галлия в зависимости от того, в какую

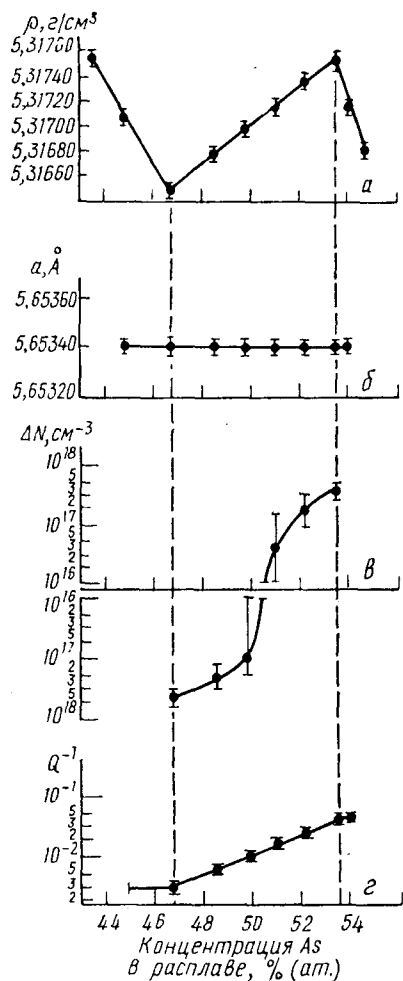


Рис. 10. Зависимость свойств кристалла GaAs от содержания мышьяка в расплаве:

*a* — гидростатическая плотность; *b* — период идентичности решетки; *в* — концентрация точечных дефектов; *г* — высота пика при 160° С на температурном спектре внутреннего трения

сторону отклоняется состав кристалла от стехиометрического.

Измерения плотности показали, что в описанных условиях выращивания гомогенные кристаллы арсенида галлия переменного состава можно получить в «эффективном» диапазоне концентраций мышьяка в расплаве (см. выше). При повышении концентрации

мышьяка в расплаве плотность кристаллов монотонно увеличивалась (рис. 10, а). В то же время постоянная решетка кристаллов оставалась практически неизменной (рис. 10, б). На основании экспериментально полученных значений плотности образцов  $d$  и постоянной решетки  $a$  рассчитывали концентрацию точечных дефектов  $\Delta N$  по формуле

$$\Delta N = \frac{da^3 N_0 - 4M}{Aa^3},$$

где  $N_0$  — число Авогадро, равное  $6,0225 \cdot 10^{23}$ ;  
 $M$  и  $A$  — молекулярная и средняя атомная масса арсенида галлия.

Абсолютная погрешность определения  $\Delta N$  составляла  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Величина  $\Delta N$  представляет собой разность концентраций межузельных атомов и вакансий и при наличии дефектов по Френкелю  $\Delta N = 0$ . Если число межузельных атомов превышает число вакансий, то  $\Delta N > 0$ . Если преобладают вакансии, то  $\Delta N < 0$ . Приведенные на рис. 10, в результаты расчета показывают, что величина  $\Delta N$  увеличивается как при увеличении содержания мышьяка в расплаве более 50,5% (ат.), так и при относительном понижении этой концентрации. В первом случае знак  $\Delta N$  указывает на преимущественное образование атомами мышьяка растворов внедрения, а во втором случае — точечные дефекты структуры представляют собой в основном вакансии мышьяка. Аналогичную ситуацию наблюдали и в ряде других интерметаллических соединений [58], у которых отклонение состава от стехиометрического в одну сторону сопровождалось образованием раствора вычитания, а в другую — образованием раствора внедрения.

Такое поведение точечных дефектов структуры в арсениде галлия в области гомогенности связано, по-видимому, с различием свободной энергии образования различных типов этих дефектов. Учитывая полученные данные и результаты работы [59], можно написать ряд, в котором уменьшаются свободные энергии образования внедренных атомов  $i$  и вакансий:  $G_{As_i} < G_{V_{Ga}} < G_{V_{As}} < G_{Ga_i}$ .

В кристалле одновременно может присутствовать несколько типов дефектов, а также образуемые ими комплексы. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты измерения внутреннего трения кристаллов [60, 61]. В данном случае высота пика при  $160^\circ \text{C}$  на температурном спектре внутреннего трения нелегированного арсенида галлия характеризует концентрацию галлиевых вакансий. Поэтому плавное увеличение интенсивности этого пика на рис. 10, г свидетельствует о повышении концентрации вакансий галлия, которые обнаруживаются даже в области с высокой концентрацией вакансий мышьяка.

Исследование электрических свойств кристаллов [56] показало, что изменение концентрации точечных дефектов в арсениде галлия приводит к инверсии типа проводимости. Кристаллы, выращенные из расплава с меньшими концентрациями мышьяка, имели

*p*-тип проводимости. Обработка температурной зависимости холловских измерений в рамках трехуровневой модели [62] позволила определить монотонное увеличение плотности акцепторов с энергией ионизации ( $E_c - 0,1$  эВ) при повышении концентрации вакансий галлия. Однако концентрация этих акцепторных центров существенно меньше концентрации вакансий галлия. Поэтому можно предполагать, что обнаруженные акцепторные центры представляют собой комплексы галлиевых вакансий и атомов остаточных примесей. Это еще раз подтверждает многообразие состояний точечных дефектов в арсениде галлия.

Поведение точечных дефектов, по-видимому, существенно зависит от температуры. На это, в частности, указывает сопоставление наших данных (рис. 10) с описанными выше данными Страуманиса и Кима [46]. Последние позволяют предположить, что в кристалле GaAs при  $1000^\circ\text{C}$  со стороны избытка галлия образуются растворы внедрения, а со стороны избытка мышьяка — растворы вычитания.

Таким образом имеющиеся экспериментальные данные подтверждают, что GaAs является соединением переменного состава, однако эти данные не позволяют количественно определить температурные зависимости положения границы области гомогенности. Приведенные на рис. 10 результаты наших исследований однозначно указывают на смещение точки конгруэнтного плавления в сторону избытка галлия, т. е. для выращивания кристаллов арсенида галлия стехиометрического состава из расплава при  $T \rightarrow 1511$  К расплав должен быть обогащен мышьяком. При более низких температурах область гомогенности, по-видимому, сузится из-за ретроградного характера растворимости избыточных количеств галлия и мышьяка. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что эпитаксиальные слои GaAs, выращенные из жидкой фазы при температурах  $\leq 900^\circ\text{C}$ , содержат меньшую концентрацию точечных дефектов. Подробнее свойства таких слоев рассмотрены в гл. 5, п. 2.

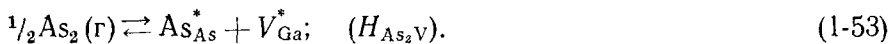
## 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ GaAs

Теоретический анализ границ области гомогенности твердого GaAs можно провести с помощью обычных методов химической термодинамики [63—65], позволяющих получить уравнения, описывающие равновесные концентрации различных дефектов в зависимости от температуры. Логан и Херл [66] провели такой анализ, рассматривая три типа точечных дефектов: моновакансии мышьяка  $V_{\text{As}}^*$  и галлия  $V_{\text{Ga}}^*$ , а также дивакансии галлия  $(V_{\text{Ga}})_2$  и соответствующие заряженные состояния этих же дефектов. Выбор этих точечных дефектов и исключение из анализа дефектов типа внедренных атомов связаны прежде всего с тем, что для определения некоторых необходимых при расчете параметров в работе [66] использовали различные экспериментальные данные [53, 54], которые можно объяснить только в предположении, что основными дефектами являются вакансии. По мере накопления соответствующих экспериментальных данных,

по-видимому, станет возможным и теоретический расчет концентрации внедренных дефектов.

Термодинамический анализ поведения точечных дефектов в GaAs заключался в том, что для каждой реакции, описывающей образование в кристалле определенного типа дефектов, электронов и дырок, а также переход атомов через границу раздела твердой и газовой фаз применили закон действия масс. При этом предположили, что рассматриваемые разбавленные растворы являлись идеальными. Поэтому уравнения закона действия масс выразили через концентрации компонентов, а при расчете носителей тока использовали статистику Больцмана. Помимо уравнений закона действия масс в различных реакциях, рассматривали и условие электронейтральности кристалла. Полученную систему уравнений решили относительно концентрации дефектов в зависимости от парциального давления пара одного из компонентов в газовой фазе ( $P_{As_2}$ ). Использование значения парциального давления пара лишь одного компонента возможно потому, что парциальные давления паров других компонентов ( $As_4$ , Ga и пр.) определяются условиями химического равновесия.

Образование рассматриваемых дефектов описывается следующими уравнениями реакций:



Реакции (I-47)—(I-52) происходят в твердой фазе, а реакция (I-53) описывает переход атомов мышьяка между твердой и газовой фазами. Индексы \*, ' и  $\bullet$  обозначают нейтральные, отрицательно и положительно заряженные состояния дефектов соответственно. Таким образом  $e'$  — электрон;  $h^\bullet$  — дырка;  $V^*_{Ga}$  — нейтральная вакансия галлия, а  $(V_{Ga})_2^*$  — нейтральная дивакансия галлия и т. д. Справа от уравнений в скобках приведены энтальпия и энергия активации соответствующих реакций. Буква  $H$  обозначает энтальпией реакций, которые могут сопровождаться существенным изменением объема.

Закон действия масс применительно к приведенным выше реакциям позволяет написать следующие уравнения:

$$np = K_i; \quad (1-54) \quad [V_{As}^{\bullet}] \cdot n / [V_{As}^*] = K_b; \quad (1-58)$$

$$[V_{Ga}'] [V_{As}^*] = K_s; \quad (1-55) \quad [(V_{Ga}')_2] \cdot p / [(V_{Ga}')_2^*] = K_{2a}; \quad (1-59)$$

$$[(V_{Ga}')_2] / [V_{Ga}^*]^2 = K_p; \quad (1-56) \quad [As_{As}^*] [V_{Ga}'] / P_{As_2}^{1/2} = K_{As_2V}. \quad (1-60)$$

$$[V_{Ga}'] \cdot p / [V_{Ga}^*] = K_a; \quad (1-57)$$

Квадратные скобки означают концентрацию взаимодействующих частиц. Концентрации свободных электронов и дырок приведены без скобок. Величина  $[As_{As}^*]$  концентрации атомов As в подрешетке мышьяка принята равной единице. В общем виде константы равновесия (1-54)—(1-60) можно выразить как

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right),$$

где  $\Delta S$  и  $\Delta H$  — изменения энтропии и энтальпии реакции.  $K^0$  можно рассматривать как предэкспоненциальный множитель, поскольку он практически не зависит от температуры.

Условия электронейтральности кристалла описывается уравнением

$$n + [V_{Ga}'] + [(V_{Ga}')_2] = p + [V_{As}^{\bullet}]. \quad (1-61)$$

Уравнения (1-54)—(1-61) представляют собой систему из восьми уравнений с восемью неизвестными:  $n$ ,  $p$ ,  $[V_{Ga}^*]$ ,  $[V_{As}^*]$ ,  $[(V_{Ga}')_2]$ ,  $[V_{Ga}']$ ,  $[V_{As}^{\bullet}]$  и  $[(V_{Ga}')_2]$ . Следовательно, из этих уравнений можно найти все восемь неизвестных.

В зависимости от того, какие члены в уравнении (1-61) являются определяющими, существует шесть возможных диапазонов условий нейтральности:  $n = [V_{As}^{\bullet}]$ ;  $n = p$ ;  $[V_{Ga}'] = [V_{As}^{\bullet}]$ ;  $[(V_{Ga}')_2] = [V_{As}^{\bullet}]$ ;  $[V_{Ga}'] = p$  и  $[(V_{Ga}')_2] = p$ .

В работе [66] все восемь неизвестных рассчитаны в виде зависимости от констант равновесия (1-54)—(1-60) для каждого диапазона условий электронейтральности. Поэтому следующим этапом при оценке границ области гомогенности GaAs является определение численных значений констант равновесия. Для расчета  $K_i$  использовали зонную теорию с учетом соответствующих величин эффективных масс носителей заряда и температурной зависимости ширины запрещенной зоны. Константы  $K_a$  и  $K_b$  находили, рассчитывая энергии ионизации вакансии Ga и As на основе водородоподобной модели. Для оценки  $K_{2a}$  предположили, что процесс удаления дырки (т. е. добавление электрона) из галлиевой дивакансии аналогичен соответствующему процессу для галлиевой вакансии, т. е. и в этом случае справедлива водородоподобная модель и  $K_{2a} = K_a$ . При определении  $K_s$  по аналогии с энергией образования вакансий в Ge

приняли энергии образования  $V_{Ga}^*$  и  $V_{As}^*$  равными 2 эВ, т. е.  $H_s = 4$  эВ. Предэкспоненциальный множитель получили из сравнения расчета с экспериментальными данными [53]. Необходимую для расчета  $K_p$  величину энергии спаривания двух нейтральных вакансий галлия также определили по аналогии с элементами IV группы, т. е.  $H_p = -1,15$  эВ. Для определения предэкспоненциального множителя  $K_p$  приняли колебательную энтропию неизменной, т. е. изменение энтропии связано только с конфигурационной составляющей — логарифмом числа конфигурации для пары. Это позволило найти  $K_p^0 = 6$ . Из сопоставления с экспериментальными данными [52—54] определили  $H_{As_2V} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  и  $K_{As_2V}^0 = 0,57$  эВ и рассчитали  $K_{As_2V}$ .

При этом авторы [66] сделали несколько довольно произвольных допущений. Исходные кристаллы арсенида галлия, используемые в [53], предположили стехиометрическими. При сопоставлении с экспериментальными данными [54] приняли, что в выращенных монокристаллах арсенида галлия измеренная концентрация вакансий галлия соответствует температуре 1473 К, при которой эти вакансии закаливаются. Эти и другие допущения дают основание рассматривать рассчитанные величины как приблизительные.

Полученные таким образом значения констант равновесия (1-54)—(1-60) приведены в табл. 1.

Таблица 1

РАССЧИТАННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИЙ (1-54) — (1-60) [66]

Константа равновесия	Уравнение температурной зависимости константы равновесия	Размерность
$K_i$	$1,0 \cdot 10^{-12} T^3 \exp(-1,88 \cdot 10^4/T)$	(мол. доля) <sup>2</sup>
$K_s$	$1,15 \cdot 10^4 \exp(-4,64 \cdot 10^4/T)$	(мол. доля) <sup>2</sup>
$K_p$	$6,0 \exp(1,36 \cdot 10^4/T)$	(мол. доля) <sup>-1</sup>
$K_a$	$9,6 \cdot 10^{-8} T^{3/2} \exp(-510/T)$	мол. доля
$K_b$	$4,9 \cdot 10^{-9} T^{3/2} \exp(-70/T)$	мол. доля
$K_{2a}$	$9,6 \cdot 10^{-8} T^{3/2} \exp(-510/T)$	мол. доля
$K_{As_2V}$	$3,8 \cdot 10^{-4} \exp(6650/T)$	(мол. доля) <sup>2</sup> · (ат.) <sup>1/2</sup>

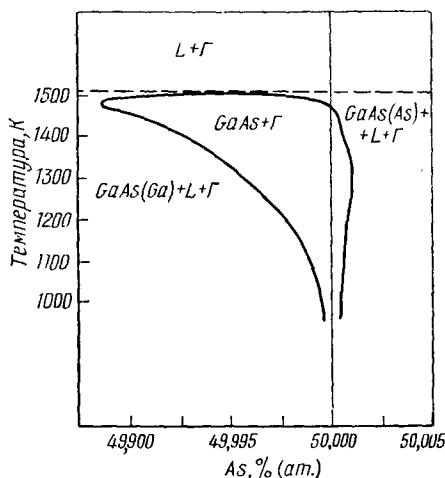


Рис. 11. Зависимость границ области гомогенности GaAs от температуры

На основе приведенных в табл. 1 численных значений констант равновесия в работе [66] были рассчитаны равновесные концентрации дефектов в кристалле GaAs. По разности концентраций двух типов дефектов определили отклонение состава кристалла от стехиометрического при различных температурах, т. е. область гомогенности GaAs. Результаты расчета представлены на рис. 11. Отсюда видно, что точка касания линий солидуса и ликвидуса расположена в области обогащенной галлием. Форму рассчитанной области гомогенности на рис. 11 следует рассматривать как ориентировочную, по мере накопления экспериментального материала она будет уточняться. Однако факт смещения точки конгруэнтного плавления — несомненный и согласуется с нашими экспериментальными данными (см. рис. 10).

#### Список литературы

1. Folberth O. G. — «Halbleiterprobleme», 1960, Bd 5, S. 40.
2. Вигдорович В. Н. — ЖФХ, 1962, т. XXXVI, вып. 2, с. 332—335 с ил.
3. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947, 643 с. с ил.
4. Млодзеевский А. Б. — «Изв. сектора ФХА», 1943, т. XVI, вып. 1, с. 13—18 с ил.
5. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1959. 345 с. с ил.
6. Гильдебранд Д. Г. Растворимость неэлектролитов. М., ГОНТИ, 1938, 270 с. с ил., Аптекарь И. Л., Каменецкая Д. С. — В кн.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М., «Наука», 1969, с. 58—68 с ил.
7. Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов. Пер. с англ. М., Metallurgizdat 1960. 582 с. с ил.
8. Вагнер К. Термодинамика сплавов. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1957. 180 с. с ил.
9. Wagner C. — «Acta Met.», 1958, v. 6, p. 309.
10. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М., «Наука», 1967, 244 с. с ил.
11. Schottky W. F., Bever M. B. — «Acta Met.», 1958, v. 6, p. 320.
12. Полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$ . Под ред. Виллардсона Р. и Гёринга Х. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1967, 727 с. с ил.
13. Thurmond C. D., Kowalchik M. Bell. Syst. Techn. J., 1960, XXXIX, p. 169.
14. Brebrick R. F. — «Metallurg. Trans», 1971, v. 2, p. 1657.
15. Köster W., Thoma B. — «Z. Metallk.», 1955, v. 46, p. 291.
16. Stull D. R., Sinke G. C. Thermodynamic Properties of the Elements, A. C. S., 1956.
17. Horiba S. — «Z. Phys. Chem.», 1923, Bd 106, S. 295.
18. Thurmond C. D. — «J. Phys. Chem. Solids», 1965, v. 26, p. 785.
19. Hall R. N. — «J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, p. 385.
20. Rubenstein M. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 752.
21. Пелевин О. В. Физико-химические методы исследования полупроводниковых материалов. М., «Металлургия», 1973 (Научные труды Гиредмета. Т. XLVI), с. 63—69 с ил.
22. Boongaard J., Schol K. — «Phil. Res. Repts», 1957, v. 12, p. 127.
23. Lyons V. I., Silvestry V. I. — «J. Phys. Chem.», 1961, v. 65, p. 1275.
24. Drowart J., Goldfinger P. — «J. Chim. Phys.», 1958, v. 55, p. 721.
25. Gutbier H. — «Z. Naturf.», 1961, Bd 16a, S. 268.
26. Richman D. — «J. Phys. Chem. Solids», 1963, v. 24, p. 1131.
27. Arthur J. R. — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, v. 28, p. 2257.
28. Раков В. В., Кроль Л. Я., Лайнер Б. Д. и др. — «Заводская лаборатория», 1969, т. XXXV, вып. 3, с. 291—294 с ил.

29. Раков В. В., Мильвидский М. Г., Лайнер Б. Д. — ЖФХ, 1970, т. XLIV, вып. 7, с. 1641—1645 с ил.
30. Brebrick R. F. — «Metallurg. Trans.», 1971, v. 2, p. 3377.
31. Vieland V. I. — «Acta Met.», 1962, v. 11, p. 137.
32. Thurmond C. D. — «J. Phys. Chem. Solids», 1965, v. 26, p. 785.
33. Richmond D., Hockings E. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, p. 461.
34. Lichter B. D., Sommelet P. — «Trans. Met. Soc. АИМЕ», 1969, v. 145, p. 1021.
35. Gugenheim E. A. Mixtures. L., Oxford Univ. Press, 1952, Ch. 10.
36. Flory P. J. — «J. Chem. Phys.», 1942, v. 10, p. 51.
37. Раков В. В., Лайнер Б. Д., Мильвидский М. Г. — ЖФХ, 1969, т. XLIII, вып. 11, с. 2974—2977 с ил.
38. Ормонт Б. Ф. — В кн.: Соединения переменного состава. Л., «Химия» 1969, с. 10—64 с ил.
39. Brebrick R. F. — «J. Phys. Chem.», 1961, v. 18, p. 116.
40. Brebrick R. F. — «J. Solid State Chem.», 1969, v. 1, p. 88.
41. Libowitz G. G., Lightstone J. B. — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, v. 28, p. 1145.
42. Rodot M. Les Materiaux Semiconducteurs, Paris, 1965, p. 247.
43. Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968. 313 с. с ил.
44. Goldstein B., Almelech N. — «Appl. Phys. Letters», 1963, v. 2, p. 130.
45. Blanc J., Bube R. H., Weisberg L. — «J. Phys. Chem. Solids», 1964, v. 25, p. 225.
46. Straumanis M. E., Kim C. D. — «Acta Crystallogr.», 1965, v. 19, p. 256.
47. Otsuka H., Ishida K., Nishizawa J. — «Japan J. Appl. Phys.», 1969, v. 8, p. 632.
48. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «Appl. Phys. Lett.», 1963, v. 2, p. 45.
49. Williams W. — «Phys. Rev.», 1968, v. 168, p. 922.
50. Hwang C. J. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 30, p. 4584.
51. Икома Н., Тоюта М. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1970, v. 9, p. 376.
52. Munoz E., Snyder W. L., Moll I. L. — «Appl. Phys. Lett.», 1970, v. 16, p. 262.
53. Potts H. R., Pearson G. L. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, p. 2098.
54. Chakraverty B. K., Dreyfus R. W. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, p. 631.
55. Бублик В. Т., Каратаев В. В., Кулагин Р. С. и др. — «Кристаллография», 1973, т. 18, вып. 1, с. 4—8 с ил.
56. Соловьева Е. В., Каратаев В. В., Мильвидский М. Г. и др. — ФТТ, 1972, т. 14, вып. 2, с. 528—532 с ил.
57. Лайнер Б. Д., Раков В. В., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1969, т. V, вып. 1, с. 25—29 с ил.
58. Такамура Джин-Ичи. — В кн.: Физическое металловедение. Вып. 3. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, с. 87 с ил.
59. Бублик В. Т., Горелик С. С., Гуревич М. А. и др. — «Кристаллография», 1971, т. 16, вып. 3, с. 610—612 с ил.
60. Освенский В. Б., Холодный Л. П., Мильвидский М. Г. — «Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры полупроводников. Новосибирск, ИФП СО АН СССР, 1969, с. 125 с ил.
61. Освенский В. Б., Холодный Л. П., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 5, с. 802—807 с ил.
62. Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г. — ФТП, 1972, т. 6, вып. 5, с. 810—813 с ил.
63. Kröger F. A. Chemistry of Imperfected Crystals, North Holland, 1964.
64. Kröger F. A., Vink H. J. Solid State Physics, v. 3, N. Y., Academic Press, 1956, p. 307.
65. Van Gool W. Principles of Defected Chemistry of Crystalline Solids, N. Y., Academic Press, 1966.
66. Logan R. M., Hurle D. T. J. — «J. Phys. Chem. Solids», 1971, v. 32, p. 1739.



## Глава 2

# ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ

---

### 1. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ

В тройной системе Ga—As — примесь присутствуют как минимум пять фаз: твердые растворы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  на основе галлия, мышьяка, примеси и арсенида галлия, соответственно, а также жидкость. Большинство легирующих примесей образуют конгруэнтно или инконгруэнтно плавящиеся соединения с галлием и (или) с мышьяком, поэтому число возможных фаз в системе еще увеличивается.

По Гиббсу, максимальное число фаз, находящихся в равновесии в тройной конденсированной системе, равно четырем. Из этого следует, что в системе должно быть более одного четырехфазного равновесия.

Поэтому при рассмотрении диаграмм состояния тройной системы, содержащей соединения, прежде всего необходимо провести триангуляцию этой системы, т. е. разделение ее на частные тройные системы. Очевидно, что арсенид галлия может сосуществовать только с теми фазами, с которыми он образует один частный треугольник.

При наличии эвтектических превращений в системе, когда двойные соединения плавятся конгруэнтно, равновесные составы фаз в образцах, исходный состав которых лежит внутри полученных при этом частных треугольников, при всех температурах не выходят за пределы последних [1].

На рисунке 12 представлена триангуляция наиболее простой тройной системы, образованной компонентами Ga, As, примесью и конгруэнтно плавящимся соединением GaAs. Поскольку мы приняли только эвтектические

превращения в системе, то два четырехфазных превращения описываются уравнениями

$$L \rightleftharpoons \alpha + \delta + \gamma \quad \text{и} \quad L \rightleftharpoons \beta + \gamma + \delta^*.$$

При этом тройная система Ga—As — примесь разделяется на две простые тройные эвтектические системы: Ga — примесь — GaAs и GaAs — примесь — As с одной общей стороной GaAs — примесь. Последняя делит треугольник Ga—As — примесь на частные треугольники — простые тройные системы. Она называется секущей и имеет все признаки двойной системы \*\*. Поэтому поли-термические разрезы, проходящие через секущие, и принято называть квазибинарными. Следует отметить, что треугольники Ga — примесь — GaAs и GaAs — примесь — As не равносторонние, так как частные системы при соединении в одну общую подвергаются некоторой деформации. Это необходимо учитывать при расчетах, связанных с составами фаз в каждом треугольнике.

В том случае, когда примесь образует с галлием или с мышьяком конгруэнтно плавящиеся соединения, процесс разделения тройной системы Ga—As — примесь на простые усложняется. Поэтому рассмотрим подробнее основные положения триангуляции таких систем. Общие представления физико-химического анализа [2] позволяют сформулировать следующие принципы триангуляции:

1. Секущие разрезы, обеспечивающие триангуляцию, проходят через все двойные соединения.

2. При отсутствии тройных химических соединений число таких разрезов равно числу двойных химических соединений, образуемых компонентами.

3. Секущие разрезы при отсутствии тройного соединения не должны пересекаться, поскольку точка их пересечения должна соответствовать составу тройного соединения.

4. При кристаллизации системы, состав которой лежит внутри простого треугольника, все фазы ниже поверхности солидуса в этой системе образуются компонентами, лежащими в вершинах треугольников.

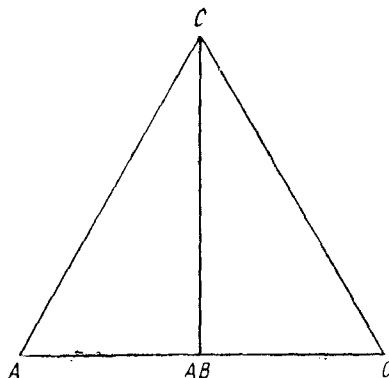


Рис. 12. Тройная система A—B—C, содержащая двойное соединение AB

\* Д. А. Петров [1] теоретически показал, что возможен случай, когда твердый раствор на основе соединения вступает в четырехфазное эвтектическое взаимодействие с образующими его компонентами  $\alpha$  и  $\beta$ . Второе четырехфазное эвтектическое превращение происходит при участии жидкости и компонентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Однако этот случай требует протяженных областей твердых растворов и в системе Ga—As — примесь не может быть реализован.

\*\* Строгое доказательство этого см., например, в [1].

При образовании инконгруэнтно плавящихся двойных соединений политермические разрезы, проходящие через фигуративные точки этих соединений, не будут квазибинарными. В системах, составы которых соответствуют этим разрезам, в процессе кристаллизации фигуративные точки составов равновесных фаз, участвующих в перитектических превращениях, не лежат на этих разрезах. Аналогичный случай возможен даже при образовании конгруэнтно плавящихся двойных соединений, когда моновариантные эвтектические линии сходятся в инвариантной точке двойного подъема [3, 4]. Однако такие разрезы определяют триангуляцию объема диаграммы

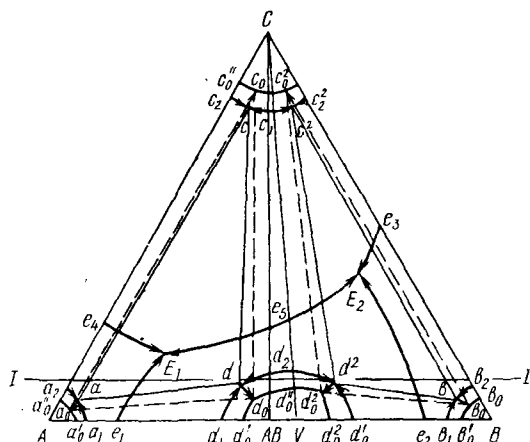


Рис. 13. Диаграмма состояния системы  $A-B-C$  с конгруэнтно плавящимся соединением  $AB$  (в двойной системе  $A-B$ ) и с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Температуры плавления компонентов и температуры эвтектических превращений уменьшаются в ряду  $C > AB > B > A > e_5 > e_3 > e_2 > e_4 > e_1 > E_2 > E_1$

соединений. Такого рода система  $A-B-C$ , для которой максимальную температуру плавления имеет сплав состава  $V$ , не совпадающего с составом соединения  $AB$ , приведена на рис. 13.

Для наглядности на рис. 13 искусственно увеличены области существования твердых растворов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  на основе компонентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $AB$  соответственно. Допустим, что в простых треугольниках  $A-AB-C$  и  $AB-B-C$  имеются четырехфазные эвтектические превращения.

На рис. 14,  $a$ ,  $b$ ,  $в$  приведены политермические разрезы  $I-I$ ,  $V-C$ ,  $AB-C$ , соответственно тройной диаграммы состояния, а на рис. 15 — изотермическое сечение той же диаграммы состояния ниже температур обеих тройных эвтектик.

Из рис. 14 следует, что разрез  $V-C$  обладает всеми необходимыми и достаточными признаками двойной системы и его можно рассматривать как квазибинарный. В то же время данные рис. 14,  $a$  и 15 свидетельствуют о том, что политермические разрезы, проходящие через  $C$  и точки, лежащие вблизи разреза  $V-C$ , также должны иметь ряд признаков двойной системы. На политермическом разрезе

$AB-C$ , например см. рис. 14,  $a$ , при всех температурах сосуществует не более трех фаз: жидкость,  $\delta$ - и  $\gamma$ -твердые растворы. По окончании кристаллизации все сплавы разреза  $AB-C$  являются одно- или

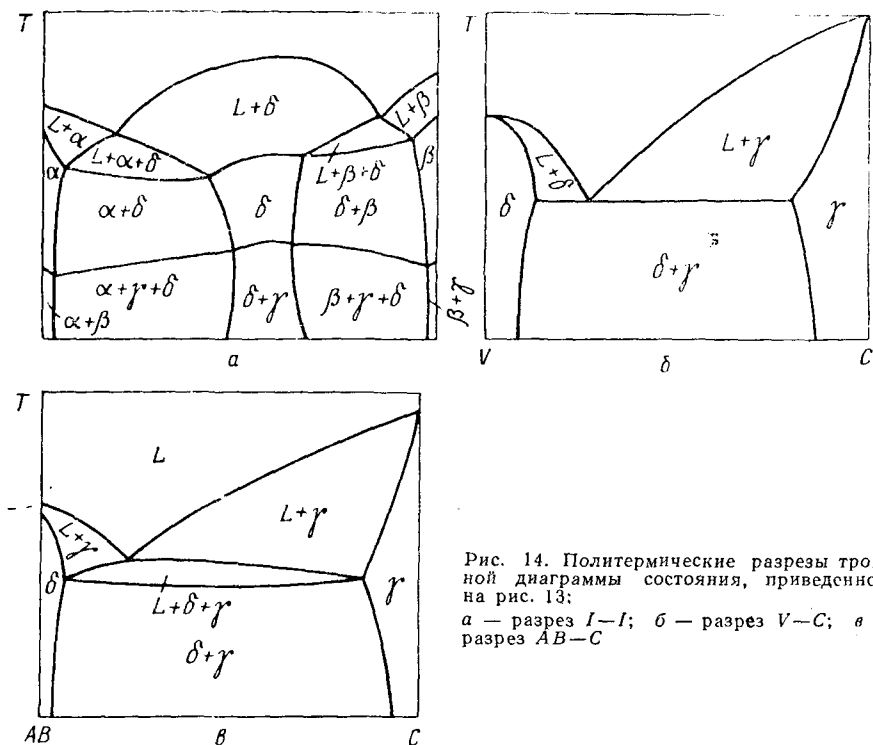


Рис. 14. Политермические разрезы тройной диаграммы состояния, приведенной на рис. 13:  
 $a$  — разрез  $I-I$ ;  $b$  — разрез  $V-C$ ;  $a$  — разрез  $AB-C$

двухкомпонентными, причем составы обоих компонентов лежат, казалось бы, на концах разреза. Однако этому разрезу присущи некоторые свойства, отличающие его от истинно бинарного. Трехфазное эвтектическое превращение не инвариантно. Разрыв в фигуративной точке  $AB$  между линиями ликвидуса и солидуса указывает на наличие двух степеней свободы при двухфазном равновесии. Таким образом состав не всех равновесных фаз лежит на разрезе  $AB-C$  и коноды расположены под углом к разрезу. Очевидно, что твердый раствор  $\gamma$ , кристаллизующийся из расплава, состав которого лежит на разрезе  $AB-C$ , не должен содержать эквивалентные количества компонентов  $A$  и  $B$ .

Все изложенное выше дает основание рассматривать разрез  $AB-C$

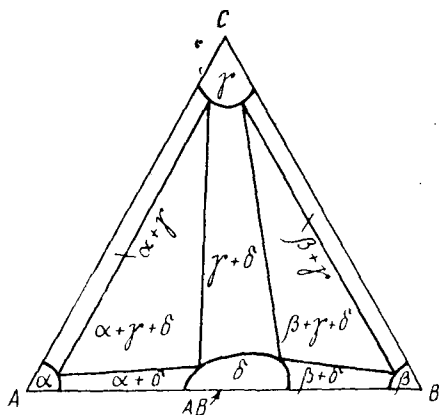


Рис. 15. Изотермическое сечение диаграммы состояния, приведенной на рис. 13, при  $T < T_{E1}$

как бы двойным или квазибинарным, а разрез  $V-C$  просто бинарным. Д. А. Петров [1], В. Я. Аносов и С. А. Погодин [3] указывают, что разрезы типа  $C-V$  следует называть просто двойными разрезами, поскольку приставка «квази» скорее ставит под сомнение сходство этих разрезов с двойными диаграммами состояния, а не подчеркивает их.

Однако, к сожалению, термин «квазибинарный разрез» в отношении «просто бинарных» разрезов занял прочное место в литературе, поэтому мы также будем его использовать.

Мы уже отмечали, что пологий максимум на  $T-X$  проекциях  $P-T-X$  диаграмм состояния всех систем  $A^{III}BV$ , в том числе и системы Ga—As, указывает на сильную диссоциацию соединений  $A^{III}BV$  в растворе. Поэтому с учетом приведенного выше рассмотрения особенностей триангуляции тройных систем, содержащих диссоциирующее соединение, следует, что из расплава, состав которого лежит на разрезе соединение — примесь, может кристаллизоваться твердая фаза, не содержащая эквивалентные количества компонентов  $A$  и  $B$ . Тем не менее секущие, проведенные через фигуративные точки максимумов конгруэнтно плавящихся двойных соединений, делят тройную систему Ga—As — примесь на простые треугольники и это деление подчиняется правилам триангуляции. И если в макромасштабе секущие, проходящие через фигуративную точку соединения  $A^{III}BV$  (имеющего узкую область гомогенности), практически совпадают с секущими, проходящими через максимум, то в микромасштабе картина несколько изменяется. Растворимость большинства примесей в твердом GaAs соизмерима с величиной отклонения максимума на линии ликвидуса Ga—As от состава стехиометрического соединения. Это может привести к существенной асимметрии границ солидуса относительно стехиометрической точки GaAs.

Подобный эффект обнаружен В. С. Земсковым с сотрудниками при изучении тройных систем германий —  $A^{III}$  (индий, алюминий) — сурьма [5]. Из жидкости, содержащей германий, эквивалентные концентрации элемента  $A^{III}$  и сурьмы (несколько атомных процентов) и лежащей в поле первичной кристаллизации германия, выращивали кристалл с избыточным содержанием сурьмы относительно  $A^{III}$ .

Здесь целесообразно привести результаты экспериментального изучения системы GaAs—ZnTe [6, 7]. Исследования поведения примесей Zn и Te в процессе выращивания арсенида галлия показали, что у каждой примеси — свой коэффициент распределения и величина его зависит от концентрации носителей тока в кристалле [6]. Последнее связано со спецификой полупроводникового материала, процесс растворения электрически активных примесей в котором определяется положением уровня Ферми. Различие коэффициентов распределения Zn и Te, т. е. сохранение их индивидуальности, несомненно закономерно, так как эти примеси растворяются в под решетках Ga и As соответственно с различными значениями свободных энергий растворения. Это приводит, по-видимому, к некоторой асимметрии области гомогенности твердого раствора GaAs : Zn, Te относительно фигуративной точки GaAs. Однако эта область су-

щественно вытянута в сторону соединения  $ZnTe$ . Так, исследования гетерофазных равновесий в системе  $GaAs-ZnTe$  показали, что диаграмма состояния этой системы — квазибинарная с эвтектическим разрывом растворимости [7]. Равновесная взаимная растворимость соединений в твердом состоянии составляет несколько мольных процентов. При этом  $Ga$  и  $As$  в твердом  $ZnTe$  и  $Zn$  и  $Te$  в твердом  $GaAs$  растворяются в эквиатомных концентрациях. В то же время при выращивании эпитаксиальных слоев  $GaAs : Zn, Te$  из жидкой фазы системы  $Ga-GaAs-ZnTe$  были получены образцы, содержащие  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$   $Zn$  и  $Te$  в эквиатомных количествах. Это также свидетельствует о квазибинарности системы  $GaAs-ZnTe$ .

Таким образом, на основе экспериментальных данных, полученных при исследовании концентрации примесей в объемных монокристаллах полупроводников, по-видимому, нельзя судить о том, является ли соответствующий разрез диаграммы состояния квазибинарным.

Если в системе  $A-B-C$  (рис. 16) образуются два конгруэнтно плавящихся соединения, например  $AB$  и  $BC$ , то при отсутствии тройных соединений триангуляция определяется разрезами  $AB-BC$  и одним из двух взаимоисключающих разрезов  $AB-C$  или  $A-BC$

(строгое доказательство этого положения дано в монографии [1]). Поэтому на практике часто используют метод Гюртлера: изготавливают сплав состава  $X$ , лежащего на пересечении предполагаемых разрезов, и идентифицируют фазы в гомогенизированном сплаве. При квазибинарности разреза  $AB-C$  фазы должны представлять собой твердые растворы на основе этих компонентов. Если образец содержит фазы  $A$  и  $BC$ , то квазибинарным является разрез  $A-BC$ . Метод Гюртлера пригоден только при наличии квазибинарных разрезов. Если в системе происходит перитектическое превращение, то оно может не достигнуть равновесия в процессе охлаждения системы.

Приведенные выше правила триангуляции всегда справедливы для эвтектических превращений в системе. При этом секущие разрезы могут быть квазибинарными и каждый частный треугольник не взаимодействует с соседними треугольниками (кроме общей квазибинарной системы). Эти правила можно применять и для систем перитектическими превращениями в частных треугольниках, образованных квазибинарными разрезами, проходящими через фигуративные точки конгруэнтно плавящихся соединений.

Однако наличие перитектических реакций в системах может привести к тому, что в тройной системе  $A-B-C$  при образовании конгруэнтно плавящегося соединения  $AB$  будет отсутствовать ква-

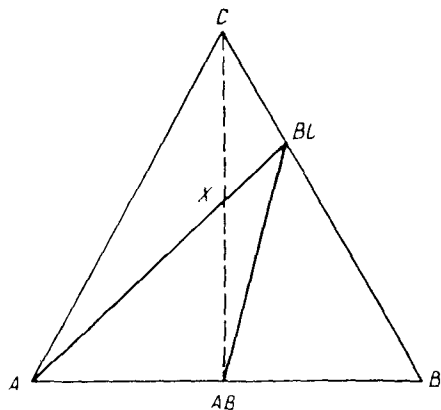


Рис. 16. Возможные варианты равновесия между твердыми фазами системы  $A-B-C$ , содержащей соединения  $AB$  и  $BC$

зибинарный разрез. Такой случай приведен на рис. 17. Здесь фазы обозначены так же, как и для системы  $A-B-C$  (см. рис. 13). Видно, что моновариантное трехфазное эвтектическое превращение  $L \rightarrow \delta + \beta$  переходит в моновариантное перитектическое  $L + \beta \rightarrow \delta$ , а в точке  $p$  жидкость участвует в четырехфазном инвариантном превращении  $L + \beta \rightarrow \delta + \gamma$ . После растворения всех кристаллов  $\beta$

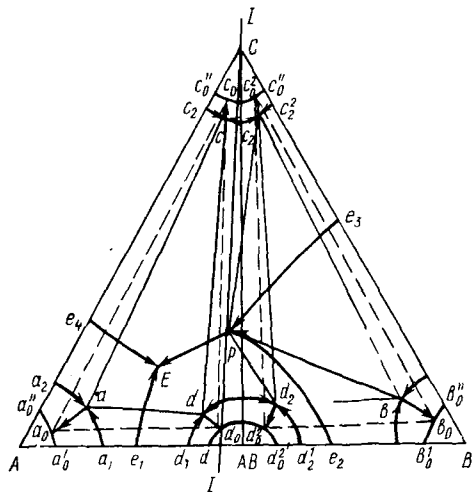


Рис. 17. Диаграмма состояния тройной системы с конгруэнтно плавящимся соединением  $AB$ , не имеющая квазибинарного разреза. Температуры плавления компонентов, а также температуры эвтектических и перитектических превращений уменьшаются в ряду  $C > AB > B > A > e_3 > e_2 > e_4 > P > e_1 > E$

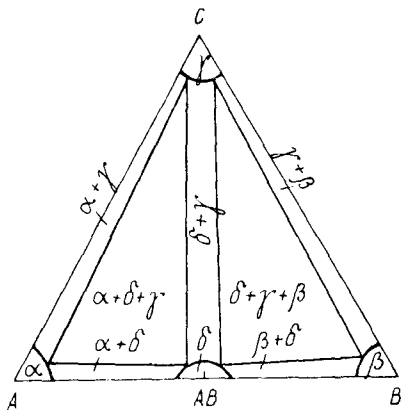


Рис. 18. Изотермическое сечение диаграммы состояния, приведенной на рис. 17, при  $T < T_E$

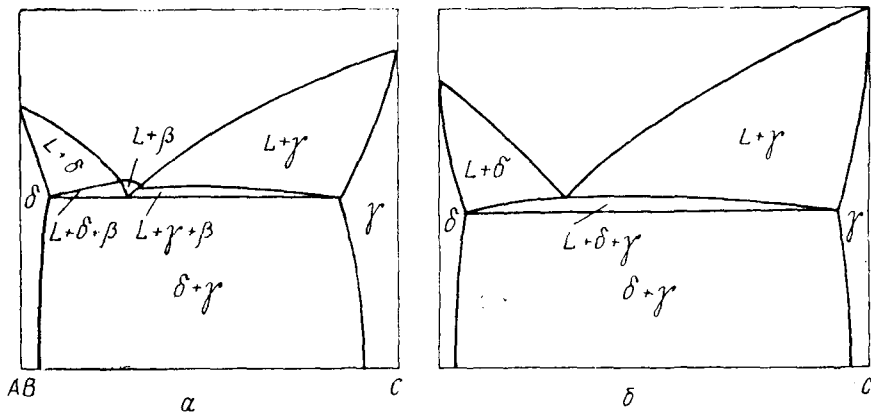


Рис. 19. Политермические разрезы диаграммы состояния, приведенной на рис. 17: а — разрез  $AB-C$ ; б — разрез  $I-I$

из жидкости выделяются твердые растворы  $\delta + \gamma$  и кристаллизация заканчивается в точке тройной эвтектики  $E$ .

Приведенное на рис. 18 изотермическое сечение этой диаграммы состояния ниже температуры тройной эвтектики полностью аналогично случаю триангуляции с квазибинарным разрезом, т. е. система  $A-B-C$  разделена на два частных треугольника. Однако политермический разрез  $AB-C$  (рис. 19) не бинарен, поскольку он пере-

секает поля первичной кристаллизации компонентов  $\beta$ ,  $\delta$  и  $\gamma$ . Разрез  $I—I$  (рис. 19, б) подобен разрезу на рис. 14, в. Ему присущ ряд свойств двойной системы, однако он не является квазибинарным.

Таким образом в системе  $A—B—C$  (рис. 17) разрез  $AB—C$  определяет триангуляцию области ниже поверхности солидуса. Таким же свойством обладают и разрезы тройных систем, проходящие через фигуративные точки двойных инконгруэнтно плавящихся соединений.

Для нахождения разрезов, определяющих триангуляцию системы  $Ga—As$  — примесь ниже поверхности солидуса, нами предложен простой метод [8], не требующий специальной аппаратуры высокого давления и синтеза различных двойных соединений. Метод заключается в выращивании монокристалла арсенида галлия из расплава, легированного исследуемой примесью. Поскольку коэффициенты распределения практически всех примесей в арсениде галлия меньше единицы, то примесь отесняется в расплав и накапливается в диффузионном слое у фронта кристаллизации. При достижении величины критической концентрации примеси условия стабильности гладкого фронта кристаллизации нарушаются и капли расплава захватываются растущим кристаллом. Захваченная капля кристаллизуется в замкнутом объеме, образуя включение. Исследуя фазовый состав включений, можно судить о том, какие сечения являются секущими. Для иллюстрации этого метода можно воспользоваться рис. 16, предположив, что  $AB$  — это арсенид галлия, а состав исходной капли лежит на разрезе  $AB—C$  (где  $C$  — примесь). Если включения содержат две фазы  $AB$  и  $C$ , то разрез  $GaAs$  — примесь — квазибинарный. При наличии трех фаз:  $A$ ,  $AB$  и  $BC$  разделительным разрезом является  $A—BC$ . Изменяя давление пара мышьяка над расплавом и, следовательно, концентрацию мышьяка в расплаве в процессе выращивания, можно сдвигать состав захваченной капли влево и вправо от разреза  $AB—C$ . Это позволяет провести триангуляцию сложных систем с несколькими разрезами. Применимость этого метода к конкретным системам  $Ga—As$  — примесь рассмотрим ниже при описании соответствующих диаграмм состояния.

Таким образом, общие правила и методы триангуляции позволяют наметить характер деления сложной системы на частные треугольники, что дает возможность оценить, с какими компонентами арсенид галлия может сосуществовать. Однако для выяснения характера превращений в частных треугольниках необходимы систематические исследования сплавов соответствующих составов. Достаточно полные обзоры экспериментальных методов построения диаграмм состояния на основе полупроводниковых веществ и металлов приведены, например, в монографиях [3, 5, 9—11].

## 2. НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим некоторые самые общие правила построения тройной диаграммы состояния, которые следует учитывать при изучении конкретных систем. Начнем с характеристики поверхности ликви-



дуса. Эту поверхность можно разделить на участки, каждый из которых является верхней границей двухфазного объема, описывающего равновесие между жидкостью и твердой фазой. Такие участки называются полями первичной кристаллизации тех компонентов, которые находятся в равновесии с жидкостью. Ниже (при рассмотрении экспериментальных данных) будет показано, что арсенид галлия образует с некоторыми соединениями  $A^{III}B^V$ , содержащими Ga или As, непрерывный ряд твердых растворов. Соединения  $GaB^V$  или  $A^{III}As$  образуют с галлием или мышьяком соответственно эвтектики [9]. Таким образом, триангуляция системы  $Ga-As-A^{III}$

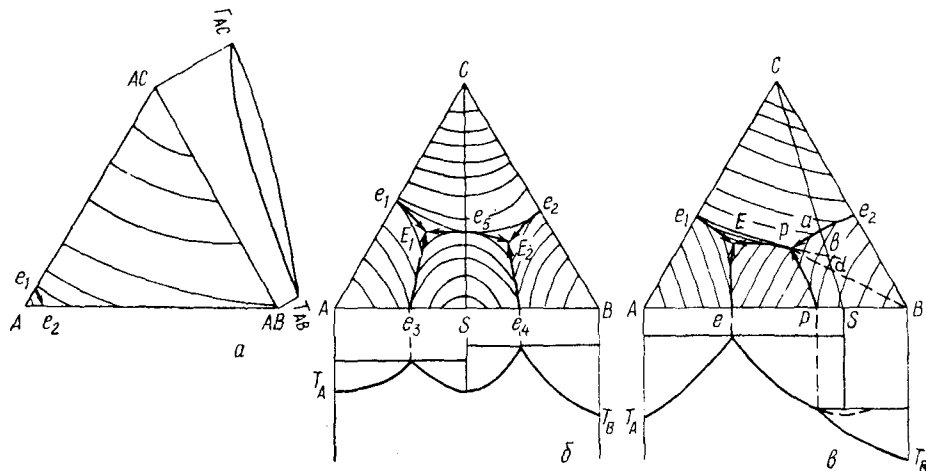


Рис. 20. Диаграммы состояния тройных систем, содержащих двойные соединения, и их изотермы ликвидуса:

*a* — соединения  $AC$  и  $AB$  образуют непрерывный ряд твердых растворов; *б* — соединение  $S$  плавится конгруэнтно; *в* — соединение  $S$  плавится инконгруэнтно

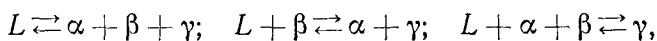
(или  $B^V$ ) приводит, в частности, к простой тройной системе с эвтектическим разрывом растворимости в двух двойных системах и с полной растворимостью в жидком и твердом состояниях в третьей (рис. 20, *a*). Поверхность ликвидуса такой тройной системы состоит из двух полей первичной кристаллизации: твердого  $\alpha$ -раствора ( $AC-AB$ ) и компонента  $A$ .

На рис. 20, *б* и *в* показаны поверхности ликвидуса тройных систем с эвтектическим разрывом растворимости в двух двойных системах и с образованием в третьей двойной системе химического соединения. В обеих тройных системах имеются по четыре поля первичной кристаллизации: компонентов  $A, B, C$  и соединения  $S$ . Однако расположение этих полей на рис. 20, *б* и *в* принципиально различно. В первом случае (рис. 20, *б*) в системе  $A-B$  образуется конгруэнтно плавящееся соединение  $S$  и поле его первичной кристаллизации ( $e_3E_1e_5E_2e_4$ ) прилегает к фигуративной точке соединения. Во втором случае (рис. 20, *в*) в системе  $AB$  образуется соединение, инконгруэнтно плавящееся по реакции  $L + B \rightarrow S$ , что приводит к отделению поля первичной кристаллизации соединения  $S$  ( $eEpP$ ) от его фигуративной точки.

Рис. 20, б и в иллюстрируют еще один важный принцип тройных диаграмм состояния, характеризующий трехфазное равновесие — правило касательной: если касательная к моновариантной кривой жидкости, находящейся в равновесии с двумя твердыми фазами, пересекает прямую, соединяющую составы этих твердых фаз, то происходит эвтектическая кристаллизация. Если касательная пересекает продолжение прямой, соединяющей составы твердых фаз, и обе твердые фазы лежат по одну сторону от точки пересечения, то происходит перитектическая кристаллизация. На рис. 20, б моновариантными линиями, описывающими трехфазное равновесие, являются:  $e_1E_1$ ,  $e_3E_1$ ,  $e_5E_1$ ,  $e_5E_2$ ,  $e_2E_2$  и  $e_4E_2$ . Касательные к ним пересекают соответственно прямые  $AC$ ,  $AS$ ,  $CS$ ,  $CB$  и  $SB$ , т. е. в системе  $A-B-C$  происходят только эвтектические трехфазные процессы кристаллизации. Из правила касательной следует, что на диаграмме состояния, представленной на рис. 20, в, эвтектические трехфазные превращения описываются моновариантными линиями  $eE$  ( $L \rightarrow A + S$ ),  $e_1E$  ( $L \rightarrow A + C$ ),  $pE$  ( $L \rightarrow C + S$ ) и  $e_2p$  ( $L \rightarrow B + C$ ). Линия  $pP$  описывает перитектический процесс кристаллизации ( $L + B \rightarrow S$ ).

Следует особо отметить линию  $e_2p$  на рис. 17. Согласно правилу касательной эта линия, начинаясь от точки  $e_2$ , описывает моновариантное эвтектическое превращение  $L \rightarrow \delta + \beta$ . Затем линия  $e_2p$  загибается таким образом, что касательная к линии  $e_2p$  не пересекает отрезок, связывающий составы равновесных фаз  $\delta$  и  $\beta$ , т. е. она соответствует инвариантному перитектическому превращению  $L + \beta \rightarrow \delta$ . Точка  $p$  одновременно лежит на этой линии и в поле первичной кристаллизации  $\gamma$ , поэтому в точке  $p$  происходит четырехфазное превращение.

Рассмотрим особенности четырехфазного равновесия в тройной системе. Мы уже отмечали, что оно инвариантно. Если из четырех фаз одна — жидкая, а три другие — твердые (в общем случае твердые растворы компонентов), то равновесие между этими четырьмя фазами может быть трех видов:



природа которых различна.

Какие-либо три смеси (вообще  $n$  смесей) могут образовывать только такие новые смеси, состав которых лежит внутри треугольника ( $n - 1 =$  мерной фигуры), вершинам которого соответствуют составы исходных смесей [1, 3]. Поскольку эвтектическая кристаллизация  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$  представляет собой одновременное выделение трех твердых фаз из жидкой (и обратно при плавлении), то состав жидкости должен лежать внутри треугольника  $\alpha\beta\gamma$  (рис. 21, а).

Перитектическое превращение  $L + \beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$  характеризуется исчезновением двух фаз и образованием новых двух фаз, поэтому инвариантные точки  $L$  и  $\beta$  должны лежать на одной коноде, а  $\alpha$  и  $\gamma$  — на другой (рис. 21, б).

Дважды перитектическое превращение  $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$  состоит в образовании одной фазы из смеси трех фаз, т. е. инвариантная точка  $\gamma$  должна лежать внутри треугольника  $L\alpha\beta$  (рис. 21, в).

Эти соотношения составов фаз при четырехфазном равновесии имеют первостепенное значение при построении поверхности ликвидуса тройной диаграммы состояния. В точках тройной эвтектики (точки  $E_1$  и  $E_2$  на рис. 20, б) сходятся три области первичной кристаллизации компонентов, причем моновариантные линии трехфазного равновесия (двойных эвтектик) должны лежать выше этих точек. Процесс заканчивается после того, как израсходуется вся жидкость, поэтому ниже точки тройной эвтектики жидкость существовать не может. В точке четырехфазного перитектического превращения

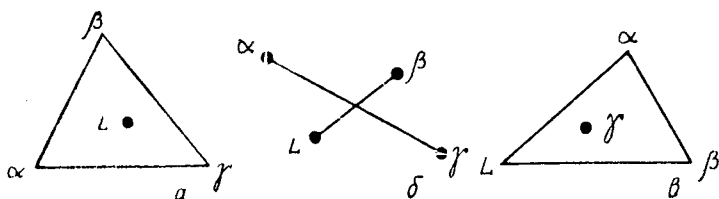


Рис. 21. Относительное положение фигуративных точек составов фаз, находящихся в инвариантном равновесии:

$a$  — эвтектическое превращение  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$ ;  $b$  — перитектическое превращение  $L + \beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ ;  $c$  — перитектическое превращение  $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$

$L + \beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$  ( $L_p + B \rightleftharpoons C + S$  на рис. 20, в или  $L_p + \beta \rightleftharpoons \gamma + \delta$  на рис. 17) также сходятся три поля первичной кристаллизации (точка  $p$  на рис. 20, в). Однако процесс кристаллизации закончится при этом превращении только тогда, когда одновременно израсходуется жидкость состава  $P$  и кристаллы  $B$  (исходный состав сплава  $d$ ), или первой израсходуется жидкость (для исходных составов в треугольнике  $CSB$ ). Если первой израсходуется твердая фаза  $B$  (для исходных составов, лежащих в области  $PraS$ ), то за инвариантным перитектическим превращением последует моновариантная кристаллизация двойной эвтектики  $L \rightleftharpoons C + S$  и, наконец, четырехфазное эвтектическое превращение в точке  $E$ . Поскольку две моновариантные линии лежат выше точки  $p$ , а одна — ниже, то точку  $p$  называют «точкой двойного подъема» [3]. Аналогично можно показать, что после дважды перитектической реакции  $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$  может происходить два моновариантных превращения: между фазами  $L$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  и фазами  $L$ ,  $\alpha$  и  $\gamma$ , в зависимости от того, какая фаза —  $\alpha$  или  $\beta$  — израсходовалась первой. В этом случае точку тройной перитектики называют точкой двойного спуска [3]. Таким образом следует помнить, что кристаллизация в общем случае не заканчивается при инвариантном перитектическом превращении и отдельные элементы поверхности ликвидуса должны лежать ниже температур этого превращения.

Поверхность ликвидуса тройной диаграммы состоит из дивариантных поверхностей первичной кристаллизации, моновариантных ли-

ний трехфазных и инвариантных точек четырехфазных превращений. Рассмотрим общие закономерности взаимного размещения этих элементов. Максимальная температура поля первичной кристаллизации какого-либо компонента соответствует температуре плавления (конгруэнтного или инконгруэнтного) этого компонента. При эвтектических или перитектических превращениях в системе поля первичной кристаллизации понижаются в направлениях от чистого компонента. Пересекаются поля по пограничным моновариантным линиям, которые, как указывалось выше, при эвтектическом четырехфазном превращении сходятся в одной точке (см. рис. 20, б) \*, а при перитектических инвариантных превращениях пересекаются в точках или двойного подъема (см. рис. 20, в), или двойного спуска. Следует отметить особенность поверхности ликвидуса системы, представленной на рис. 20, а. В этой системе максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии, равно трем: жидкость и две твердые фазы (компонент  $A$  и  $\alpha$ -раствор).

На плоской проекции объемной тройной диаграммы состояния на концентрационный треугольник характеристикой формы поверхности ликвидуса служат проекции ее изотермических сечений. Такие изотермы приведены на рис. 20, а, б и в.

Следует отдельно рассмотреть формы изотерм в полях первичной кристаллизации компонентов  $S$  и  $C$  на рис. 20, б. Линия  $CS$  определяет триангуляцию системы  $ABC$ . Если соединение  $S$  не диссоциирует в жидком состоянии, то линия  $CS$  должна соответствовать положению сингулярного ребра на поверхности ликвидуса [3]. Изотермы полей  $e_5E_1e_1C$  и  $Se_3E_1e_5$  будут при этом пересекать изотермы полей  $e_5Ce_2E_2$  и  $e_4E_2e_5S$  соответственно, под острыми углами, а на линиях ликвидуса политермических разрезов, пересекающих ребро  $CS$ , появятся сингулярные максимумы. Поскольку в рассматриваемой системе (рис. 20, а) соединение  $S$  частично диссоциировано в расплаве, то вместо сингулярного ребра на диаграмме состояния появляется хребтовая линия  $CS$ . Политермические разрезы вместо сингулярных будут иметь пологие максимумы, а изотермы примут вид, указанный на рис. 20, б.

Точка  $e_5$  на рис. 20, б называется перевальной, седловинной или точкой Ван Рейна. На пограничной линии  $E_1E_2$  эта точка является максимальной, а на соединительной линии  $CS$  — минимальной. Относительно этих линий имеется так называемое правило Ван Рейна: соединительная прямая пересекается соответствующей ей пограничной кривой (или ее продолжением) в точке, соответствующей температурному максимуму на последней. Например, на рис. 20, в пограничной линией между полями первичной кристаллизации  $C$  и  $S$  является  $E_p$ , а соединительной —  $CS$ , поэтому точка  $b$ , представляющая собой пересечение соединительной кривой с продолжением пограничной, соответствует максимуму на последней. Это

\* При этом следует помнить, что продолжение проекции любой моновариантной линии в метастабильную область за точку тройной эвтектики должно находиться на концентрационном треугольнике между проекциями двух других моновариантных линий.

значит, что моновариантная линия  $E_p$  должна понижаться от  $p$  к  $E$ . Правило Ван Рейна помогает анализировать реальные диаграммы состояния, когда направление пограничной линии не очевидно. В заключение приведем общие правила соединения различных структурных элементов в одну тройную диаграмму состояния. Основой этих правил является положение, применимое к двойным, тройным и четверным диаграммам состояния: область диаграммы состояния, представляющая равновесие между  $n$  фазами, может граничить только с областями, где в равновесии находятся  $(n + 1)$ - или  $(n - 1)$ -фазы. Из этого следуют правила построения тройной диаграммы состояния [10]:

1. Однофазные области могут соединяться только в одной точке, являющейся при этом температурным максимумом или минимумом.

2. Однофазные области в остальных точках разделены двухфазными областями, содержащими соответствующие фазы. Поэтому граничные поверхности однофазных областей служат одновременно и границами двухфазных областей.

3. Однофазные области соприкасаются с трехфазными только по линиям, которые в общем случае не являются изотермическими.

4. Однофазные области касаются плоскостей четырехфазной реакции только в одной точке.

5. Двухфазные области соприкасаются одна с другой только по линиям, которые в общем случае не являются изотермическими.

6. Двухфазные области разделяются одно- и трехфазными областями, поверхностями которых они ограничены.

7. Двухфазные области соприкасаются с трехфазными по «линейчатым» граничным поверхностям, образованным граничными конодами.

8. Двухфазные области соединяются с плоскостями четырехфазного превращения вдоль одной изотермической прямой, представляющей собой граничную коноду.

9. Трехфазные области соприкасаются только на изотермах четырехфазной реакции.

10. Трехфазные области в остальных своих точках отделены одна от другой двухфазными областями, содержащими те две фазы, которые являются общими для примыкающих трехфазных областей.

Очевидно, что перечисленные правила должны быть критерием оценки правильности построения изотермических и политермических сечений реальных тройных диаграмм состояния. Следует учесть, что на изотермическом сечении, описывающем равновесные фазы при постоянной температуре системы, любые две коноды пересекаться не могут. До проведения экспериментальных исследований направления конод, соединяющих равновесные составы на поверхности ликвидуса и солидуса, неизвестны. На изотермическом сечении границы между однофазной и двухфазной областями, там, где они соединяются с трехфазной областью (в ее вершине), могут быть продолжены в различные двухфазные или в трехфазную область [10]. Неправильно, когда одну из двух границ продолжают в двухфазную, а другую — в трехфазную область, или, когда одну или

обе границы продолжают в однофазную область, поскольку такое положение термодинамически невозможно.

Приведенные выше основные правила построения тройных диаграмм состояния мы будем неоднократно использовать при анализе реальных диаграмм состояния галлий—мышьяк—примесь, описанных ниже.

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Для проведения процессов кристаллизации в оптимальных условиях прежде всего необходимо оценить гетерофазное равновесие твердое — жидкость, а в ряде случаев при существенных величинах парциальных давлений паров компонентов равновесие жидкость — газ.

Мы уже отмечали, что в тройной конденсированной системе двухфазное равновесие является дивариантным, т. е. ликвидус и солидус на диаграммах состояния описываются поверхностями. Такие поверхности определяются изотермическими или политермическими сечениями. Поэтому термодинамические оценки гетерофазных равновесий в тройных системах заключаются в основном в нахождении уравнений, описывающих изотермы ликвидуса и солидуса или политермические разрезы этих поверхностей.

Практически все подобные оценки для систем Ga—As — примесь связаны с допущением идеального или регулярного поведения растворов.

Рассмотрим вначале необходимую для большинства расчетов функциональную зависимость, связывающую величину коэффициента активности компонента в тройном растворе с концентрациями других компонентов и энергиями взаимодействия компонентов при постоянной температуре.

Поскольку регулярные растворы по определению являются неупорядоченными, то энтропия смешения  $\Delta S_m$  в жидкой фазе равна

$$\Delta S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C). \quad (2-1)$$

Энтальпию смешения можно разложить в ряд

$$\Delta H_m = \alpha_{A-B}x_Ax_B + \alpha_{A-C}x_Ax_C + \alpha_{B-C}x_Bx_C, \quad (2-2)$$

где  $\alpha_{i-j}$  — параметры взаимодействия соответствующих компонентов;

$x$  — мольные доли компонентов в растворе.

Парциальные величины молярной энтропии и энтальпии компонентов (например, A)  $\Delta \bar{S}_{m_A}$  и  $\Delta \bar{H}_{m_A}$  соответственно можно определить из энтропии  $\Delta S_m$  и энтальпии смешения  $\Delta H_m$ :

$$\Delta \bar{S}_{m_A} = \Delta S_m + (1 - x_A) (\partial \Delta S_m / \partial x_A)_{x_B/x_C} = -R \ln x_A; \quad (2-3)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{m_A} &= \Delta H_m + (1 - x_A) (\partial \Delta H_m / \partial x_A)_{x_B/x_C} = \\ &= \alpha_{A-B}x_B^2 + \alpha_{A-C}x_C^2 + (\alpha_{A-B} + \alpha_{A-C} - \alpha_{B-C})x_Bx_C, \end{aligned} \quad (2-4)$$

где

$$(\partial x_B / \partial x_A)_{x_B/x_C} = -x_B / (1 - x_A)$$

и

$$(\partial x_C / \partial x_A)_{x_B/x_C} = -x_C / (1 - x_A).$$

Поскольку парциальная молярная свободная энергия компонента  $A$   $\Delta \bar{G}_{m_A}$  равна

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{m_A} &= \Delta \bar{H}_{m_A} - T \Delta \bar{S}_{m_A} = \alpha_{A-B} x_B^2 + \alpha_{A-C} x_C^2 + \\ &+ (\alpha_{A-B} + \alpha_{A-C} - \alpha_{B-C}) x_B x_C + RT \ln x_A \end{aligned} \quad (2-5)$$

и в то же время

$$\Delta \bar{G}_{m_A} = RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A, \quad (2-6)$$

то из сопоставления уравнений (2-5) и (2-6) следует

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_A &= \alpha_{A-B} x_B^2 + \alpha_{A-C} x_C^2 + \\ &+ (\alpha_{A-B} + \alpha_{A-C} - \alpha_{B-C}) x_B x_C. \end{aligned} \quad (2-7)$$

Аналогично можно написать для компонентов  $B$  и  $C$  [12, 13]:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_B &= \alpha_{A-B} x_A^2 + \alpha_{B-C} x_C^2 + \\ &+ (\alpha_{A-B} + \alpha_{B-C} - \alpha_{A-C}) x_A x_C; \end{aligned} \quad (2-8)$$

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_C &= \alpha_{A-C} x_A^2 + \alpha_{B-C} x_B^2 + \\ &+ (\alpha_{A-C} + \alpha_{B-C} - \alpha_{A-B}) x_A x_B. \end{aligned} \quad (2-9)$$

Таким образом, уравнения (2-7)—(2-9) описывают изменение коэффициентов активности компонентов вдоль изотермы ликвидуса в одной из областей первичной кристаллизации в приближении регулярности растворов. Очевидно, для идеальных растворов  $\alpha = 0$  и  $\gamma = 1$ .

Рассмотрим гетерогенные равновесия в тройных системах, содержащих непрерывный ряд твердых растворов образующихся двойных соединений, и в системах с разрывом растворимости в твердой фазе.

### *Гетерогенное равновесие в тройной системе с непрерывным рядом твердых растворов*

Предположим, что в тройной системе  $A-B-C$  имеются два конгруэнтно плавящиеся соединения  $AB$  и  $BC$ , образующие непрерывный ряд твердых растворов (рис. 20, а). (Ниже будет показано, что этот случай реализуется в системах Ga—As — элемент III группы и Ga—As — элемент V группы.) Правила триангуляции позволяют определить область первичной кристаллизации растворов  $AB-BC$ . В этой области ниже поверхности ликвидуса в равновесии находится жидкий раствор компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  и кристаллы  $AB-BC$ .

Обозначим концентрации и коэффициенты активности компонентов в жидкости через  $x_A, x_B, x_C$  и  $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C$  соответственно, а концентрации и коэффициенты активности компонентов в твердом растворе через  $X_{AB}, X_{BC}$  и  $\gamma_{AB}, \gamma_{BC}$  соответственно.

Химические потенциалы компонентов в жидкой фазе описываются уравнениями типа

$$\mu_A^l(T) = \mu_A^{0l} + RT \ln \gamma_A x_A, \quad (2-10)$$

а в твердой фазе

$$\mu_{AB}^s(T) = \mu_{AB}^{0s}(T) + RT \ln X_{AB} \gamma_{AB}, \quad (2-11)$$

где степени «0», «l» и «s» обозначают чистое вещество, жидкую и твердую фазы соответственно. Уравнения, аналогичные (2-10), можно написать и для компонентов  $B$  и  $C$ , а аналогичные (2-11), для  $BC$ .

Химический потенциал чистого соединения при температуре  $T$  можно представить в виде химических потенциалов составляющих его элементов, находящихся в равновесной жидкой фазе [14]

$$\begin{aligned} \mu_{AB}^{0s}(T) = & \mu_A^{st \cdot l}(T) + \mu_B^{st \cdot l}(T) - \Delta S_{AB}^F(T_{AB}^F - T) - \\ & - \Delta C_p \left[ T_{AB}^F - T - T \ln \frac{T_{AB}^F}{T} \right], \end{aligned} \quad (2-12)$$

где  $\Delta S^F$  — энтропия плавления соединения;

$\Delta C_p$  — разность теплоемкостей твердого соединения и переохлажденной жидкости;

индекс  $st \cdot l$  означает стехиометрический состав жидкости. Величины  $\Delta S^F$  и  $\Delta C_p$  приняты независимыми от температуры.

При равновесии химические потенциалы  $AB$  и  $BC$  в твердом растворе должны быть равны соответственно сумме химических потенциалов  $A$  и  $B$ , а также  $B$  и  $C$  в жидкой фазе:

$$\mu_{AB}^s(T) = \mu_A^l(T) + \mu_B^l(T) \quad (2-13a)$$

и

$$\mu_{BC}^s(T) = \mu_B^l(T) + \mu_C^l(T). \quad (2-13b)$$

Подстановка уравнений (2-10)—(2-12) в (2-13a) и (2-13b) и решение полученных выражений относительно  $X_{AB}$  и  $X_{BC}$  (без учета разности теплоемкостей) приводят к уравнениям [15, 16]:

$$\gamma_{AB} X_{AB} = 4x_A x_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_A^{st \cdot l} \gamma_B^{st \cdot l}} \exp \left[ \Delta S_{AB}^F (T_{AB}^F - T) / RT \right]; \quad (2-14a)$$

$$\gamma_{BC} X_{BC} = 1 - \gamma_{AB} X_{AB} =$$

$$= 4x_B x_C \frac{\gamma_B \gamma_C}{\gamma_B^{st \cdot l} \gamma_C^{st \cdot l}} \exp \left[ \Delta S_{BC}^F (T_{BC}^F - T) / RT \right]. \quad (2-14b)$$



Поскольку уравнения (2-14а) и (2-14б) описывают равновесие между жидкой и твердой фазами, то с их помощью можно рассчитать и поверхность ликвидуса, и поверхность солидуса тройной системы, в которой двойные соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Коэффициенты активности  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  и  $\gamma_C$  в жидкой фазе можно рассчитать приняв раствор регулярным, с помощью уравнений (2-7), (2-8) и (2-9). Твердые растворы также предполагаются регулярными, поэтому для двойной системы  $AB-BC$  справедливы уравнения:

$$RT \ln \gamma_{AB} = \alpha_{AB-BC} (1 - X_{AB})^2 \quad (2-15а)$$

и

$$RT \ln \gamma_{BC} = \alpha_{AB-BC} (1 - X_{BC})^2. \quad (2-15б)$$

С помощью этих уравнений можно определить необходимые для расчета величины  $\gamma_{AB}$  и  $\gamma_{BC}$ , если известна двойная диаграмма состояния  $AB-BC$ .

Тогда, приравняв  $\gamma_{AB} X_{AB}$  в уравнениях (2-14а) и (2-14б), получим уравнение, описывающее изотерму ликвидуса тройной системы. Если в уравнениях (2-14а) и (2-14б) приравнять температуру  $T$ , то можно получить выражение для расчета изоконцентраты поверхности солидуса. Такой расчет можно выполнить только с использованием ЭВМ, поскольку полученные выражения не имеют простой аналитической формы.

Уравнения (2-14а) и (2-14б) можно несколько упростить [17]. Например, для квазибинарного разреза  $AB-BC$  в системе  $A-B-C$  имеем  $x_A + x_C = x_B = 0,5$  и указанные уравнения принимают вид:

$$\begin{aligned} \ln X_{AB} + \alpha_{AB-BC} (1 - X_{AB})^2 / RT = \ln \left( \frac{x_A}{2} \right) + \\ + \alpha_{A-C} \left( 1 - \frac{x_A}{2} \right)^2 / RT + \Delta S_{AB}^{пл} (T_{AB}^{пл} - T) / RT; \end{aligned} \quad (2-16а)$$

$$\begin{aligned} \ln (1 - X_{AB}) + \alpha_{AB-BC} X_{AB}^2 / RT = \ln \left( 1 - \frac{x_A}{2} \right) + \\ + \alpha_{A-C} \left( \frac{x_A}{2} \right)^2 / RT + \Delta S_{BC}^{пл} (T_{BC}^{пл} - T) / RT. \end{aligned} \quad (2-16б)$$

Антипас [18] предложил при расчете тройных диаграмм состояния систем, содержащих непрерывный ряд твердых растворов, по уравнениям (2-14а) и (2-14б) использовать коэффициенты  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  и  $\gamma_C$ , полученные в квадратичных приближениях Даркена.

В основе этих приближений лежит известное правило (например, [19]) о том, что в большинстве случаев логарифм коэффициента активности компонента в растворе можно представить в виде ряда мольной доли. Для двойной системы при  $x_2 \rightarrow 0$  можно написать  $\ln \gamma_1 = \alpha x_2^\lambda$ , где  $\lambda$  — наименьший показатель ряда, описывающего  $\ln \gamma_1$ . Для неэлектролитов  $\lambda \geq 2$ .

Поэтому для двойной системы  $A-B$ :

$$\ln \gamma_A = \alpha_{AB} x_B^2, \quad (2-17)$$

$$\ln (\gamma_B/\gamma_B^0) = \alpha_{AB} (-2x_B + x_B^2), \quad (2-18)$$

где  $A$  — растворитель;

$B$  — растворенное вещество;

$\gamma_B^0$  — коэффициент активности  $B$  в бесконечно разбавленном растворе, причем  $\ln \gamma_B^0 = \alpha_{AB}$ .

Эти уравнения удовлетворяют уравнению Гиббса—Дюгема, а в предельном случае — законам Рауля и Генри. Они были использованы Даркеном [20, 21] для описания поведения ряда двойных металлических растворов, а для тройных систем он предложил следующие уравнения, описывающие коэффициенты активности компонентов в растворе [22]:

$$\ln \gamma_A = \alpha_{AB} x_B^2 + \alpha_{A-C} x_C^2 + (\alpha_{A-B} + \alpha_{A-C} - \alpha_{B-C}) x_B x_C; \quad (2-19)$$

$$\ln (\gamma_B/\gamma_B^0) = -2\alpha_{A-B} x_B + (\alpha_{B-C} - \alpha_{A-B} - \alpha_{A-C}) x_C + \alpha_{A-B} x_B^2 + \alpha_{A-C} x_C^2 + (\alpha_{A-B} + \alpha_{A-C} - \alpha_{B-C}) x_B x_C; \quad (2-20)$$

$$\ln (\gamma_C/\gamma_C^0) = -2\alpha_{A-C} x_C + (\alpha_{B-C} - \alpha_{A-B} - \alpha_{A-C}) x_B + \alpha_{A-B} x_B^2 + \alpha_{A-C} x_C^2 + (\alpha_{A-B} + \alpha_{A-C} - \alpha_{B-C}) x_B x_C, \quad (2-21)$$

где

$A$  — растворитель;

$B$  и  $C$  — растворенные вещества;

$\alpha_{A-B}$ ,  $\alpha_{B-C}$  и  $\alpha_{A-C}$  — параметры межатомного взаимодействия в соответствующих двойных системах;

$\gamma_C^0$  — коэффициент активности компонента  $C$  при бесконечном разбавлении.

Подстановка уравнений (2-19)—(2-21) и (2-15а), (2-15б) в выражения (2-14а) и (2-14б) позволяет рассчитать изотермы ликвидуса и солидуса тройных систем, содержащих непрерывный ряд твердых растворов [18].

Стрингфелло [23] показал, что при независимости величин  $\alpha$  от температуры и с учетом  $x_A + x_B + x_C = 1$  уравнения (2-19)—(2-21) можно привести к уравнениям для регулярных растворов (2-7)—(2-9).

*Поверхность ликвидуса в области  
первичной кристаллизации соединения  
в тройной системе с разрывом  
растворимости в твердой фазе*

Фурукава и Тармонд [24] предложили методику расчета изотерм ликвидуса в области первичной кристаллизации соединения  $AB$  тройной диаграммы состояния системы  $A-B-C$  для случая, когда растворимость  $C$  в твердом  $AB$  пренебрежимо мала. Жидкий тройной раствор вдоль поверхности ликвидуса предполагается регуляр-

ным, поэтому коэффициенты активности компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  вдоль изотерм ликвидуса описываются уравнениями (2-7)—(2-9).

Дополнительное уравнение, связывающее коэффициенты активности компонентов  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  при  $x_C = 0$ , можно получить из рассмотрения двойной системы  $A—B$ . Равновесие твердое — жидкость конгруэнтно плавящегося соединения  $AB$  с пренебрежимо малой областью гомогенности можно представить в виде реакции



константа равновесия которой  $K$  равна

$$K = x_A x_B \gamma_A \gamma_B. \quad (2-23)$$

Коэффициенты активности  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  вдоль линии ликвидуса двойной системы  $A—B$  можно определить с помощью уравнений (1-28) и (1-31). Таким образом из диаграммы состояния системы  $A—B$  можно определить величину  $K$  для выбранной температуры.

Подстановка значений  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  [уравнения (2-7) и (2-8)] в уравнение (2-23) приводит к выражению

$$RT \ln K / x_A x_B = (\alpha_{A-B} x_B + \alpha_{A-C} x_C) (x_B + x_C) + (\alpha_{A-B} x_A + \alpha_{B-C} x_C) (x_A + x_C) - \alpha_{B-C} x_B x_C - \alpha_{A-C} x_A x_C, \quad (2-24)$$

которое описывает изотермы ликвидуса в области первичной кристаллизации  $AB$ .

Для использования уравнения (2-24) необходимо знать величины  $\alpha_{A-B}$ ,  $\alpha_{B-C}$  и  $\alpha_{A-C}$ . Их можно получить, подставив в уравнение (2-24) три значения ликвидуса, полученные экспериментально при одной температуре.

В предыдущем разделе мы отмечали, что на поверхности ликвидуса сложной тройной диаграммы состояния вдоль квазибинарных разрезов должны наблюдаться хребты, если двойные соединения диссоциируют в расплаве, и сингулярные ребра, если диссоциации нет. Очевидно, что описанный метод расчета изотерм ликвидуса [24] не учитывает специфику системы, которая может содержать несколько разрезов, исходящих из фигуративной точки  $AB$ . Поэтому его можно использовать только для частных треугольников, полученных в результате триангуляции сложной диаграммы состояния. Если в результате триангуляции системы  $A—B—C$  квазибинарный разрез  $AB—C$  отделяет частный треугольник  $A—C—AB$ , то изотермы ликвидуса области первичной кристаллизации конгруэнтно плавящегося соединения  $AB$  в этом треугольнике можно рассчитать еще одним путем также в приближении регулярности жидкого раствора [25].

В этом треугольнике составы сплавов можно представить в мольных долях компонентов  $x_{AB}$ ,  $x_A$  и  $x_C$ . Поэтому уравнение (2-7) принимает вид:

$$RT \ln \gamma_{AB} = \alpha_{AB-A} x_A^2 + \alpha_{AB-C} x_C^2 + x_A x_C (\alpha_{AB-A} - \alpha_{A-C} + \alpha_{AB-C}). \quad (2-25)$$

В треугольнике  $A-C-AB$  вдоль изотермы ликвидуса в области первичной кристаллизации  $AB$  жидкий раствор находится в равновесии с твердым  $AB$ , содержащим пренебрежимо малые количества избыточных  $A$  и  $C$ . Поэтому активность  $AB$  в жидком растворе вдоль изотермы должна оставаться постоянной ( $a_{AB}^T = \text{const}$ ) и, следовательно, при постоянной температуре

$$\gamma_{AB} = a_{AB}^T / x_{AB}. \quad (2-26)$$

Поскольку стороны треугольника  $A-C-AB$  представляют собой квазибинарные системы  $A-AB$  и  $C-AB$  и бинарную систему  $A-C$ , то, зная линии ликвидуса на диаграммах состояния этих систем, можно с помощью уравнения (1-42), определить в системах  $A-AB$  и  $C-AB$  величину  $\gamma_{AB}$ , а затем с помощью уравнения (1-31) значения  $\alpha_{AB-A}$  и  $\alpha_{AB-C}$ . Если зависимость величины  $\alpha$  от  $T$  вдоль линий ликвидуса в двойной системе может быть аппроксимирована

$$\alpha = a - bT \quad (2-27)$$

(где константы  $a$  и  $b$  связаны соответственно с парциальными молярными энтальпией и избыточной энтропией межмолекулярного взаимодействия в расплаве), то линия ликвидуса такой двойной системы (хребет по квазибинарному разрезу поверхности ликвидуса сложной тройной системы) описывается уравнением квазирегулярных растворов [26]

$$T = \frac{\Delta H_{AB}^{пл} - a(1 - x_{AB}^l)^2}{\Delta S_{AB}^{пл} - R \ln x_{AB}^l - b(1 - x_{AB}^l)^2}. \quad (2-28)$$

При образовании в двойных системах идеальных растворов  $a = b = 0$ , а регулярных растворов  $a = \text{const}$  и  $b = 0$ .

Температура плавления большинства используемых легирующих примесей элементов намного ниже температуры плавления соединения  $AB$ , поэтому величину  $\alpha_{A-C}$  нельзя найти из двойной системы  $A-C$ . Для определения  $\alpha_{A-C}$  при высоких температурах необходимо подставить в уравнение (2-25): экспериментально определенную температуру ликвидуса  $T$  сплава известного состава ( $x_A$ ,  $x_{AB}$  и  $x_C$ ), величины  $\alpha_{AB-A}$  и  $\alpha_{AB-C}$ , рассчитанные для этой температуры и уравнение (2-26).

Таким образом становятся известными все параметры уравнения (2-25), что позволяет с учетом  $x_A + x_{AB} + x_C = 1$  рассчитать изотермы ликвидуса области первичной кристаллизации  $AB$  в треугольнике  $A-C-AB$ . Знание этих изотерм имеет первостепенное значение для технологии получения соединения  $AB$ , легированного элементом  $C$ , из раствора обогащенного  $A$ .

### *Общее уравнение поверхности ликвидуса тройной системы*

Джордан [27] предложил общее термодинамическое уравнение, описывающее поверхности ликвидуса и связывающее активности и парциальные молярные энтальпии компонентов тройного жидкого

раствора с составом и молярной энтальпией равновесной тройной твердой фазы. В основе вывода этого уравнения лежит гетерогенное равновесие между тройным жидким расплавом и тройной твердой фазой, молярные свободные энергии которых  $G_m^s$  равны

$$G_m^s = X_A^s \mu_A^s + X_B^s \mu_B^s + X_C^s \mu_C^s = x_A^l \mu_A^l + x_B^l \mu_B^l + x_C^l \mu_C^l, \quad (2-29)$$

где  $\mu_i^s$  и  $\mu_i^l$  — химические потенциалы компонента  $i$  ( $i = A, B, C$ ) в твердой и жидкой фазах соответственно;

$X_i^s$  и  $x_i^l$  — атомные доли компонентов  $i$  в этих фазах.

Из основных свойств термодинамических потенциалов следует, что  $\mu_i^s = \mu_i^l$ .

Поскольку дальнейший анализ будет в основном связан с тройной поверхностью ликвидуса областей первичной кристаллизации или практически стехиометрического двойного соединения  $A_m B_n$ , содержащего малое количество примеси  $C$ , или тройных твердых растворов соединений  $A_m B_n$  и  $C_q B_r$ , то удобно заменить  $X_i^s$  следующими выражениями:

$$X_A^s = m - \gamma; \quad X_B^s = n - \delta;$$

$$X_C^s = \gamma + \delta. \quad (2-30)$$

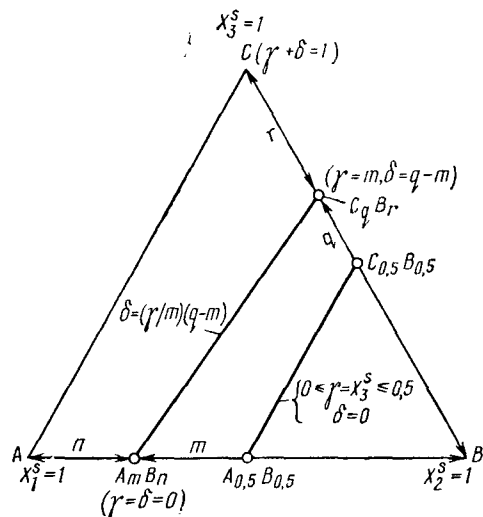


Рис. 22. Координаты для выражения состава твердой фазы по уравнениям (2-30) [27]

Здесь принято, что  $\gamma$  и  $\delta$  обозначают растворимость компонента  $C$  в  $A$ - и  $B$ -подрешетках соединения  $AB$ .

В общем случае независимые параметры  $\gamma$  и  $\delta$  изменяются между  $m - 1 \leq \gamma \leq m$  и  $n - 1 \leq \delta \leq n$ . На рис. 22 в обычных координатах равностороннего треугольника составов показаны различные переменные, введенные Джорданом [27] для описания состава твердой фазы. Если соединения  $A_m B_n$  и  $C_q B_r$  образуют непрерывный ряд твердых растворов, то  $\gamma$  и  $\delta$  — взаимозависимы. Используя свойства равностороннего треугольника, можно показать, что вдоль квазибинарного разреза, соединяющего  $A_m B_n$  и  $C_q B_r$ , величины  $\gamma$  и  $\delta$  связаны выражением

$$\delta = \frac{\gamma}{m} (q - m). \quad (2-31)$$

С учетом уравнения (2-10), связывающего химический потенциал компонента с его активностью, уравнение (2-29) можно представить в виде

$$G_m^s = RT \ln a_A^{m-\gamma} a_B^{n-\delta} a_C^{\gamma+\delta} + (m - \gamma) \mu_A^0 + (n - \delta) \mu_B^0 + (\gamma + \delta) \mu_C^0. \quad (2-32)$$

Уравнение (2-32) описывает  $G_m^s$  тройной твердой фазы, содержащей компоненты  $A$ ,  $B$  и  $C$  в концентрациях  $m - \gamma$ ,  $n - \delta$ ,  $\gamma + \delta$ , соответственно, и находящейся в равновесии с жидкостью состава  $x_A^l$ ,  $x_B^l$  и  $x_C^l$ . Для использования уравнения (2-32) при анализе поверхности ликвидуса обе части его следует разделить на  $RT$ , продифференцировать по  $T$  при постоянном  $P$ , и некоторые производные в полученном дифференциальном уравнении заменить соответствующими термодинамическими функциями. В результате дифференциальное уравнение ликвидуса принимает вид

$$\begin{aligned} & [(m - \gamma) \bar{H}_A^l(\xi^l) + (n - \delta) \bar{H}_B^l(\xi^l) + (\gamma + \delta) \bar{H}_C^l(\xi^l) - H_m^s] \frac{1}{RT^2} = \\ & = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{a_A}{a_A(\xi^l)} \right)^{m-\gamma} \left( \frac{a_B}{a_B(\xi^l)} \right)^{n-\delta} \times \\ & \times \left( \frac{a_C}{a_C(\xi^l)} \right)^{\gamma+\delta} + \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial T} (\mu_C^l - \mu_A^l) + \frac{\partial \delta}{\partial T} (\mu_C^l - \mu_B^l), \end{aligned} \quad (2-33)$$

где  $\xi^l$  — состав жидкой фазы  $x_A^l$ ,  $x_B^l$  и  $x_C^l$ ;

$H_m^s$  — молярная энтальпия твердой фазы.

К сожалению, температурные зависимости  $\delta$  и  $\gamma$  неизвестны и Джордан [27] принял  $d\gamma/dT = d\delta/dT = 0$ . Молярная энтальпия жидкости, состав которой  $\xi^l$  равен составу равновесной твердой фазы  $\xi^s = m - \gamma$ ,  $n - \delta$ ,  $\gamma + \delta$ , может быть представлена в виде

$$(m - \gamma) \bar{H}_A^l(\xi^l) + (n - \delta) \bar{H}_B^l(\xi^l) + (\gamma + \delta) \bar{H}_C^l(\xi^l) = H_m^l. \quad (2-34)$$

Очевидно, что  $H_m^l - H_m^s = \Delta H_{пл}$ , где  $\Delta H_{пл}$  — теплота плавления при температуре  $T$ .

Все это позволяет упростить уравнение (2-33) следующим образом:

$$\frac{\Delta H_{пл}}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{a_A}{a_A(\xi^s)} \right)^{m-\gamma} \left( \frac{a_B}{a_B(\xi^s)} \right)^{n-\delta} \left( \frac{a_C}{a_C(\xi^s)} \right)^{\gamma+\delta}. \quad (2-35)$$

Дифференциальное уравнение (2-35) описывает поверхность ликвидуса в области кристаллизации равновесной твердой фазы состава  $\xi^s$ . Представляет интерес рассмотреть, каким образом это общее уравнение будет видоизменяться для конкретных случаев различных диаграмм состояния.

*Двойные системы.* Если двойное твердое соединение  $A_m B_n$  находится в равновесии с двойным жидким раствором, то в уравнении (2-35)  $a_C = 0$ . В этом случае  $\gamma$  представляет собой степень отклонения соединения  $A_m B_n$  от стехиометрического состава. Для большинства полупроводниковых соединений  $\gamma \ll m$  и  $\delta \ll n$  ( $\gamma + \delta = 0$ ), поэтому уравнение (2-35) можно написать в виде

$$\frac{\Delta H_{пл}(A_m B_n)}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{a_A}{a_A(\xi^s)} \right)^m \left( \frac{a_B}{a_B(\xi^s)} \right)^n. \quad (2-36)$$

В соединениях типа  $A^{III}B^V$  состав твердой фазы  $\xi^s$  представляет собой  $m = 0,5$  и  $n = 0,5$ , поэтому уравнение (2-36) в интегральной

форме выглядит следующим образом (без учета различия теплоемкостей твердой и жидкой фаз):

$$\Delta H_{\text{пл}}^{AB} - T \Delta S_{\text{пл}}^{AB} = \frac{RT}{2} \ln \frac{a_A(0,5)}{a_A} \frac{a_B(0,5)}{a_B}, \quad (2-37)$$

где  $\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$  и  $a_i(0,5)$  — активность компонента  $i$  в гипотетической жидкости, имеющей состав твердого соединения.

Уравнение (2-37) аналогично одному из исходных уравнений, используемых Виландом [14] для термодинамических оценок поведения растворов вдоль линии ликвидуса в двойной системе.

*Поверхность ликвидуса тройной системы с разрывом растворимости в твердом состоянии.* Практически все легирующие донорные и акцепторные примеси характеризуются малой растворимостью в кристаллах соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ , т. е.  $\gamma + \delta < 0,1$ , следовательно,  $\gamma \ll m$  и  $\delta \ll n$ . При условии  $\Delta C_p = 0$  интегральная форма уравнения (2-35) становится аналогичной уравнению (2-37).

Если известна зависимость  $a_i$  от состава при постоянной температуре, уравнение (2-37) позволяет рассчитать изотерму ликвидуса тройной системы с разрывом растворимости в твердом состоянии, т. е. связать  $x_A^l$  и  $x_B^l$  ( $x_C^l$  определяется из  $x_C^l = 1 - x_A^l - x_B^l$ ).

Предположив жидкий тройной раствор регулярным и подставив в уравнение (2-37) коэффициенты активности компонентов вдоль изотерм, описываемые уравнениями (2-7)—(2-9), можно получить уравнение изотермы в следующей удобной для расчета форме:

$$\begin{aligned} 2 [\Delta H_{\text{пл}}^{AB} - T \Delta S_{\text{пл}}^{AB}] + RT \ln 4x_A^l x_B^l = \\ = \alpha_{A-B} [0,5 - x_B^l (1 - x_A^l) - x_A^l (1 - x_B^l)] + \alpha_{A-C} x_C^l \times \\ \times (2x_A^l - 1) + \alpha_{B-C} x_C^l (2x_B^l - 1). \end{aligned} \quad (2-38)$$

На поверхности ликвидуса тройной диаграммы состояния область первичной кристаллизации  $AB$  граничит с областью первичной кристаллизации другого компонента, которым может быть либо практически чистый  $C$  (с пренебрежимо малыми количествами растворенных  $A$  и  $B$ ), либо соединение, например  $C_3B_2$ . Для области первичной кристаллизации компонента  $C$  уравнение (2-35) в интегральной форме записывается следующим образом:

$$\Delta H_{\text{пл}} - T \Delta S_{\text{пл}} = -RT \ln a_C. \quad (2-39)$$

Поверхность ликвидуса области первичной кристаллизации  $C_3B_2$  описывается уравнением, полученным при интегрировании (2-35),

$$\Delta H_{\text{пл}}^{C_3B_2} - T \Delta S_{\text{пл}}^{C_3B_2} = RT \ln \left[ \frac{a_C(0,6)}{a_C} \right]^{0,6} \left[ \frac{a_B(0,4)}{a_B} \right]^{0,4}, \quad (2-40)$$

где  $a_i$  — активность компонента  $i$  в гипотетической жидкой фазе, имеющей состав соединения  $x_C^s = 0,6$ ,  $x_B^s = 0,4$ .

Совместное решение уравнений (2-37) и (2-39) для определения зависимости  $x_A^l$  от  $T$  позволяет рассчитать температурное изменение положения состава жидкости, одновременно насыщенной  $AB$  и  $C$ , т. е. положение эвтектической долины  $L \rightarrow AB + C$  на тройной диаграмме состояния  $A-B-C$ . Границу областей первичной кристаллизации  $AB$  и  $C_3B_2$  — моновариантную эвтектическую долину  $L \rightarrow AB + C_3B_2$  можно определить, совместно решая уравнения (2-37) и (2-40).

*Поверхность ликвидуса в системах, содержащих непрерывный ряд твердых растворов.* Предположим, что в системе  $A-B-C$  соединения  $A_mB_n$  и  $C_qB_r$  образуют непрерывный ряд твердых растворов. Тогда  $H_m^s$  для любого состава твердой фазы может быть выражена с помощью уравнения (2-35), где  $\Delta H_{пл}$  следует заменить на  $H_m^l - H_m^s$  с учетом уравнений (2-31) и (2-34):

$$\begin{aligned} -\frac{H_m^s}{RT^2} = & \frac{m-\gamma}{m} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{a_A}{a_A(\xi^s)} \right)^m \left( \frac{a_B}{a_B(\xi^s)} \right)^m - \right. \\ & \left. - \frac{[m\bar{H}_A^l(\xi^s) + n\bar{H}_B^l(\xi^s)]}{RT^2} \right] + \frac{\gamma}{m} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{a_B}{a_B(\xi^s)} \right)^r \times \right. \\ & \left. \times \left( \frac{a_C}{a_C(\xi^s)} \right)^q - \frac{[r\bar{H}_B^l(\xi^s) + q\bar{H}_C^l(\xi^s)]}{RT^2} \right]. \end{aligned} \quad (2-41)$$

Поскольку  $A_mB_n$  и  $C_qB_r$  образуют непрерывный ряд твердых растворов, то свободную энергию образования твердого раствора  $G_m^s$  можно представить в виде химических потенциалов  $\mu_{A_mB_n}^s$  и  $\mu_{C_qB_r}^s$  как  $G_m^s = f\mu_{A_mB_n}^s + (1-f)\mu_{C_qB_r}^s$ , где  $f = x_A/m = (m-\gamma)/m$ .

Тогда из уравнения (2-41) следует

$$G_m^s = \frac{m-\gamma}{m} \left( \mu_{A_mB_n}^s + RT \ln a_{A_mB_n}^s \right) + \frac{\gamma}{m} \left( \mu_{C_qB_r}^s + RT \ln a_{C_qB_r}^s \right), \quad (2-42)$$

где  $\mu_{A_mB_n}^s$  и  $\mu_{C_qB_r}^s$  — химические потенциалы чистых твердых соединений.

Частное дифференцирование уравнения (2-42) по  $T$  при постоянном  $P$  (в предположении  $d\gamma/dT = 0$ ) приводит к уравнению

$$\begin{aligned} -\frac{H_m^s}{RT^2} = & \frac{(m-\gamma)}{m} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \ln a_{A_mB_n}^s - \frac{H_{A_mB_n}^0}{RT^2} \right] + \\ & + \frac{\gamma}{m} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \ln a_{C_qB_r}^s - \frac{H_{C_qB_r}^0}{RT^2} \right], \end{aligned} \quad (2-43)$$

где  $H_{A_mB_n}^0$  и  $H_{C_qB_r}^0$  — энтальпии чистых твердых соединений.



Уравнения (2-41) и (2-43) должны быть идентичными для всех значений  $\gamma$ , поэтому выражения, стоящие в этих уравнениях в первых и вторых квадратных скобках, равны. Это позволяет написать два дифференциальных уравнения, интегрирование которых [первого с учетом  $\xi^s = (m, n)$  и второго с учетом  $\xi^s = (q, r)$ ] в предположении  $\Delta C_p = 0$  приводит к следующим уравнениям:

$$\Delta H_{\text{пл}}^{A_m B_n} - T \Delta S_{\text{пл}}^{A_m B_n} = RT \ln \left( \frac{a_A(m, n)}{a_A} \right)^m \times \\ \times \left( \frac{a_B(m, n)}{a_B} \right)^n a_{A_m B_n}^s \quad (2-44)$$

и

$$\Delta H_{\text{пл}}^{C_q B_r} - T \Delta S_{\text{пл}}^{C_q B_r} = RT \ln \left( \frac{a_B(q, r)}{a_B} \right)^r \times \left( \frac{a_C(q, r)}{a_C} \right)^q a_{C_q B_r}^s \quad (2-45)$$

Если  $m = n = q = r = 0,5$  и жидкий тройной раствор является регулярным, а твердый раствор  $AB - BC$  — идеальным [ $a_{AB}^s = (1 - 2\gamma)^{0,5}$ ,  $a_{BC}^s = (2\gamma)^{0,5}$ ], то уравнения (2-44) и (2-45) можно [с учетом уравнений (2-7) — (2-9)] преобразить в виде

$$2 [\Delta H_{\text{пл}}^{AB} - T \Delta S_{\text{пл}}^{AB}] - RT \ln(1 - 2\gamma) + RT \ln 4x_A^l x_B^l = \\ = \alpha_{A-B} [0,5 - x_B^l(1 - x_A^l) - x_A^l(1 - x_B^l)] + \alpha_{A-C} x_C^l \times \\ \times (2x_A^l - 1) + \alpha_{BC} x_C^l (2x_B^l - 1) \quad (2-46)$$

и

$$2 [\Delta H_{\text{пл}}^{BC} - T \Delta S_{\text{пл}}^{BC}] - RT \ln 2\gamma + RT \ln 4x_B^l x_C^l = \\ = \alpha_{B-C} [0,5 - x_C^l(1 - x_B^l) - x_B^l(1 - x_C^l)] + \alpha_{AB} x_A^l (2x_B^l - 1) + \\ + \alpha_{AC} x_A^l (2x_C^l - 1). \quad (2-47)$$

При постоянной  $T$  уравнения (2-46) и (2-47) решаются одновременно относительно  $x_A^l$ ,  $x_C^l$  и  $\gamma = X_C^s$  (так как  $\delta = 0$ ), следовательно, при известных значениях  $\alpha_{ij}$  можно рассчитать  $x_A^l$  в зависимости от  $\gamma$ , т. е. изотерму ликвидуса. Уравнения (2-46) и (2-47) аналогичны уравнениям (2-16а) и (2-16б), в которых при идеальности твердых растворов  $\alpha_{AB-BC} = 0$ .

Можно показать, что описанный выше метод расчета изотерм ликвидуса, предложенный Фурукавой и Тармондом [24], является следствием уравнения (2-37). При вычитании из уравнения (2-37) равенства  $0,5 [\mu_A^l(0,5) - \mu_A^0 + \mu_B^l(0,5) - \mu_B^0] = 0,5 \cdot RT \ln a_A(0,5) \times \times a_B(0,5)$  получается выражение

$$1/2 \mu_A^0 + 1/2 \mu_B^0 - G_m^s = - \frac{RT}{2} \ln a_A a_B, \quad (2-48)$$

где использовано соотношение  $\Delta H_{\text{пл}} - T \Delta S_{\text{пл}} = 0,5 [\mu_A^l(0,5) + + \mu_B^l(0,5)] - G_m^s$ . Если  $G_m^s$  не зависит от состава, то  $a_A a_B$  представляет собой температурную зависимость константы гетерогенного равновесия  $K$ .

*Поверхность солидуса в области  
первичной кристаллизации  
соединения АВ*

Если в системе  $A-B-C$ , содержащей соединение  $AB$ , имеется разрыв растворимости в твердом состоянии, то солидус в области первичной кристаллизации  $AB$  представляет собой поверхность, которая ограничивает объем, прилегающий к плоскости  $T-X$  системы  $A-B$ . Эта поверхность определяется политермическими и изотермическими сечениями.

Политермическое сечение поверхности солидуса можно оценить при наличии квазибинарного разреза, проходящего через фигуративную точку  $AB$ . Если, например, таким разрезом является  $AB-C$ , то последнюю систему можно рассматривать как двойную [28—30]. При равновесии химические потенциалы компонента  $C$  в жидком растворе  $\mu_C^l$  и в твердом  $AB$   $\mu_C^s$  равны

$$\mu_{C_0}^l + RT \ln x_C^l \gamma_C^l = \mu_{C_0}^s + RT \ln X_C^s \gamma_C^s. \quad (2-49)$$

Свободная энергия растворения  $\Delta \bar{G}_C^s$  компонента  $C$  в кристалле  $AB$  равна

$$\Delta \bar{G}_C^s = \mu_C^s - \mu_{C_0}^s = \Delta \bar{H}_C^s - T \Delta \bar{S}_C^s, \quad (2-50)$$

где  $\Delta \bar{H}_C^s$  и  $\Delta \bar{S}_C^s$  — изменения парциальной теплоты и энтропии компонента  $C$  при растворении.

Малая концентрация компонента  $C$  в кристалле позволяет считать раствор неупорядоченным, для которого

$$\Delta \bar{S}_C^s = -R \ln X_C^s \quad (2-51)$$

и

$$\Delta \bar{H}_C^s = \text{const}. \quad (2-52)$$

Подстановка (2-50) в уравнение

$$\mu_C^s - \mu_{C_0}^s = RT \ln X_C^s \gamma_C^s \quad (2-53)$$

с учетом (2-51) приводит к выражению

$$\Delta \bar{H}_C^s = RT \ln \gamma_C^s. \quad (2-54)$$

В уравнении (2-49)  $\mu_{C_0}^l - \mu_{C_0}^s = \Delta G_C^{\text{пл}}$  — свободная энергия плавления  $C$ , равная

$$\Delta G_C^{\text{пл}} = \Delta H_C^{\text{пл}} - T \Delta S_C^{\text{пл}}. \quad (2-55)$$

Подставив (2-54) и (2-55) в (2-49), получаем уравнение

$$\ln X_C^s = \ln x_C^l + \frac{\Delta H_C^{\text{пл}} - \Delta \bar{H}_C^s}{RT} - \frac{\Delta S_C^{\text{пл}}}{R} + \ln \gamma_C^l, \quad (2-56)$$

описывающее растворимость компонента  $C$  в твердом  $AB$  в зависимости от температуры и состава расплава вдоль квазибинарного разреза  $AB-C$ .

Необходимая для расчета по уравнению (2-56) величина  $x_C^I$  определяется из политермического сечения  $AB-C$  поверхности ликвидуса. Для квазибинарного разреза  $AB-C$ , зная линию ликвидуса, можно с помощью уравнения (1-42) найти  $\gamma_{AB}$  вдоль этой линии. Затем с помощью графического интегрирования уравнения Гиббса—Дюгема (для систем с малой областью первичной кристаллизации компонента  $C$ )

$$RT \ln x_C^I \gamma_C^I = - \int_{x_C^I=1}^{x_C^I=x_C^I} \frac{x_{AB}^I}{x_C^I} d(RT \ln x_{AB}^I \gamma_{AB}^I) \quad (2-57)$$

можно определить величину  $\gamma_C^I$ . При этом предположим, что  $\gamma_C^I$  не зависит от температуры. Последнее справедливо только для идеальных и регулярных растворов.

Значение  $\Delta \bar{H}_C^s$  можно рассчитать, подставив в уравнение (2-56) экспериментально определенный равновесный коэффициент распределения примеси  $C$  ( $K_C = X_C^s/x_C^I$ ) при  $T \rightarrow T_{AB}^{пл}$ .

Существенный недостаток уравнения (2-56) состоит в том, что оно не учитывает упомянутую нами выше специфику полупроводниковых кристаллов: многие свойства последних (в том числе и растворимость примесей) определяются уровнем химического потенциала носителей тока, который зависит от их концентрации и температуры. Если примесь  $C$  — электрически активна в кристалле  $AB$  (донор или акцептор) и ее концентрация  $X_C^s(T)$  превышает концентрацию собственных носителей тока  $n_i(T)$ , то уровень Ферми в кристалле смещается (к зоне проводимости или валентной зоне). Это затруднит дальнейший процесс растворения компонента  $C$ , что в терминах квазихимической трактовки поведения растворов означает увеличение  $\Delta \bar{H}_C^s$ . Таким образом уравнение (2-56) можно считать справедливым для условия  $n_i(T) > X_C^s(T)$ , которое соблюдается для малорастворимых и амфотерных примесей.

Уравнение изотермы солидуса рассмотрим на примере акцепторной примеси  $C$  в кристалле  $AB$  [31], процесс перехода которой из жидкой в твердую фазу можно представить в виде реакции



где  $C_l$  — атом  $C$  в жидкой фазе;

$V_A$  — вакансия в подрешетке  $A$  кристалла  $AB$ ;

$C_A^-$  — акцепторный ион  $C$  в узле  $A$ ;

$e^+$  — дырка.

Концентрация вакансий  $V_A$  пропорциональна активности  $B$  в жидкой фазе  $x_{B_l} \gamma_{B_l}$ , поэтому константа равновесия реакции (2-58) равна

$$K' = \frac{\gamma_{C_A}^- X_{C_A}^- \gamma_p^p}{\gamma_{C_l} x_{C_l} x_{B_l} \gamma_{B_l}}, \quad (2-59)$$

где  $\gamma_p$  — коэффициент активности дырок в кристалле;  
 $p$  — концентрация дырок,  $\text{см}^{-3}$ ;  
 $\gamma_{C_A}^-$  и  $X_{C_A}^-$  — коэффициент активности и концентрация  $C_A^-$  в кристалле;  
 $\gamma_{C_l}$  и  $\gamma_{B_l}$  — коэффициенты активности компонентов  $C$  и  $B$  в жидкой фазе.

Поскольку концентрация  $C_A^-$  мала, можно допустить справедливость закона Генри, т. е.  $\gamma_{C_A}^- = \text{const}$ . Поэтому (2-59) можно представить в виде

$$K = \frac{X_{C_A}^- \gamma_p^p}{\gamma_{C_l} x_{C_l} x_{B_l} \gamma_{B_l}}. \quad (2-60)$$

Условие электронейтральности кристалла записывается следующим образом:

$$X_{C_A}^- + n = p. \quad (2-61)$$

При постоянной температуре произведение активностей электронов и дырок в полупроводнике является величиной постоянной и равно

$$\gamma_p p n = n_i^2. \quad (2-62)$$

Коэффициент активности электронов приняли равным единице, так как  $n \ll p$ .

Подстановкой выражений (2-61) и (2-62) в (2-60) получаем уравнение

$$X_{C_A}^- = \left\{ \frac{K \gamma_{C_l} x_{C_l} \gamma_{B_l} x_{B_l}}{\gamma_p [1 + (n_i^2 / K \gamma_{C_l} x_{C_l} \gamma_{B_l} x_{B_l})]} \right\}^{1/2}, \quad (2-63)$$

описывающие изотерму солидуса акцепторной примеси  $C$  в кристалле  $AB$ .

### *Равновесие между жидкой и газовой фазами*

Равновесные парциальные давления паров компонентов над тройным жидким раствором можно определить, зная положение изотерм ликвидуса и коэффициенты активности компонентов в жидкой

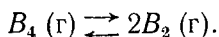
фазе. Наибольший интерес для практики выращивания соединений  $A^{III}B^V$  представляют парциальные давления компонента  $B$  и примеси  $C$  при летучести последней.

Предполагая жидкий раствор вдоль изотермы ликвидуса регулярным, для каждой температуры  $T$  можно рассчитать:

$$\left. \begin{aligned} P_C &= P_C^0 x_C^l \gamma_C^l; \\ P_{B_4} &= P_{B_4}^0 (x_{B_4}^l \gamma_{B_4}^l)^4; \\ P_{B_2} &= (K P_{B_4})^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (2-64)$$

где  $P_C^0$  и  $P_{B_4}^0$  — давление паров над чистыми жидкими компонентами  $C$  и  $B$ ;

$K$  — константа равновесия реакции диссоциации



Парциальные давления паров компонента  $A$  для разлагающихся соединений  $A^{III}B^V$  при высоких температурах обычно на несколько порядков меньше, чем давление пара компонента  $B$  (см. рис. 7), и при выращивании монокристаллов из жидкой фазы летучестью компонента  $A$  можно пренебречь.

Термодинамические уравнения, приведенные в этом разделе, мы будем постоянно использовать при обсуждении экспериментальных данных, полученных в результате исследования диаграмм состояния тройных систем галлий—мышьяк—примесь.

#### Список литературы

1. Петров Д. А. Тройные системы. М., Изд-во АН СССР, 1953, 323 с. с ил.
2. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-е. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940. 410 с. с ил.
3. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд-во АН СССР. 1947. 643 с. с ил.
4. Захаров М. В., Румянцев М. В., Туркин В. Д. Диаграммы состояния двойных и тройных металлических систем. М., Metallurgizdat, 1940. 287 с. с ил.
5. Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М., «Наука», 1967. 371 с. с ил.
6. Пелевин О. В. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 1, с. 57—61 с ил.
7. Вигдорович В. Н., Пелевин О. В., Уфимцева Э. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1973, т. IX, в. 4, с. 803—808 с ил.
8. Пелевин О. В., Гимельфарб Ф. А., Мильвидский М. Г. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 10 с. 1744—1750 с ил.
9. Полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$ . Пер. с англ. М., «Металлургия», 1967. 727 с. с ил.
10. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1960. 371 с. с ил.
11. Юм-Розери В., Христиан Дж., Пирсон В. Диаграммы равновесия металлических систем. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1956. 308 с. с ил.

12. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. L., Longmans, 1965.
13. Meijering J. L. — «Philips. Res. Repts.», 1950, v. 5, p. 333.
14. Viland V. I., — «Acta Met.», 1963, v. 11, p. 137.
15. Ilegems M., Pearson G. L. — В кн.: Gallium Arsenide. Proc. Second Intern. Symp. on GaAs, Pedersen C. I., ed., L., Inst. Phys. and Chem. Soc., 1969, p. 3.
16. Stringfellow G. B., Greene P. E. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, v. 30, p. 1779.
17. Кажиyама К. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, p. 561.
18. Antypas G. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 700.
19. Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions, Intersci. Publ., Amst., 1957.
20. Darken L. S., «Trans. Met. Soc. AIME», 1967, v. 239, p. 80.
21. Turkdogan E. T., Darken L. S. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1968, v. 242, p. 1997.
22. Darken L. S. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1967, v. 239, p. 90.
23. Stringfellow G. B. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 1019.
24. Furukawa Y., Thurmond C. D. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1965, v. 26, p. 1535.
25. Пелевин О. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1974, т. X, вып. 11, с. с ил.
26. Thurmond C. D., Kowalchik M. — «Bell. Syst. Technol. J.», 1960, XXXIX, p. 169.
27. Jordan A. S. — «Metallurg. Trans.», 1971, v. 2, p. 1959.
28. Thurmond C. D., Struthers J. D. — «J. Phys. Chem.», 1953, v. 57, p. 831.
29. Lehovec K., Slobodskoy A. — «J. Electrochem. Soc.», 1964. v. 111, p. 65.
30. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г., Жердев Б. П. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 3, с. 446—450 с ил.
31. Panish M. B., Casey H. C. (Jr.), — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, v. 28, p. 1673.

В настоящей главе мы рассмотрим имеющиеся в литературе сведения о конкретных диаграммах состояния систем Ga—As—примесь. При этом будут обсуждены особенности триангуляции этих диаграмм состояния с учетом характера соответствующих диаграмм состояния двойных систем. В том случае, когда последние являются достаточно сложными и содержат несколько инконгруэнтно плавящихся соединений (например, Ga—Cu, Ga—Ag, Ga—Fe и т. д.), триангуляция не является исчерпывающей, а относится только к наиболее важной для практики области первичной кристаллизации  $\alpha$ -GaAs.

### 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ Ga—As — ЭЛЕМЕНТ I ГРУППЫ

#### *Система Ga—As—Cu*

В системе Ga—Cu [1] образуются, по крайней мере, четыре перитектически плавящиеся промежуточные фазы с широкими областями гомогенности. Вблизи чистого Ga при температуре 29,6° С имеется эвтектическая точка.

Система Cu—As [2] исследована недостаточно. Отсутствуют какие-либо сведения о сплавах, содержащих более 45% (ат.) As. Обнаружена широкая область твердых растворов мышьяка в меди, которые образуют с соединением  $Cu_3As$  эвтектику, содержащую 81,5% (ат.) Cu и плавящуюся при температуре 685° С. Соединение  $Cu_3As$  плавится конгруэнтно при температуре 834° С и имеет область гомогенности от 25,65 до 27,35% (ат.) As [3]. В твердой фазе при 380° С образуется соединение приблизительного состава  $Cu_8As$ . Известны также инконгруэнтно плавящееся соединение  $Cu_5As_2$  и эвтектика, содержащая 54% (ат.) Cu, с температурой плавления 600° С.

Таким образом в тройной системе Ga—As—Cu образуется несколько двойных соединений. Н. А. Горюнова [4] указала на возможность образования в системах  $A^{III}-B^V-C^I$  тройных соединений типа  $A^{III}B^VC^I$ . Известны, например, тройные соединения  $Li_3GaAs_2$ ,  $Li_3InAs_2$  и т. д., имеющие ионный тип химической связи [5]. Однако исследования Н. П. Лужной с сотрудниками [6] показали, что в случае элементов Cu, Ag и Au такие соединения в тройных системах на основе  $A^{III}B^V$  не образуются. В частности, при изучении политермического разреза GaAs—Cu<sub>3</sub>As системы Ga—As—Cu тройное соединение не было обнаружено [7].

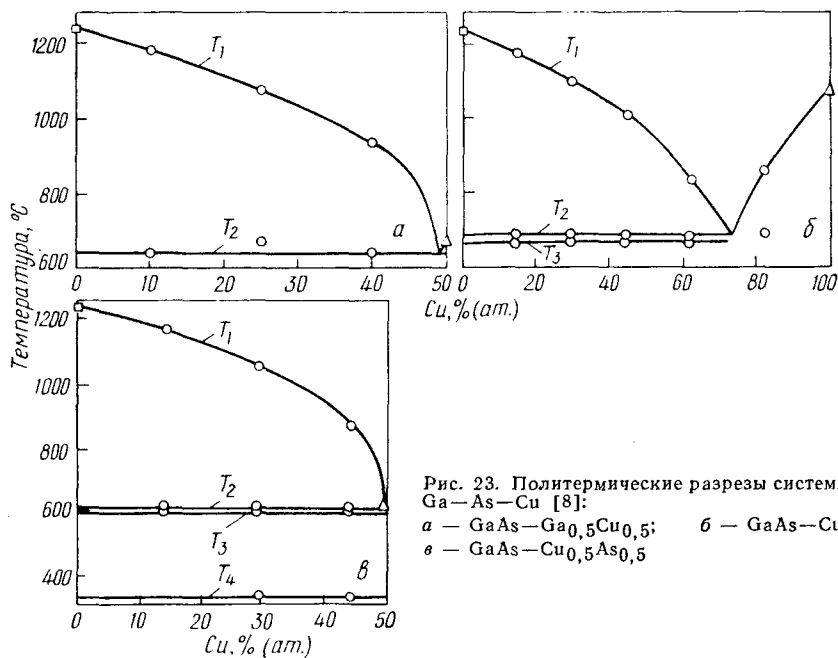


Рис. 23. Политермические разрезы системы Ga—As—Cu [8]:  
*a* — GaAs—Ga<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>;    *б* — GaAs—Cu;  
*в* — GaAs—Cu<sub>0,5</sub>As<sub>0,5</sub>

Для практики прежде всего необходима информация об области первичной кристаллизации GaAs и о поверхности ликвидуса в этой области. На рис. 23, *a—в* приведены политермические разрезы диаграммы состояния Ga—As—Cu, построенные с помощью дифференциального термического анализа [8]. Видно, что область первичной кристаллизации GaAs занимает большую часть поверхности ликвидуса. Некоторая часть поверхности ликвидуса, прилегающая к углу Cu, представляет собой область первичной кристаллизации сплавов на основе Cu и на разрезе GaAs—Cu (рис. 23, *б*) граница между этими областями соответствует 73% (ат.) Cu. В сплавах области первичной кристаллизации GaAs разреза GaAs—Cu рентгенофазовым анализом обнаружено присутствие трех фаз: GaAs, Cu<sub>3</sub>As и Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> [8]. В связи с этим следует отметить, что четырехфазный процесс кристаллизации этих компонентов не может быть эвтектическим (как указано в [8]), так как инвариантная точка лежит вне частного треугольника GaAs—Cu<sub>3</sub>As—Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>. С учетом диаграммы



состояния двойной системы Ga—Cu можно, по-видимому, предположить, что тепловые эффекты на политермическом разрезе GaAs—Ga<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub> (рис. 23, а) соответствуют: температуре ликвидуса первичной кристаллизации GaAs, моновариантной кристаллизации  $L \rightarrow \text{GaAs} + \text{Cu}_9\text{Ga}_4$  (при 640° С) и инвариантному превращению  $L + \text{Cu}_9\text{Ga}_4 \rightarrow \text{CuGa}_2 + \text{GaAs}$ . Рентгенограммы порошков образцов, состав которых соответствовал разрезу GaAs—Ga<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>, показали присутствие этих трех твердых фаз.

На основании политермических разрезов была построена диаграмма состояния тройной системы Ga—As—Cu [8], в которой с наибольшей степенью надежности определена область первичной кристаллизации GaAs (рис. 24). Остальные элементы диаграммы следует рассматривать как ориентировочные.

С помощью уравнения (2-24) в приближении регулярности тройного жидкого раствора были рассчитаны [8] изотермы ликвидуса области первичной кристаллизации GaAs при 800, 900, 1000 и 1100° С, представленные на рис. 24. При расчете изотерм участков, обогащенных галлием, учитывали экспериментальные точки ликвидуса на разрезе GaAs—Ga<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>, а при расчете участков, обогащенных мышьяком, использовали точки на разрезе GaAs—Cu<sub>0,5</sub>As<sub>0,5</sub>.

Изотерма при 1200° С проведена путем интерполяции экспериментальных значений. Экспериментальные данные по изотерме ликвидуса при 900° С [9] удовлетворительно согласуются с результатами расчета. Изотермы ликвидуса в области первичной кристаллизации сплавов на основе меди проведены путем интерполяции.

*Поверхность солидуса в области первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Cu.* Триангуляция системы Ga—As—Cu приводит, в частности, к простому треугольнику GaAs—Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>—Cu<sub>3</sub>As, поэтому элементарная медь не может ни при каких температурах сосуществовать с GaAs и, строго говоря, можно рассматривать только растворимость Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> и Cu<sub>3</sub>As в твердом GaAs. В результате оптического исследования кристаллов GaAs, легированных медью, при температуре 4,2 К обнаружено [10—13], что в арсениде галлия медь образует примесные центры разного типа, отличающиеся коэффициентами диффузии, растворимостью, колебательными свойствами и вносящие различные уровни в ширину запрещенной зоны. Обнаруженные центры оказались анизотропными [11]. Это приводит к некоторым осложнениям при исследовании твердых растворов на основе GaAs в этой системе.

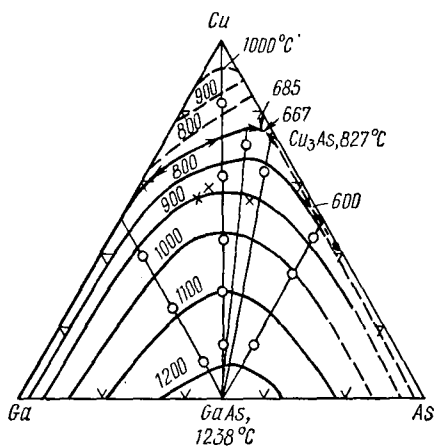


Рис. 24. Диаграмма состояния конденсированной системы Ga—As—Cu:

× — экспериментальные значения изотермы при 900° С [9]; ○ — составы исследованных сплавов [8]

Для простоты предположим (как это фактически делают все исследователи поведения Cu в GaAs [14]), что коноды сплавов, состав которых соответствует разрезу GaAs—Cu, в области первичной кристаллизации GaAs лежат в плоскости этого разреза. Тогда на основании результатов экспериментов, проведенных с использованием радиоактивного индикатора  $\text{Cu}^{64}$  [15, 16], можно построить политермический разрез GaAs—Cu поверхности солидуса, показанный на рис. 25. На этом же рисунке приведены температуры различных фазовых превращений на данном разрезе. Видно, что медь (а точнее, указанные выше соединения меди) имеет резко выраженный ретроградный характер растворимости в твердом GaAs.

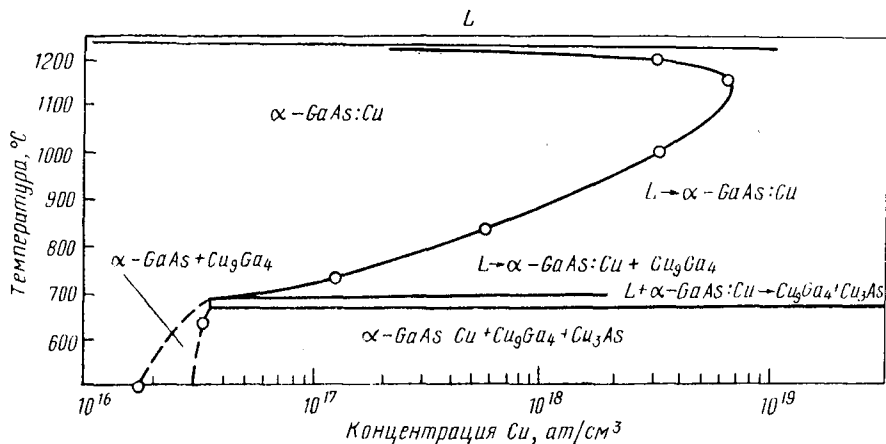


Рис. 25. Часть политермического разреза GaAs—Cu, построенного с учетом данных [15, 16]

Однако при температурах ниже  $700^\circ\text{C}$  экспоненциальная прямая температурной зависимости общей концентрации меди в GaAs переходит в плавную кривую, описывающую практически постоянное содержание меди в кристалле. Этот эффект является, по-видимому, прямым следствием диаграммы состояния. Ниже  $685^\circ\text{C}$  из расплава кристаллизуются две фазы— $\alpha\text{-GaAs}:\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_3\text{Ga}_4$ . Поэтому в кристалле  $\alpha\text{-GaAs}:\text{Cu}$ , закаленном от высокой температуры и содержащем неравновесную, высокую концентрацию меди, в процессе отжига при температурах ниже  $685^\circ\text{C}$  должна выделяться фаза  $\text{Cu}_3\text{Ga}_4$ . Это позволяет предположить, что концентрация меди в GaAs при температурах ниже  $685^\circ\text{C}$  мало зависит от температуры, так как в первом приближении химический потенциал меди во внешней фазе  $\text{Cu}_3\text{Ga}_4$  линейно зависит от температуры. При температурах ниже  $665^\circ\text{C}$  в кристалле должна выделяться фаза  $\text{Cu}_3\text{As}$ . В монокристаллах GaAs выделение может происходить путем образования каких-либо метастабильных фаз или ассоциатов с дефектами структуры. Так, в работах [17—20] обнаружен эффект удваивания, заключающийся в том, что в кристалле GaAs, закаленном после высокотемпературной диффузии меди и содержащем медь в концентрации  $X_{\text{Cu}}$ , при температуре  $375\text{—}500^\circ\text{C}$  в процессе диффузии растворяется еще  $X_{\text{Cu}}$ , причем коэффициент диффузии меди в послед-

нем процессе существенно меньше коэффициента диффузии меди по междоузлиям и составляет  $1 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Малая скорость охлаждения после высокотемпературной диффузии исключает эффект удваивания. Последний может быть связан со следующими обстоятельствами. При медленном охлаждении кристалла GaAs от высокой температуры образуются выделения второй фазы, раствор  $\alpha$ -GaAs : Cu остается насыщенным и дополнительного растворения меди при 500°С не происходит. При закалке образца образуется метастабильная фаза, которая освобождает узлы решетки GaAs и остается устойчивой при низких температурах, благодаря чему новые атомы меди из внешней фазы заполняют эти узлы в процессе диффузии при 375—

500°С. (Однако вопросы, связанные с природой метастабильных образований в кристалле и кинетикой их возникновения, выходят за рамки учения о диаграммах состояния, поскольку последнее рассматривает только равновесные процессы).

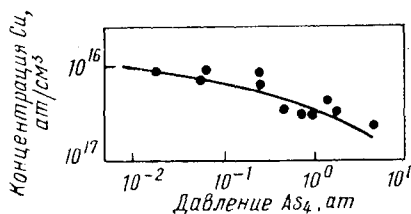


Рис. 26. Зависимость концентрации электрически активной меди в твердом GaAs от давления пара мышьяка при 900°С [9]

Фурукава и Тармонд [9] исследовали часть изотермы солидуса в системе Ga—As—Cu при 900°С в области, обогащенной мышьяком. Так как приближение регулярных жидких раство-

ров оправдалось при расчете изотермы ликвидуса при 900°С, то в работе [9] это приближение использовали для расчета по уравнению (2-7) коэффициента активности мышьяка и затем для определения по уравнению (2-64) с учетом (1-43) парциального давления пара мышьяка вдоль этой изотермы ликвидуса. Очевидно, что над твердой фазой вдоль изотермы солидуса должны быть те же равновесные значения давлений пара мышьяка, предельными величинами которых являются 10<sup>-5</sup> ат (в системе Ga—GaAs) и 30 ат (в системе GaAs—As). На рис. 26 приведена зависимость концентрации меди в твердом GaAs от давления пара As над системой при 900°С, т. е. часть изотермы солидуса. Наименьшее значение давления пара мышьяка соответствует твердой фазе, кристаллизующейся из расплава, состав которого лежит на разрезе GaAs—Cu. Видно, что по мере уменьшения концентрации меди в жидком растворе вдоль изотермы ликвидуса уменьшается ее концентрация и в твердых растворах вдоль изотермы солидуса. Исследование линий связанных экситонов в спектре фотолюминесценции кристаллов GaAs, легированных медью и термообработанных при температуре 800°С при различных равновесных давлениях пара мышьяка (от 0,01 до 1 ат), показало, что вдоль изотермы солидуса при этой температуре соотношение концентраций меди в различных состояниях изменяется [13]. Это, по-видимому, можно рассматривать как косвенное подтверждение растворимости меди в GaAs в виде соединений, причем вдоль изотермы солидуса в треугольнике Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>—Cu<sub>3</sub>As—GaAs соотношение концентраций растворенных соединений изменяется.

В рамках общепринятых представлений считается, что медь

в твердом GaAs образует раствор и внедрения, и замещения, причем отношение концентраций внедренных атомов меди к замещающим всегда меньше единицы. Поскольку первые представляют собой донорные центры, а последние — акцепторные, то величина этого отношения зависит от положения уровня Ферми в кристалле [16].

### Система Ga—As—Ag

На диаграмме состояния Ga—Ag [1] имеются четыре фазы, образующиеся по перитектическим реакциям или в процессе переходов в твердом состоянии. Перитектические превращения соответствуют 611 и 326° С. Единственная в системе эвтектика содержит приблизительно 97% (ат.) Ga и плавится при температуре 29,7° С.

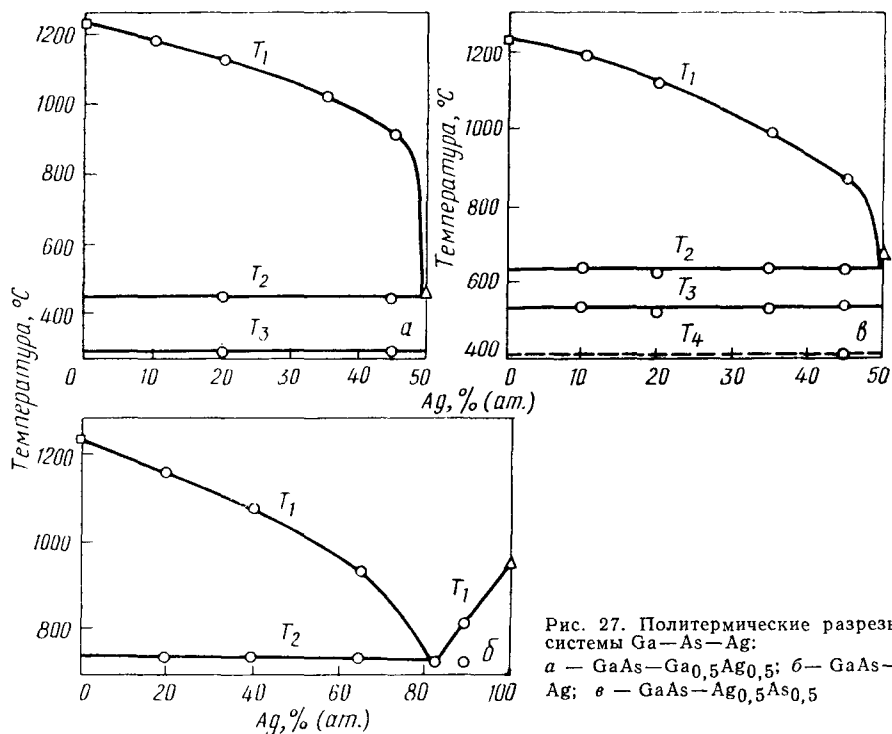


Рис. 27. Политермические разрезы системы Ga—As—Ag: а — GaAs—Ga<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub>; б — GaAs—Ag; в — GaAs—Ag<sub>0,5</sub>As<sub>0,5</sub>

В системе Ag—As образуется эвтектика, содержащая 25,3% (ат.) As и плавящаяся при температуре 540° С [1, 2]. В области диаграммы состояния, обогащенной Ag, имеется перитектическое превращение при 582° С и несколько превращений в твердой фазе [21].

Исследование фаз, образующихся при охлаждении сплава состава Ag : Ga : As = 3 : 1 : 2 (ат.), показало отсутствие тройного соединения Ag<sub>3</sub>GaAs<sub>2</sub> [22]. Тройную диаграмму состояния этой системы исследовал Паниш [8]. С помощью дифференциального термического анализа и метода электронного зонда он построил политермические разрезы GaAs—Ga<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub>, GaAs—Ag и GaAs—

$\text{Ag}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ , приведенные на рис. 27, а, б и в соответственно. На рис. 27, б представлены также данные [26], полученные с помощью метода взвешивания нерастворившегося твердого GaAs.

На разрезе GaAs— $\text{Ga}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$  (рис. 27, а) различным температурам соответствуют следующие фазовые превращения:  $T_1$  — область первичной кристаллизации GaAs на ликвидусе;  $T_2$  — начало моновариантной кристаллизации GaAs и сплава на основе Ag и Ga;  $T_3$  — инвариантное перитектическое превращение. Поскольку точка, соответствующая последнему превращению, является точкой двойного подъема, то ниже температуры  $T_3$  должна происходить одновременная кристаллизация GaAs и сплава Ga—Ag, образовавшегося по

перитектической реакции, и инвариантное четырехфазное превращение, соответствующее поверхности солидуса. Последний эффект должен происходить при температуре, близкой к температуре плавления галлия, и автором [8] не исследовался.

Исходя из того что температура второго теплового эффекта на разрезе GaAs—Ag (рис. 27, б) в области первичной кристаллизации твердого раствора на основе серебра несколько меньше, чем в области первичной кристаллизации GaAs, Паниш сделал вывод о неквазибинарности этого разреза. Однако

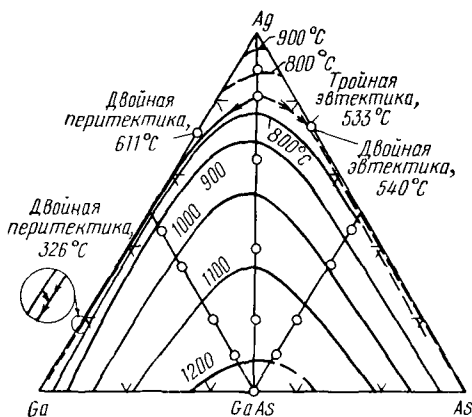


Рис. 28. Диаграмма состояния конденсированной системы Ga—As—Ag [8]:

○ — составы исследованных сплавов

рентгеновские и металлографические исследования [23], а также локальный рентгеноспектральный анализ [8] показали присутствие только двух фаз (твердых растворов на основе GaAs и Ag) в сплавах на разрезе GaAs—Ag. Протяженность области первичной кристаллизации GaAs на этом разрезе составляет 0—82% (ат.) Ag.

На политермическом разрезе GaAs— $\text{Ag}_{0,5}\text{As}_{0,5}$  (рис. 27, в) температура  $T_1$  соответствует первичной кристаллизации GaAs. При температуре  $T_2$  начинается эвтектическая кристаллизация  $L \rightarrow \text{GaAs} + \text{As}$ , которая заканчивается при температуре  $T_3$  в точке четырехфазного эвтектического превращения. Тепловой эффект при температуре  $T_4$  (420° С) Паниш [8] связывает с фазовыми переходами в твердом состоянии.

Исследованные политермические разрезы позволили построить некоторые элементы диаграммы состояния тройной системы Ga—As—Ag, приведенной на рис. 28 [8]. Видно, что область первичной кристаллизации GaAs занимает большую часть поверхности ликвидуса. По уравнению (2-24) были рассчитаны изотермы ликвидуса при температурах 800, 900, 1000, 1100 и 1200° С. Изотермы ликвидуса в области первичной кристаллизации серебра при 800 и 900° С проведены путем интерполяции экспериментальных данных.

## Система Ga—As—Au

В двойной системе Ga—Au [24] в области, обогащенной золотом, происходит несколько перитектических превращений с образованием твердых растворов на основе золота. Температура ликвидуса в этой области резко падает и достигает эвтектической температуры  $346,7^\circ\text{C}$  при содержании в жидкости около 70% (ат.) Au. Другие эвтектики соответствуют следующим значениям температур и составов:

$339,4^\circ\text{C}$  — 65% (ат.) Au;  
 $448,6^\circ\text{C}$  — 45% (ат.) Au и  
 $30^\circ\text{C}$  — ~100% (ат.) Ga. Компоненты образуют два конгруэнтно плавящихся соединений — AuGa ( $461,3^\circ\text{C}$ ) и AuGa<sub>2</sub> ( $491,3^\circ\text{C}$ ).

Система Au—As [8] является эвтектической. Температура плавления эвтектики  $632 \pm 3^\circ\text{C}$ . Состав эвтектики — 51% (ат.) As.

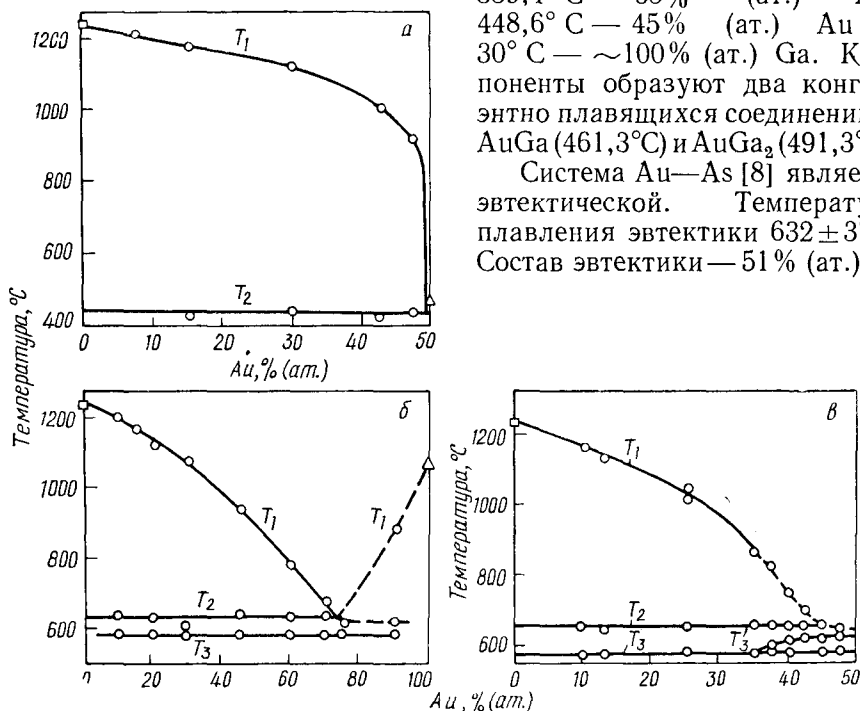


Рис. 29. Политермические разрезы системы Ga—As—Au [8]:

а — GaAs—AuGa; б — GaAs—Au; в — GaAs—Au<sub>0,5</sub>As<sub>0,5</sub>

Таким образом, триангуляцию диаграммы состояния системы Ga—As—Au должны определять по крайней мере три секущих разреза, проходящие через двойные соединения GaAs, AuGa<sub>2</sub> и AuGa. Кроме того, в системе возможны различные перитектические реакции.

На рис. 29, а, б и в приведены политермические разрезы GaAs—AuGa, GaAs—Au и GaAs—Au<sub>0,5</sub>As<sub>0,5</sub> соответственно тройной диаграммы состояния Ga—As—Au [8].

Разрез GaAs—GaAu (рис. 29, а) является квазибинарным эвтектическим. Все твердые сплавы этого разреза содержали две фазы — GaAs и GaAu. Эвтектика плавится при температуре  $440^\circ\text{C}$ .

Политермический разрез GaAs—AuGa<sub>2</sub> также представляет собой эвтектическую квазибинарную диаграмму состояния, причем температура плавления эвтектической смеси ( $492^\circ\text{C}$ ) практически не отличается от температуры плавления AuGa<sub>2</sub>.

С учетом общих положений физико-химического анализа можно полагать, что разрез GaAs—Au (рис. 29, б) должен определять триангуляцию системы GaAs—Au по крайней мере ниже поверхности солидуса. Однако исследование этого разреза показало, что твердые сплавы содержат две фазы (GaAs и твердый раствор  $\alpha$ -Au), если в исходном составе сплава концентрация Au не превышает 50% (ат.), или три фазы (GaAs,  $\alpha$ -Au и мышьяк) при большей концентрации золота в исходном сплаве. При этом твердый раствор на основе золота содержит от 25 до 3% (ат.) Ga. Объяснить такое поведение сплавов на разрезе GaAs—Au можно, по-видимому, следующим образом.

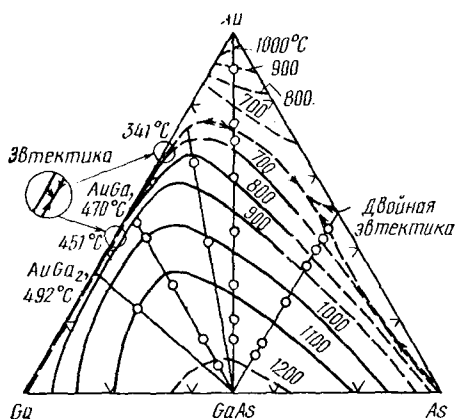


Рис. 30. Диаграмма состояния конденсированной системы Ga—As—Au [8].  
О — составы исследованных сплавов

успевает достигнуть равновесия и в сплавах обнаруживаются три фазы.

Такое объяснение согласуется с экспериментальным исследованием разреза GaAs—Au<sub>0,5</sub>As<sub>0,5</sub> (рис. 29, в). В твердых сплавах этого разреза, если содержание золота в исходном сплаве не превышало 35% (ат.), обнаружили три фазы: GaAs, As и Au, содержащие малое количество As в твердом растворе. При большей концентрации золота в исходном сплаве [35% (ат.)] в образцах с помощью локального рентгеноспектрального анализа не удалось идентифицировать фазу GaAs. По-видимому, концентрации 35% (ат.) Au на этом разрезе соответствует граница области первичной кристаллизации GaAs. При большей концентрации золота в исходном сплаве арсенид галлия может образовываться только в процессе перитектического превращения, которое при дифференциальном термическом анализе не достигает равновесия. Соответствующие температуры солидуса на разрезе GaAs—Au и GaAs—Au<sub>0,5</sub>As<sub>0,5</sub> совпадают, что согласуется с приведенным объяснением превращений, происходящих в системе.

На основании исследованных политермических разрезов можно построить некоторые элементы диаграммы состояния тройной си-

стемой. Область первичной кристаллизации GaAs на этом разрезе граничит с областью первичной кристаллизации сплава  $\beta$ -Au : Ga (растворимость мышьяка в золоте пренебрежимо мала). Разрез не является квазибинарным и состав жидкости при одновременной кристаллизации GaAs и  $\beta$ -Au : Ga оказывается в треугольнике GaAs—Au—As. Здесь моновариантная эвтектическая долина  $L \rightarrow GaAs + \beta$ -AuGa приходит в инвариантную точку перитектического превращения  $L + \beta$ -Au : Ga  $\rightarrow$  GaAs +  $\alpha$ -As. Приведенная реакция в условиях охлаждения сплавов не

стемы Ga—As—Au (рис. 30): наметить границы области первичной кристаллизации GaAs, инвариантные точки эвтектических превращений в частных треугольниках Ga—AuGa<sub>2</sub>—GaAs и AuGa<sub>2</sub>—AuGa—GaAs. Поскольку триангуляцию этой системы определяют разрезы GaAs—AuGa<sub>2</sub>, GaAs—AuGa и GaAs—Au, то на поверхности ликвидуса в направлении этих разрезов возможно образование хребтов. Поэтому расчет изотерм ликвидуса в приближении регулярности тройного раствора привел к результатам, не согласующимся с экспериментальными данными [8].

На рис. 30 изотермы проведены путем интерполяции экспериментальных данных.

Растворимость золота в твердом арсениде галлия не исследовали. Известно только, что содержание золота в твердой фазе GaAs в образцах после дифференциального термического анализа не превышает чувствительности локального рентгеноспектрального анализа  $\sim 10^{19}$  ат·см<sup>-3</sup> [8].

### Система Ga—As—Li

В системе Ga—Li [1] образуется соединение LiGa, а в системе Li—As [2] — соединения Li<sub>2</sub>As и LiAs, плавящиеся при температурах 1000 и 550° С соответственно.

О диаграмме состояния системы Ga—As—Li имеются отрывочные сведения. Известно, в частности, об образовании тройного соединения Li<sub>3</sub>GaAs<sub>2</sub> [5], что позволяет считать диаграмму состояния этой тройной системы достаточно сложной.

Фуллер и Волфстирн [25, 26] исследовали растворимость лития в твердом GaAs в зависимости от температуры путем диффузионного насыщения образцов. В качестве источника использовали металлический литий. Если предположить, что у сплавов разреза GaAs—Li в области первичной кристаллизации GaAs коноды лежат в плоскости разреза, то полученные авторами данные можно представить в виде политермического разреза GaAs—Li поверхности солидуса в этой области первичной кристаллизации (рис. 31). Растворимость лития в кристалле GaAs носит ретроградный характер: достигает максимального значения  $4 \cdot 10^{19}$  ат·см<sup>-3</sup> при 1080° С, а затем уменьшается. Монотонное уменьшение растворимости лития до 500° С указывает на то, что на политермическом разрезе GaAs—Li по крайней мере до температуры 500° С в области первичной кристаллизации GaAs не происходит образования каких-либо других твердых фаз, т. е. поле первичной кристаллизации GaAs занимает большую часть этого разреза, что можно было предполагать, учитывая низкую температуру плавления лития (186° С).

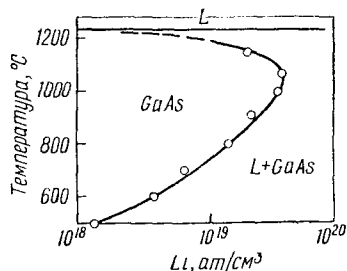


Рис. 31. Часть политермического разреза GaAs—Li, построенного с учетом данных [25, 26]



2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ  
Ga—As — ЭЛЕМЕНТ II ГРУППЫ

Система Ga—As—Zn

Система Ga—Zn [1] является простой эвтектической. Эвтектическая смесь плавится при температуре  $25,5^{\circ}\text{C}$  и содержит 3,6% (ат.) Zn. В системе Zn—As образуются два конгруэнтно плавящихся соединения  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  и  $\text{ZnAs}_2$ . Температура плавления  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  составляет  $1015^{\circ}\text{C}$  [27], а  $\text{ZnAs}_2$  —  $771^{\circ}\text{C}$  [27] или  $768^{\circ}\text{C}$  [28]. В си-

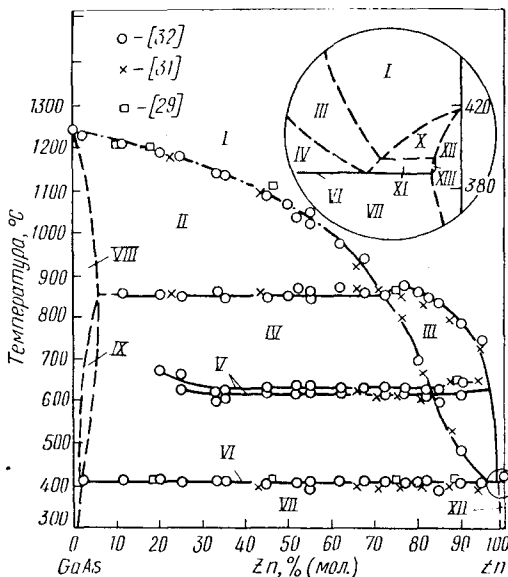
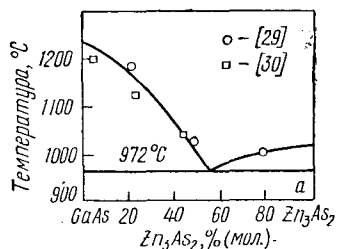


Рис. 32. Политермические разрезы системы Ga—As—Zn:

а — GaAs— $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ; б — GaAs—Zn; сплошные линии — экспериментальные данные; штрихпунктир — расчетные данные; пунктир — внемащтабные (увеличенные по оси состава) области. Цифрами I—XIII обозначены области существования различных фаз и линии фазовых превращений: I — жидкость; II — жидкость + GaAs (тв); III — жидкость +  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  (тв); IV — жидкость + GaAs (тв) +  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  (тв); V — фазовые превращения в  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  (тв); VI — жидкость +  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  (тв) → GaAs(тв) + Zn (тв); VII — GaAs(тв) + Zn (тв); VIII — GaAs (тв); IX — GaAs (тв) +  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  (тв); X — жидкость + Zn (тв); XI — жидкость + Zn (тв) +  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  (тв); XII — Zn (тв); XIII — Zn (тв) +  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  (тв)

стеме Zn— $\text{Zn}_3\text{As}_2$  эвтектика состоит практически из чистого цинка и плавится при температуре  $419^{\circ}\text{C}$ . В простых системах  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ — $\text{ZnAs}_2$  и  $\text{ZnAs}_2$ —As также образуются эвтектики. В [27] был обнаружен фазовый переход в твердом  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  при температурах  $640$ — $650^{\circ}\text{C}$ . Таким образом система Ga—As—Zn включает в себя три двойных конгруэнтно плавящихся соединения: GaAs,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  и  $\text{ZnAs}_2$ , причем во всех трех двойных системах: Ga—As, Zn—Ga и Zn—As происходят только эвтектические инвариантные превращения. Поэтому поверхность ликвидуса системы Ga—As—Zn должна состоять из шести полей первичной кристаллизации компонентов: GaAs,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{ZnAs}_2$ , Ga, As и Zn. В системе также должны существовать три секущих разреза, обеспечивающие ее триангуляцию, т. е. деление области ниже поверхности солидуса на четыре простые тройные системы.

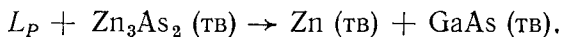
На рис. 32, а, б приведены политермические разрезы диаграммы состояния системы Ga—As—Zn, построенные с помощью дифферен-

циального термического анализа. Политермический разрез GaAs—Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [29, 30] является квазибинарным, эвтектическим (рис. 32, а). Такой же характер имеет разрез GaAs—ZnAs<sub>2</sub> [29]. В последнем область первичной кристаллизации GaAs распространяется почти на весь диапазон составов, т. е. на тройной диаграмме состояния Ga—As—Zn область первичной кристаллизации ZnAs<sub>2</sub> должна представлять собой узкую полосу, вытянутую вдоль стороны Zn—As.

Изображенный на рис. 32, б политермический разрез GaAs—Zn является достаточно сложным [29, 31, 32]. С помощью метода локального рентгеноспектрального анализа [32] показано, что все сплавы

на разрезе GaAs—Zn после охлаждения содержат две фазы: GaAs и Zn. Однако сплавы с исходным составом <40% (мол.) GaAs, помимо фазы GaAs, содержали включения Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [Zn : As = = 60 ÷ 65 : 40 ÷ 35% (ат.)] и Ga [содержащего несколько % (ат.) Zn]. Рентгенофазовый анализ [31] показал, что после закалки сплавов такого исходного состава от температур, несколько меньших температуры ликвидуса, образцы содержат преимущественно фазу Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. Все это позволило идентифицировать область существования фаз и фазовые переходы на разрезе GaAs—Zn. На рис. 32, б приведены также немасштабные (по оси составов) области существования твердых фаз и область вблизи цинка, построенные с учетом общих положений физико-химического анализа. Обнаруженные две температуры фазовых переходов в твердом Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> соответствуют данной работе [33], в которой при исследовании системы GaP—Zn также обнаружены два фазовых перехода в Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>.

Таким образом, несмотря на то, что разрез GaAs—Zn определяет триангуляцию области солидуса, он не является квазибинарным, а пересекает три поля первичной кристаллизации компонентов: GaAs [в диапазоне концентраций 0—72% (мол.) Zn], Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [72 — — 97 ÷ 99% (мол.) Zn] и Zn [97 ÷ 99 — 100% (мол.) Zn]. При температуре 404° С жидкость (после инвариантной эвтектической кристаллизации GaAs и Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>) достигает критического состава *P* (рис. 33) и происходит четырехфазное перитектическое превращение



Точка *P* является точкой двойного подъема, т. е. по завершении перитектической реакции в сплавах, лежащих в области первич-

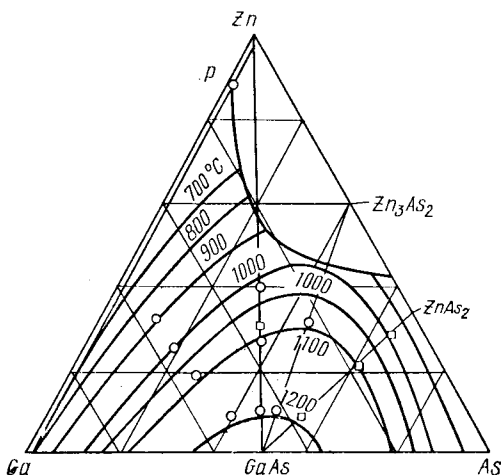
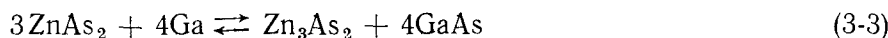
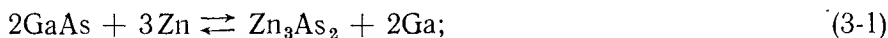


Рис. 33. Диаграмма состояния конденсированной системы Ga—As—Zn. Показаны изотермы только в области первичной кристаллизации GaAs

ной кристаллизации  $Zn_3As_2$  левее разреза  $GaAs-Zn$ , из жидкости будут совместно кристаллизоваться  $GaAs$  и  $Zn$ , и сплав затвердеет в точке тройной эвтектики  $Ga-Zn-GaAs$  вблизи фигуративной точки  $Ga$ . В точке  $P$  будет оканчиваться кристаллизация всех сплавов составы которых лежат внутри треугольника  $GaAs-Zn-Zn_3As_2$ .

Точное положение фигуративной точки  $P$  неизвестно. Однако его можно ориентировочно оценить (рис. 33) с учетом экспериментальных данных и общего правила физико-химического анализа (см. гл. II, п. 2), согласно которому моновариантная линия описывает эвтектическую кристаллизацию, если продолжение касательной к ее проекции проходит между фигуративными точками кристаллизующихся фаз. Если продолжение касательной проходит вне этих точек, то превращение является перитектическим. Поскольку моновариантная линия эвтектической кристаллизации  $GaAs$  и  $Zn_3As_2$  приходит в перитектическую точку  $P$ , то касательная к этой линии в точке  $P$  должна проходить через фигуративную точку  $GaAs$ .

Интересно отметить, что приближенная термодинамическая оценка вероятности протекания некоторых реакций в системе  $Ga-As-Zn$  [32] находится в соответствии с экспериментально найденными секущими разрезами. Результаты расчета температурной зависимости изменения изобарного потенциала реакций:



показывают, в частности, что реакция (3-1) в интервале температур  $600-1000^\circ C$  сдвинута вправо. Это соответствует области первичной кристаллизации  $Zn_3As_2$ . При более низких и более высоких температурах реакция сдвинута влево, что согласуется с экспериментом.

Термодинамическая оценка характера растворов вдоль линии ликвидуса разреза  $GaAs-Zn$  в области первичной кристаллизации  $GaAs$  [32], выполненная с помощью уравнений (1-31) и (1-42), показала, что температурная зависимость  $\alpha_{GaAs}$  при этих условиях описывается уравнением

$$\alpha_{GaAs} = -2,68 \cdot 10^4 + 18,2T, \quad (3-4)$$

т. е. растворы являются квазирегулярными [ср. с уравнением (2-27)]. Подстановка коэффициентов уравнения (3-4) в уравнение (2-28) позволила рассчитать ликвидус  $GaAs$  разреза  $GaAs-Zn$  в диапазоне концентраций 0—60% (мол.)  $Zn$ . Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными.

Джордан [34] на основе данных [29—31] с помощью уравнения (2-38) рассчитал изотермы ликвидуса в области первичной кристаллизации  $GaAs$  с учетом значений теплоты и энтропии плавления  $GaAs$ , равных соответственно  $12590 \pm 300$  кал/(г-атом) и  $8,32 \pm \pm 0,2$  кал/(град·г-атом) [35]. Рассчитанные для температур 700, 800, 900, 1000, 1050, 1100 и  $1200^\circ C$  изотермы приведены на рис. 33. Изотермы асимметричны относительно разреза  $GaAs-Zn$  и вытя-

нуты в сторону  $Zn_3As_2$ , т. е. на поверхности ликвидуса по квазиби-нарному разрезу  $GaAs-Zn_3As_2$  имеется пологий хребет.

Некоторые изотермы, рассчитанные по уравнению (2-24) [31], близки изотермам, представленным на рис. 33.

*Равновесная газовая фаза в системе Ga—As—Zn.* В работе [36] исследовали парциальные давления компонентов в системе Ga—As—Zn над жидкими растворами вдоль изотерм ликвидуса при температурах 900, 1000 и 1050°С с помощью метода оптического поглощения. Метод основан на различном поглощении ИК-излучения парами цинка и мышьяка и позволяет определять парциальные давления этих компонентов.

Массы исходных компонентов Ga, As и Zn в ампуле, необходимые для создания равновесных составов конденсированных фаз при выбранных температурах, определяли с помощью тройной диаграммы состояния (рис. 33). В процессе расчета парциального давления пара мышьяка и при построении калибровочного графика, и при измерениях использовали для определения оптической плотности паров уравнение  $P_{\text{опт}} = mRT/V_{m_{As_4}}$ , предполагая, что вся масса мышьяка ( $m$ ) в запаянной ампуле испаряется в виде  $As_4$ . Однако в гл. I отмечалось, что при низких давлениях значительную роль играют двухатомные молекулы мышьяка. Поэтому в расчет парциального давления пара мышьяка [36] необходимо ввести поправки, связанные с  $m = m_{As_2} + m_{As_4}$ ,  $M_{As_4} = 2M_{As_2}$  и  $P_{\text{опт}} = p_{As_4} + p_{As_2}/2$ . На рис. 34, а и б приведены полученные зависимости парциального давления  $p_{As_4}$  от состава мышьяка в жидкой фазе вдоль трех изотерм ликвидуса при 900, 1000, 1050 и 1200°С. Предельные значения при минимальной и максимальной концентрациях мышьяка соответствуют давлениям пара мышьяка над двойной системой Ga—As (см. гл. 1, п. 3). Разрыв кривой вдоль изотермы 900°С связан с пересечением границы области первичной кристаллизации  $Zn_3As_2$ . На рис. 35 приведены экспериментально определенные парциальные давления пара цинка вдоль тех же изотерм.

Джордан [34] с помощью уравнений (2-64) рассчитал парциальные давления паров  $p_{As_2}$ ,  $p_{As_4}$  и  $p_{Zn}$  вдоль изотерм ликвидуса 800, 900, 1000, 1050 и 1200°С области первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Zn. Жидкие растворы при расчете были приняты регуляльными. Результаты расчета, приведенные на рис. 34, а, б и 35, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Чувствительность используемого метода не позволила [36] непосредственно определить парциальные давления паров галлия; их рассчитывали, применяя закон действия масс к уравнению реакции диссоциации GaAs



по формуле

$$P_{Ga} = K(T) P_{As_4}^{1/4}, \quad (3-6)$$

где величины  $K(T)$  были взяты из работы [37]. Результаты расчета представлены на рис. 36.

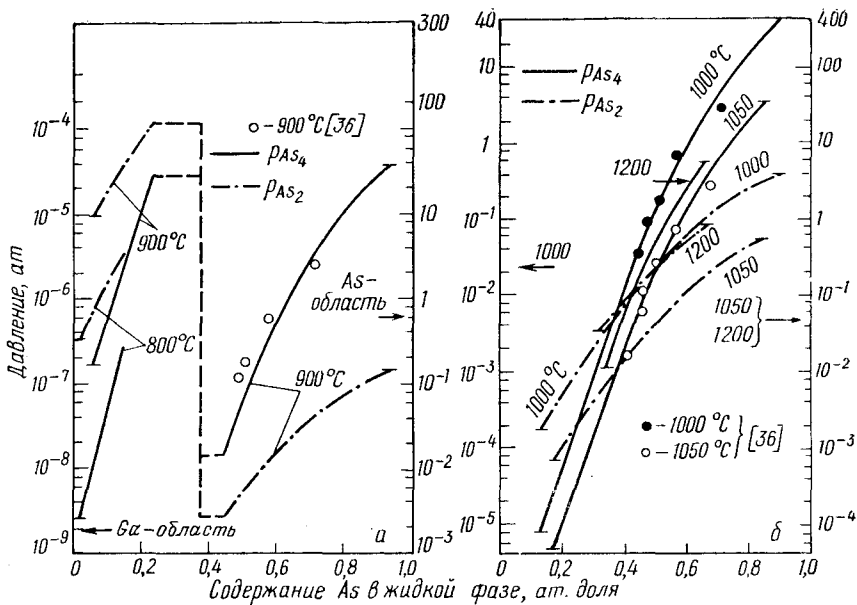


Рис. 34. Зависимость парциального давления пара мышьяка от состава расплава вдоль изотерм ликвидуса системы Ga-As-Zn [34]:  
 а — изотермы при 800 и 900° С; б — изотермы при 1000, 1050 и 1200° С

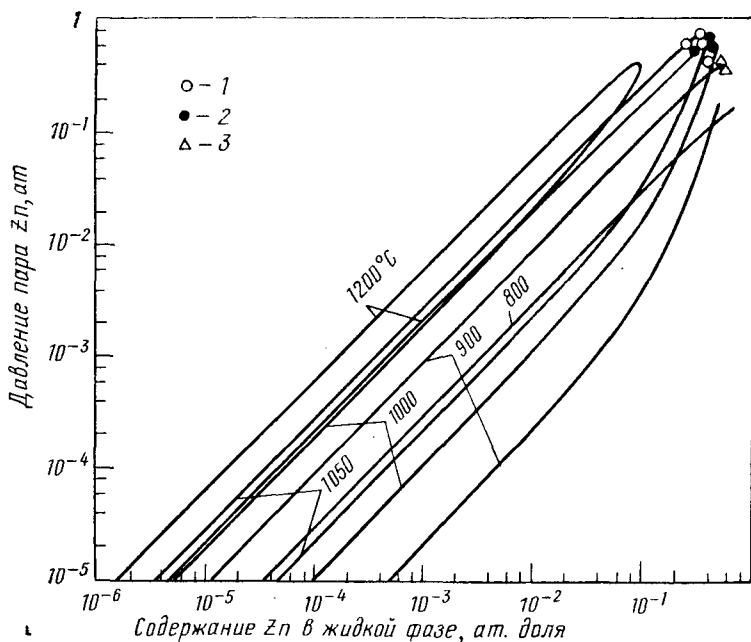


Рис. 35. Зависимость парциального давления пара цинка от состава расплава вдоль изотерм ликвидуса системы Ga-As-Zn [34]:  
 1, 2, 3 — экспериментальные точки при температурах 1050, 1000 и 900° С соответственно [36]

С помощью уравнений (2-64) определили коэффициенты активности Ga, As и Zn вдоль исследованных изотерм ликвидуса. Необходимые для расчета давления насыщенных паров над чистыми перегретыми жидкими компонентами находили для As по уравнению (1-43) для Zn по уравнению [38]

$$\lg P_{Zn} (\text{ат}) = 9,5672 - 1,274 \lg T - \frac{6676,4}{T}, \quad (3-7)$$

а для Ga из работы [39].

Полученные данные позволили построить на концентрационном треугольнике составов системы Ga—As—Zn линии постоянных значений коэффициентов активности компонентов Ga, As и Zn (рис. 37, а—в соответственно). Там же приведены изотермы ликвидуса. Представляет интерес максимум, через который проходит коэффициент активности галлия в жидкой фазе вблизи области первичной кристаллизации  $Zn_3As_2$ . Общий характер изменения коэффициентов активности компонентов вдоль изотерм ликвидуса указывает на то, что растворы нельзя назвать строго регулярными. В то же время результаты расчетов парциальных давлений паров компонентов, выполненные в предположении регулярного поведения жидких растворов этих компонентов, согласуются с экспериментальными данными. Противоречия подобного рода, обнаруженные и для ряда других тройных систем на основе  $A^{III}B^V$ , связаны, по-видимому, с тем, что в тройных системах  $A^{III}—B^V$  — примесь форма изотерм в области первичной кристаллизации  $A^{III}B^V$  прежде всего определяется свободной энергией образования соединения. Отклонение поведения тройных жидких растворов в таких системах от регулярного искажает форму изотерм в пределах погрешности эксперимента<sup>1</sup>.

Предельные значения коэффициентов активности компонентов в двойных системах, к которым экстраполировали экспериментальные данные, определяли для Ga—Zn из работы [41], а для Ga—As

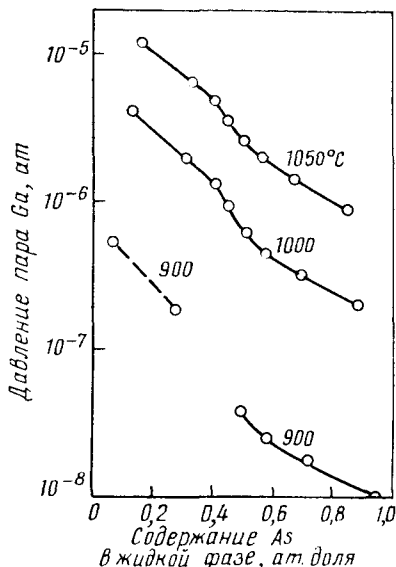


Рис. 36. Зависимость парциального давления пара галлия, рассчитанного по уравнению (3-6), от состава расплава вдоль изотерм ликвидуса системы Ga—As—Zn [36]

<sup>1</sup> В связи с этим представляет большой интерес работа Кубашевского [40], в которой показано, что хотя концепция регулярных растворов приемлема для приближенных растворов, однако имеется достаточно экспериментальных доказательств, оспаривающих ее справедливость. На основе анализа термодинамических свойств нескольких десятков металлических сплавов Кубашевский делает вывод о том, что строго регулярное поведение растворов или не наблюдается на практике, или относится к очень ограниченному числу систем.

из [37]. На основании данных рис. 37 с помощью уравнения (2-64) можно рассчитать парциальные давления паров компонентов при других температурах. Проверка значений коэффициентов активности компонентов с помощью уравнения Гиббса—Дюгема

$$x_{As}d \ln \gamma_{As} + x_{Ga}d \ln \gamma_{Ga} + x_{Zn}d \ln \gamma_{Zn} = 0 \quad (3-8)$$

или

$$\frac{x_{As}}{\gamma_{As}} \left( \frac{d\gamma_{As}}{dx_{As}} \right) + \frac{x_{Ga}}{\gamma_{Ga}} \left( \frac{d\gamma_{Ga}}{dx_{Ga}} \right) + \frac{x_{Zn}}{\gamma_{Zn}} \left( \frac{d\gamma_{Zn}}{dx_{Zn}} \right) = 0 \quad (3-9)$$

показала, что они удовлетворяют этому уравнению.

Мы [42] для оценки коэффициента активности цинка в разбавленном ( $<10^{20}$  ат/см<sup>3</sup>) растворе GaAs использовали статический метод определения давления пара по его радиоактивности.

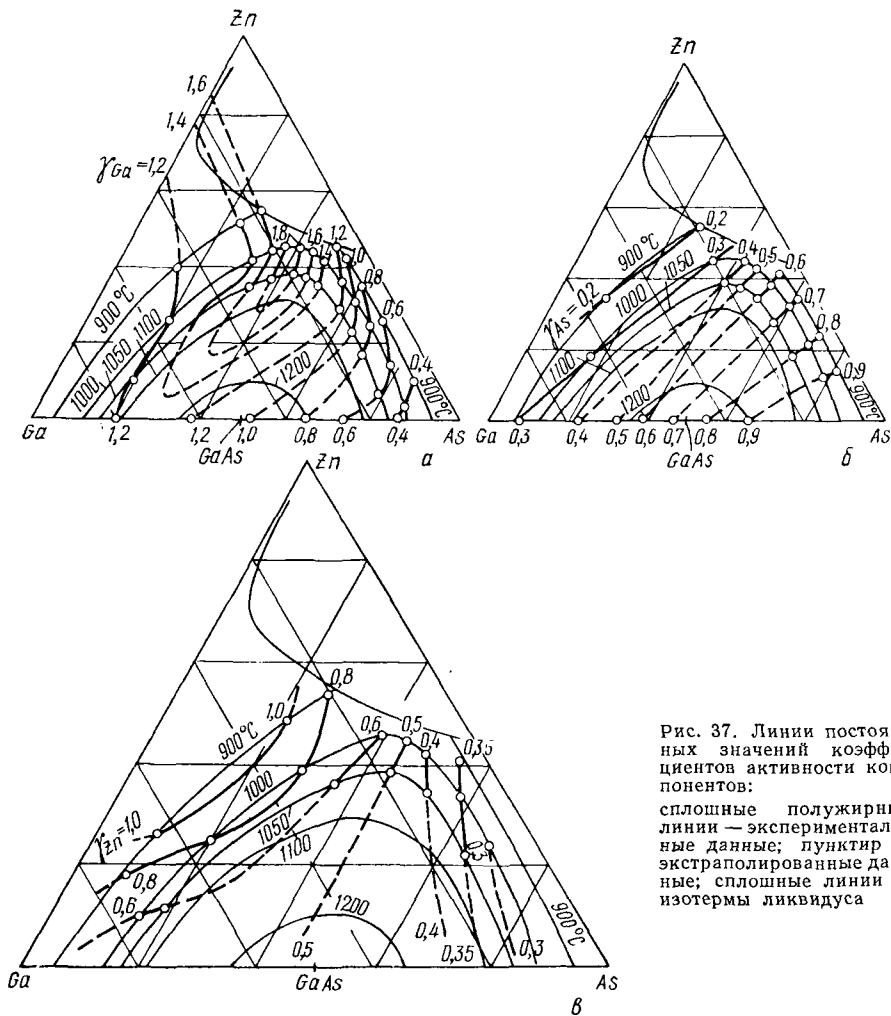


Рис. 37. Линии постоянных значений коэффициентов активности компонентов: сплошные полужирные линии — экспериментальные данные; пунктир — экстраполированные данные; сплошные линии — изотермы ликвидуса

При малых концентрациях цинка  $\gamma_{Zn} \approx 0,5$ , что хорошо согласуется с приведенными выше значениями (см. рис. 37, в).

*Поверхность солидуса первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Zn.* Атомы Zn в кристаллах GaAs образуют растворы замещения и располагаются на узлах подрешетки галлия [43]. В рамках представлений физико-химического анализа это значит, что кристалл GaAs, легированный цинком, является твердым раствором компонентов GaAs, Zn и As. Поскольку триангуляция области солидуса системы Ga—As—Zn определяется разрезами GaAs—Zn, GaAs—Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> и GaAs—ZnAs<sub>2</sub>, то, строго говоря, этот кристалл следует рассматривать как твердый раствор Zn и Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в GaAs. Однако при используемых в практике легирования концентрациях соотношение атомов цинка и узлов решетки обычно составляет 1 : 1000. Поэтому без особой погрешности можно считать, что цинк находится в кристалле GaAs в атомарном состоянии. В гл. 1 (рис. 11) мы отмечали, что максимум на кривой солидуса системы Ga—As соответствует избыточной концентрации галлия в кристалле  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Следовательно, при малой концентрации цинка ( $X_{Zn} < 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) кристалл GaAs, легированный цинком, может представлять собой твердый раствор компонентов GaAs, Ga и Zn, т. е.

изотерма солидуса должна описываться кривыми с замкнутыми концами на стороне Ga—As. При  $T \rightarrow T_{\text{max}}^{\text{GaAs}}$  такие кривые могут оказаться симметричными относительно максимальной температуры  $T_{\text{max}}^{\text{GaAs}}$ , т. е. описывать составы и GaAs + Zn + Ga, и GaAs + Zn + As. При более низких температурах (при больших концентрациях цинка) они, как и изотермы ликвидуса, вытягиваются в сторону арсенидов цинка и описывают твердую фазу состава GaAs + Zn + As.

На рис. 38 схематично показано изменение положения изотерм солидуса при температурах  $T_1, T_2, T_3$  и  $T_4$ , если  $T_1 \gg T_2 > T_3 > T_4$ . Отсюда следует, что при малых концентрациях цинка в твердом GaAs и при обогащении внешней фазы галлием, по-видимому, не вся легирующая примесь будет замещать галлий и, следовательно, атомы цинка в кристалле GaAs могут находиться в различных состояниях.

Действительно, в работе [44] экспериментально показано, что при содержании цинка в кристалле GaAs  $< 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  отношение концентраций атомов и свободных дырок превышает единицу, т. е. не весь цинк является простым водородоподобным акцептором. Это можно объяснить частичным размещением цинка в узлах мышьяка с образованием более глубокого акцепторного центра, чем  $Zn_{\bar{Ga}}$ .

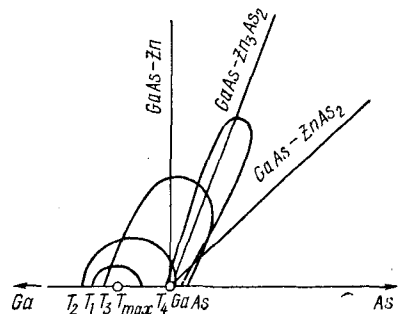


Рис. 38. Возможная схема изменения формы изотерм солидуса системы Ga—As—Zn в области первичной кристаллизации GaAs;  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$



При высокой концентрации цинка в кристалле (до  $10^{20}$  ат/см<sup>3</sup>) каждый атом примеси обуславливает появление одной дырки в валентной зоне GaAs [45, 46], поскольку при этом изотермы солидуса вытянуты вдоль квазибинарного разреза GaAs—Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, т. е. сплавы находятся в области GaAs—Zn—As тройной диаграммы состояния. Положение изотерм растворимости цинка в твердом GaAs экспериментально исследовано в ряде работ. Паниш и Касей [47] выращивали кристаллы GaAs методом зонной плавки с температурным градиен-

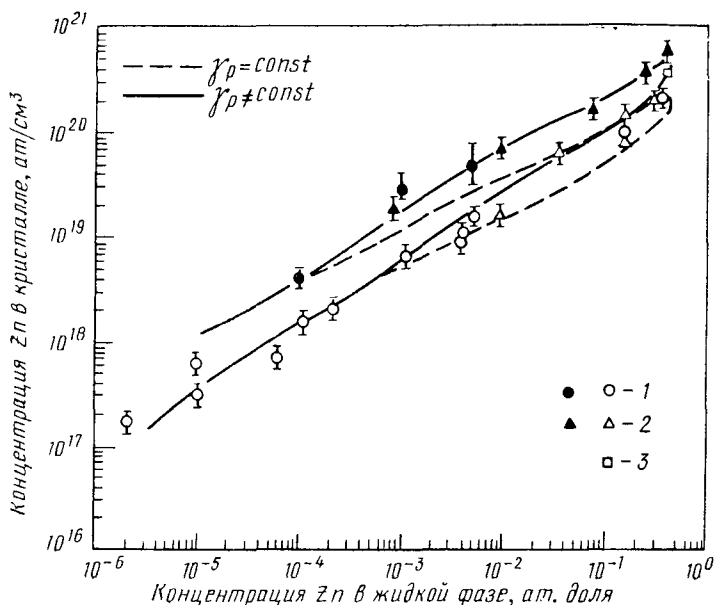


Рис. 39. Концентрация цинка в арсениде галлия вдоль изотермы при 1000° С солидуса. Темными точками обозначены данные в области, обогащенной мышьяком, а светлыми — галлием: 1 — холловские измерения [49]; 2 — микрозондовые измерения [49]; 3 — [50]

том в запаянной кварцевой ампуле при 900 и 1000° С со скоростью 0,01—0,025 мм/ч. Состав жидкой зоны изменяли вдоль соответствующих изотерм поверхности ликвидуса.

В работе [48] данные по растворимости получали методом экстраполяции диффузионного профиля к поверхностной концентрации.

Диффузию осуществляли в условиях равновесных парциальных давлений паров компонентов для соответствующих составов жидкой фазы на изотерме ликвидуса. На рис. 39 приведены экспериментальные данные по растворимости цинка в GaAs в процессе диффузии при 1000° С [49, 50] и результаты расчета изотермы солидуса, выполненные с помощью уравнения (2-63), с учетом  $n_i^{1000^\circ\text{C}} = 6,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Величины изменения коэффициентов активности  $\gamma_{\text{Zn}}^I$  и  $\gamma_{\text{As}}^I$  в расплаве вдоль изотермы взяты из работы [36]. Коэффициент активности дырок изменяется от 1,0 при  $p < 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  до 0,2 при  $p >$

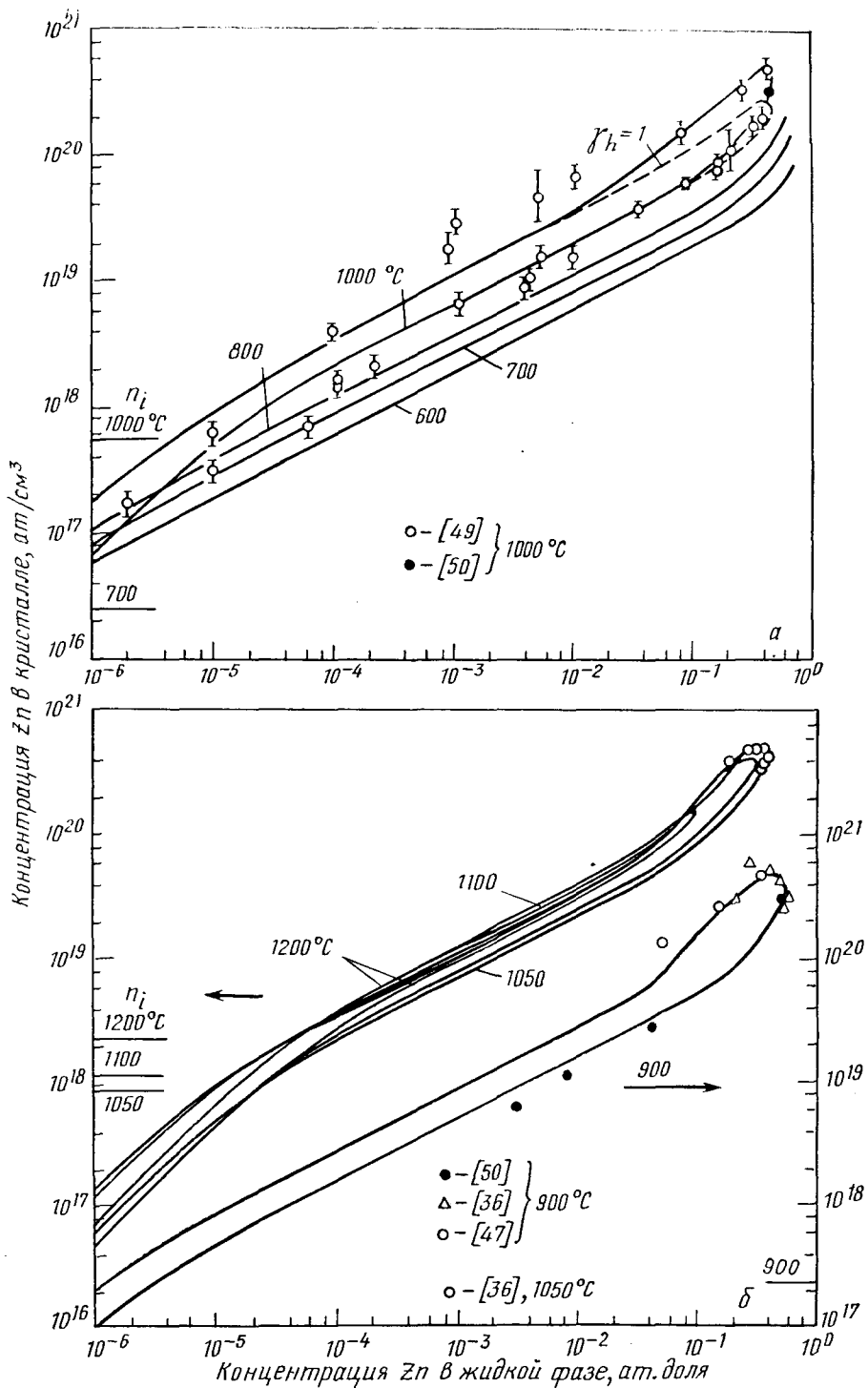


Рис. 40. Концентрация цинка в GaAs вдоль изотерм солидуса, рассчитанная в [52]:  
 а — при 600, 700, 800 и 1000° С; б — при 900, 1050, 1100 и 1200° С;  $n_i$  — собственная концентрация носителей тока в арсениде галлия при указанных температурах

$> 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [47]. Величину  $K$  оценили, подставив в уравнение (2-63) одну экспериментально определенную величину растворимости цинка в твердом GaAs. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Часть изотермы солидуса при  $825\text{—}850^\circ \text{C}$ , равновесную с жидким раствором, обогащенным галлием, определили в работе [51]. Исходные растворы, составы которых соответствовали изотерме  $900^\circ \text{C}$  ликвидуса системы Ga—As—Zn, охлаждали со скоростью  $27 \text{ град/сутки}$  приблизительно на  $50\text{—}70^\circ \text{C}$ . Выпавшие кристаллы исследовали с помощью различных методов: холловских измерений, локального рентгеноспектрального анализа, измерений характеристик барьеров Шоттки и радиоактивных индикаторов. При обработке экспериментальных результатов предполагали, что изменение температуры на  $70^\circ \text{C}$  практически не влияет на концентрацию цинка в GaAs. Из данных рис. 39 следует, что изотермы солидуса в области первичной кристаллизации GaAs тройной системы Ga—As—Zn состоят из двух ветвей, причем концентрация цинка в кристаллах GaAs, находящихся в равновесии с растворами, обогащенными мышьяком выше, чем в кристаллах, равновесных с растворами, обогащенными галлием.

Джордан [52], используя экспериментальные данные [47—50, 53], определил по методу наименьших квадратов температурную зависимость константы равновесия реакции перехода атома цинка из жидкой фазы в кристалл GaAs

$$\text{Zn}_l + \text{As}_l = \text{Zn}_{\text{Ga}}^- + \text{As}_{\text{As}} + e. \quad (3-10)$$

Подстановка полученного автором [52] уравнения

$$RT \ln K \cdot 10^{-45} = -8980 + 21,7T \quad (3-11)$$

вместе с данными по изотермам ликвидуса и величиной коэффициента активности дырок [47] в уравнение (2-63) позволила рассчитать изотермы солидуса в области первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Zn. Результаты расчета, приведенные на рис. 40 для изотерм при  $600, 700, 800, 900, 1000, 1050, 1100$  и  $1200^\circ \text{C}$ , согласуются с экспериментальными данными.

### 3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ Ga—As — ЭЛЕМЕНТ III ГРУППЫ

#### *Система Ga—As—Al*

В системе Al—Ga [2] образуется эвтектическая смесь, содержащая 91% (ат.) Ga и плавящаяся при температуре  $26,4^\circ \text{C}$ .

В двойной системе Al—As образуется одно соединение AlAs, плавящееся конгруэнтно при  $1740^\circ \text{C}$  [54]. Линия ликвидуса системы Al—AlAs исследована в интервале температур  $850\text{—}1160^\circ \text{C}$  [55]. Термодинамические оценки [56] показали, что пара-

метр межмолекулярного взаимодействия вдоль ликвидуса в этой системе может быть описан уравнением

$$\alpha_{Al-As} = 9040 - 9,16T. \quad (3-12)$$

Линия ликвидуса системы Ga—Al хорошо описывается уравнением для регулярных растворов, если параметр взаимодействия принять равным  $\alpha_{Ga-Al} = 104$  кал/моль.

Таким образом, в системе Ga—Al—As образуются два двойных соединения GaAs и AlAs. Триангуляция такой системы должна определяться двумя разрезами, одним из которых является GaAs—AlAs, представляющий собой квазибинарную диаграмму состояния с полной растворимостью в жидком и твердом состояниях. Поэтому другим разделительным разрезом может быть AlAs—Ga или GaAs—Al.

В работе [56] для определения поверхности ликвидуса использовали метод дифференциального термического анализа сплавов Ga—Al—GaAs. В [57] для этой цели измеряли количество арсенида галлия, растворяющегося в сплавах Ga—Al при различных температурах в условиях равновесия.

Полученные экспериментальные точки поверхности ликвидуса системы Ga—Al—As вблизи угла галлия приведены на рис. 41.

Там же изображены изотермы ликвидуса при 800, 900 1000 и 1100° С, рассчитанные с помощью уравнений (2-14а) и (2-14б) с учетом известных величин параметров межмолекулярного взаимодействия компонентов. Необходимую для расчета величину энтропии плавления AlAs определили (по тем же уравнениям, подставив в них соответствующие экспериментальные значения) равной 22,8 кал/(К·моль). Рассчитанные изотермы хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Характер изотерм свидетельствует о существовании на поверхности ликвидуса хребта по разрезу Ga—AlAs. Это, по-видимому, связано с тем, что разрез Ga—AlAs является разделительным.

Следовательно, триангуляция системы Ga—Al—As приводит к образованию частных тройных систем: GaAs—As—AlAs, GaAs—AlAs—Ga и Ga—AlAs—Al. В первых двух треугольниках практически вся поверхность ликвидуса занята полем первичной кристаллизации твердых растворов GaAs—AlAs. Однако тройная система GaAs—AlAs—Ga представляет большой практический интерес, так как позволяет выращивать при низких температурах и давлениях пара мышьяка высокоплавящиеся твердые растворы GaAs—AlAs.

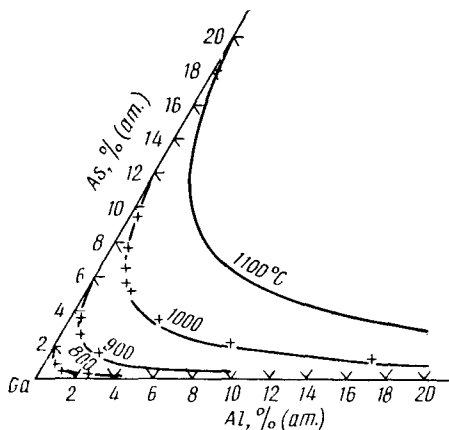


Рис. 41. Часть диаграммы состояния системы Ga—Al—As [57]

В тройной системе Ga—AlAs—Al почти вся поверхность ликвидуса должна быть областью первичной кристаллизации AlAs.

Поверхность солидуса области первичной кристаллизации GaAs—AlAs из раствора в жидком галлии системы Ga—Al—As. Эта поверхность ограничивает практически двумерную область (расположенную между температурой солидуса двойной системы GaAs—AlAs и температурой двойных эвтектик Ga—GaAs и Ga—AlAs) вдоль политермического разреза GaAs—AlAs. Каждая точка этой поверхности конодой связана с равновесным составом поверхности ликвидуса. В работе [55] сплавы различного состава выдерживали вдоль разреза GaAs—AlAs при температурах, соответствующих двухфазной равновесия; после достижения равновесия систему закаливали и с помощью электронного микронзонда определяли состав первич-

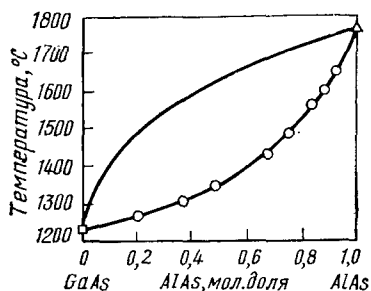


Рис. 42. Квазибинарная система GaAs—AlAs [55]

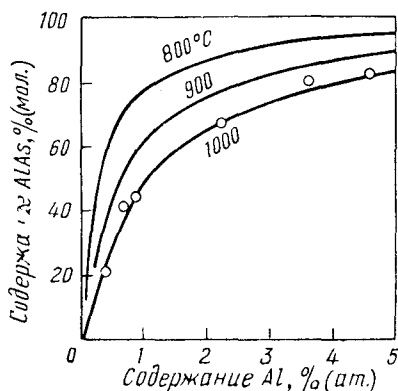


Рис. 43. Зависимость концентрации AlAs в эпитаксиальном слое от содержания алюминия в жидкой фазе при различных температурах [57]:

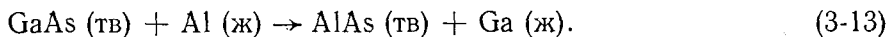
○ — экспериментальные данные при 1000° С

ных кристаллов. Таким образом, была построена диаграмма состояния квазибинарной системы GaAs—AlAs (рис. 42). Термодинамический анализ показал, что линии ликвидуса и солидуса описываются уравнениями идеальных растворов. В работах [56, 57] выращивали эпитаксиальные пленки  $Ga_xAl_{1-x}As$  из растворов вдоль изотермы ликвидуса при 1000° С на подложку GaAs. Состав эпитаксиальных слоев определяли с помощью метода локального рентгеноспектрального анализа. Полученные при 1000° С данные приведены на рис. 43. Там же приведены результаты расчета изотерм солидуса при 1000, 900 и 800° С, выполненного по уравнениям (2-14а) и (2-14б) в предположении идеальности твердого раствора [57]. Рассчитанная изотерма при 1000° С хорошо согласуется с экспериментальными данными. Однако это совпадение расчета с экспериментом не является доказательством справедливости принятых допущений о регулярности жидкого и идеальности твердого растворов. Возможные отклонения поведения растворов от предполагаемого были косвенно учтены при определении величины  $\Delta S_{AlAs}^{пл}$ , которую рассчитывали на основании экспериментальных данных. Следует специально оценить справедливость подобных расчетов на основе экспериментальных данных, полученных при жидкофазовой эпитаксии.

В гл. 2, п. 1 были рассмотрены основные правила триангуляции тройных систем и показано, что при отсутствии перитектических превращений твердая фаза, которая кристаллизуется из жидкости, расположенной в частном треугольнике, должна состоять из компонентов, образующих вершины этого треугольника. Поэтому из жидких растворов вдоль какой-либо изотермы ликвидуса в частном треугольнике Ga—GaAs—AlAs должна происходить кристаллизация  $Ga_xAl_{1-x}As$ . При квазибинарности разреза Ga—AlAs из раствора, лежащего на пересечении изотермы с этим разрезом, должен кристаллизоваться твердый раствор галлия в AlAs. Затем в треугольнике Ga—AlAs—Al из жидких растворов вдоль той же изотермы возможна кристаллизация твердого раствора галлия и алюминия в AlAs. Из изложенного следуют три достаточно интересных вывода.

Во-первых, при увеличении содержания алюминия в жидкой фазе вдоль изотермы ликвидуса возможно соответствующее увеличение концентрации AlAs в твердом растворе. Причем по достижении критической концентрации алюминия в жидкой фазе (точка пересечения изотермы ликвидуса с секущим разрезом Ga—AlAs) должна происходить кристаллизация AlAs (точнее, твердого раствора галлия и мышьяка в AlAs). Для изотерм при 1000, 900 и 800° С эти критические концентрации алюминия в жидкой фазе составляют соответственно 4,0; ~ 2,0 и ~ 1,0% (ат.) (см. рис. 41).

Во-вторых, при использовании в качестве исходных компонентов Ga, GaAs и Al, если содержание последнего превышает критическое значение, то состав расплава должен оказаться в треугольнике Ga—AlAs—Al, и в процессе выдержки расплава должна произойти кристаллизация AlAs, образующегося по реакции



Последнее обстоятельство приводит к несоответствию исходного состава загрузки и действительного состава жидкой фазы, приходящей в контакт с подложкой.

И, в-третьих, жидкая фаза в треугольнике Ga—GaAs—AlAs ни при каких температурах не может находиться в равновесии с твердым GaAs, поэтому при контакте такого насыщенного расплава с подложкой GaAs последняя должна растворяться одновременно с кристаллизацией твердого раствора  $Ga_xAl_{1-x}As$ .

Очевидно, что все эти рассуждения относятся к случаю гетерофазного равновесия. При жидкофазовой эпитаксии равновесие отсутствует, поэтому концентрация AlAs в твердой фазе не достигает 100% при существенном превышении критических значений содержания алюминия в жидкости (см. рис. 43). Данные работ [58, 59] показывают, что зависимость концентрации AlAs в эпитаксиальном слое от содержания алюминия в жидкой фазе во многом определяется условиями процесса выращивания. Таким образом, по-видимому, неправильно на основе экспериментов по жидкофазовой эпитаксии количественно судить о диаграмме состояния соответствующей системы.

## Система Ga—As—In

В системе Ga—In [1] твердый раствор галлия в индии содержит до 10% (ат.) Ga. Эвтектическая смесь этого твердого раствора с галлием содержит около 20% (ат.) In и плавится при температуре 15,7° С.

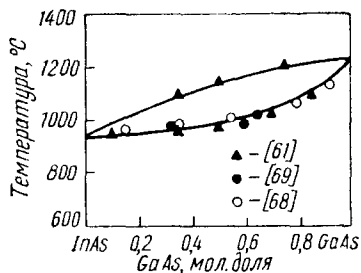


Рис. 44. Квазибинарная диаграмма состояния системы GaAs—InAs. Линии ликвидуса и солидуса рассчитаны в [64]

В двойной системе In—As образуется одно конгруэнтно плавящееся при температуре 942° С соединение InAs.

Таким образом, в системе Ga—In—As имеются два соединения GaAs и InAs с открытым максимумом, и диаграмма состояния такой системы должна состоять из трех частных тройных систем.

Н. А. Горюнова и Н. Н. Федорова [60] первыми показали, что в системе GaAs—InAs образуется непрерывный ряд твердых растворов. На рис. 44 показана квазибинарная диаграмма состояния системы GaAs—InAs [61],

линия ликвидуса которой хорошо описывается уравнением регулярных растворов [62—64].

Паниш [65], фиксируя температуру, при которой появляются или исчезают кристаллы в помещенном в запаянную ампулу сплаве, исследовал политермические разрезы поверхности ликвидуса системы Ga—In—As, соответствующие постоянным концентрациям галлия в жидкой фазе: 25 и 55% (ат.). Ву и Пирсон [66] определяли температуру ликвидуса в углу индия в интервале между изотермами при 800 и 600° С с помощью метода измерения количества InAs, растворяющегося в растворах In—Ga при различных температурах. Результаты экспериментальных исследований поверхности ликвидуса приведены на рис. 45. Там же приведены изотермы ликвидуса (сплошные линии) при 550—900° С, рассчитанные с помощью уравнений (2-14а) и (2-14б) [66]. Величины параметров взаимодействия в зависимости от температуры были определены (на основании термодинамического анализа экспериментальных линий ликвидуса соответствующих двойных систем) равными:  $\alpha_{\text{Ga—As}} = +5900 - 9,9T$ ,  $\alpha_{\text{In—As}} = 4030 - 10,16T$  и  $\alpha_{\text{In—Ga}} = 1100 + 9,8T \cdot x_{\text{Ga}} + 0,16T$ . На рис. 45 видно хорошее соответствие рассчитанных изотерм экспериментальным данным.

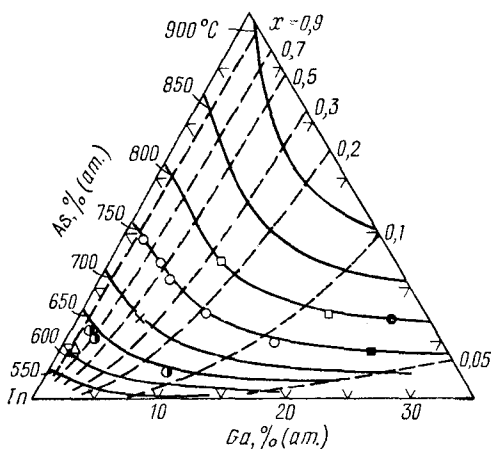


Рис. 45. Часть диаграммы состояния системы Ga—In—As [66]. Пунктиром обозначены линии постоянной концентрации InAs в кристалле

В [62] рассчитали изотермы поверхности ликвидуса в системе Ga—In—As для трапеции Ga—GaAs—InAs—In в интервале температур 600—1500° С в предположении регулярных растворов (с учетом параметров взаимодействия:  $\alpha_{\text{Ga—As}} = -4380$  кал/моль,  $\alpha_{\text{In—As}} = -6070$  кал/моль,  $\alpha_{\text{In—Ga}} = 1066$  кал/моль [67]) с помощью уравнений (2-14а) и (2-14б). Антипас [64] рассчитал изотермы ликвидуса в интервале температур 700—1200° С для той же трапеции, применяя квадратичные уравнения Даркена (2-19)—(2-21). Полученные в результате расчета в обеих работах [62, 64] изотермы ликвидуса находятся во взаимном соответствии и в соответствии с экспериментальными данными.

Правила триангуляции, являющиеся следствием правила фаз Гиббса, показывают, что сложные тройные системы делятся только на тройные частные системы. Поэтому согласно этим правилам рассматриваемая в [62, 64] трапеция Ga—GaAs—InAs—In должна делиться на две частные тройные системы. Форма изотерм свидетельствует о существовании хребта на поверхности ликвидуса по разрезу In—GaAs, который, следовательно, является секущим. Таким образом, система Ga—In—As состоит из трех частных систем: GaAs—As—InAs, Ga—GaAs—In и GaAs—InAs—In. На поверхности ликвидуса системы GaAs—As—InAs большую часть занимает область первичной кристаллизации твердых растворов GaAs—InAs, а меньшую часть [эвтектика InAs—As содержит 90% (ат.) As] область первичной кристаллизации мышьяка. В треугольнике GaAs—InAs—In практически вся поверхность ликвидуса представляет собой область первичной кристаллизации твердых растворов GaAs—InAs, а в частной системе Ga—GaAs—In возможна кристаллизация чистого GaAs (точнее, твердого раствора галлия и индия в GaAs).

*Поверхность солидуса области первичной кристаллизации GaAs—InAs тройной системы GaAs—InAs—In.* Поверхность солидуса в этой системе ограничивает практически двумерный объем, расположенный вдоль политермического разреза GaAs—InAs между солидусом квазибинарной системы GaAs—InAs и температурами двойных эвтектик GaAs—In и InAs—In. Поскольку две последние эвтектики вырождены, то практически вдоль всей поверхности ликвидуса системы GaAs—InAs—In в равновесии с жидкой фазой находятся твердые растворы GaAs—InAs, которые можно получить в пределах от температуры плавления GaAs до температуры плавления индия.

Солидус квазибинарной системы GaAs—InAs [61, 68, 69], приведенный на рис. 44, в первом приближении описывается уравнением регулярных растворов с учетом параметра взаимодействия  $\alpha_{\text{GaAs—InAs}} = 2000 \div 2800$  кал/моль [62, 64] или 5000 кал/моль [63]. Подробный термодинамический анализ Фостера и Вудса [70] показал, что величина  $\alpha_{\text{GaAs—InAs}}$  вдоль линии солидуса непостоянна, причем в твердом растворе большая часть избыточной свободной энергии смешения обусловлена избыточной энтропией, а не энтальпией. Это свидетельствует о локальной упорядоченности кристаллов



по сравнению со случайным распределением в беспорядочных регулярных растворах. Возможно некоторые сплавы этой системы при кристаллизации будут содержать кластеры, дефекты упаковки и пр.

На рис. 46 приведены экспериментально полученные концентрации GaAs в эпитаксиальных слоях  $Ga_xIn_{1-x}As$ , выращенных из жидкой фазы, состав которой изменяли вдоль изотерм ликвидуса при 700 [64] и 750°С [66], в зависимости от содержания галлия в жидкой фазе. Исходная загрузка представляет собой смесь InAs, Ga, и In. Там же приведены изотермы солидуса, рассчитанные по уравнениям (2-14а) и (2-14б) в приближениях регулярных жидких растворов [66] и с учетом квадратичных уравнений Даркена [64].

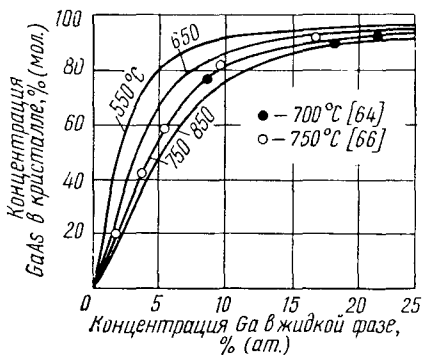


Рис. 46. Зависимость концентрации GaAs в эпитаксиальном слое от содержания галлия в жидкой фазе при различных температурах. Изотермы рассчитаны в [66]

Однако экспериментальные данные, приведенные на рис. 46, свидетельствуют о кристаллизации твердых растворов GaAs—InAs из сплавов, содержащих галлий в концентрациях, существенно превышающих критические.

Выше мы обсудили причины, по которым нельзя использовать подобные экспериментальные данные для термодинамических расчетов и количественной трактовки диаграмм состояния. Все это в равной степени относится и к системе Ga—In—As. Поскольку галлий не может сосуществовать с InAs, то при насыщении расплава Ga—In твердым InAs должна протекать реакция



При малых содержаниях галлия в исходной загрузке в результате реакции (3-14) образуется расплав, расположенный в треугольнике GaAs—InAs—In. При концентрациях галлия в загрузке, превышающих критическую, образующийся GaAs кристаллизуется в процессе выдержки расплава, что вносит неопределенность в состав жидкой фазы, который в [64, 66] определяли по массе остатка InAs.

Существенное влияние на характер зависимости, приведенной на рис. 46, по-видимому, оказывает и кинетика процессов, происходящих на фронте кристаллизации.

#### 4. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ Ga—As — ЭЛЕМЕНТ IV ГРУППЫ

##### Система Ga—As—Si

Система Ga—Si является эвтектической. Термодинамические расчеты [71] показали, что эвтектика содержит  $5 \cdot 10^{-8}\%$  (ат.) Si и плавится при  $30^\circ\text{C}$ .

Диаграмма состояния системы Si—As построена в [1]. Система содержит соединение SiAs, которое конгруэнтно плавится при  $1083^\circ\text{C}$ , и соединение SiAs<sub>2</sub>, плавящееся по перитектической реакции при  $944^\circ\text{C}$ . Эвтектика Si—SiAs содержит 40,5% (ат.) As и плавится при  $1073^\circ\text{C}$ . Эвтектика As—SiAs<sub>2</sub> содержит 90% (ат.) As и плавится при  $786^\circ\text{C}$ .

Поэтому поверхность ликвидуса диаграммы состояния системы Ga—As—Si должна состоять из шести полей первичной кристаллизации: GaAs, Si, SiAs, SiAs<sub>2</sub>, As и Ga.

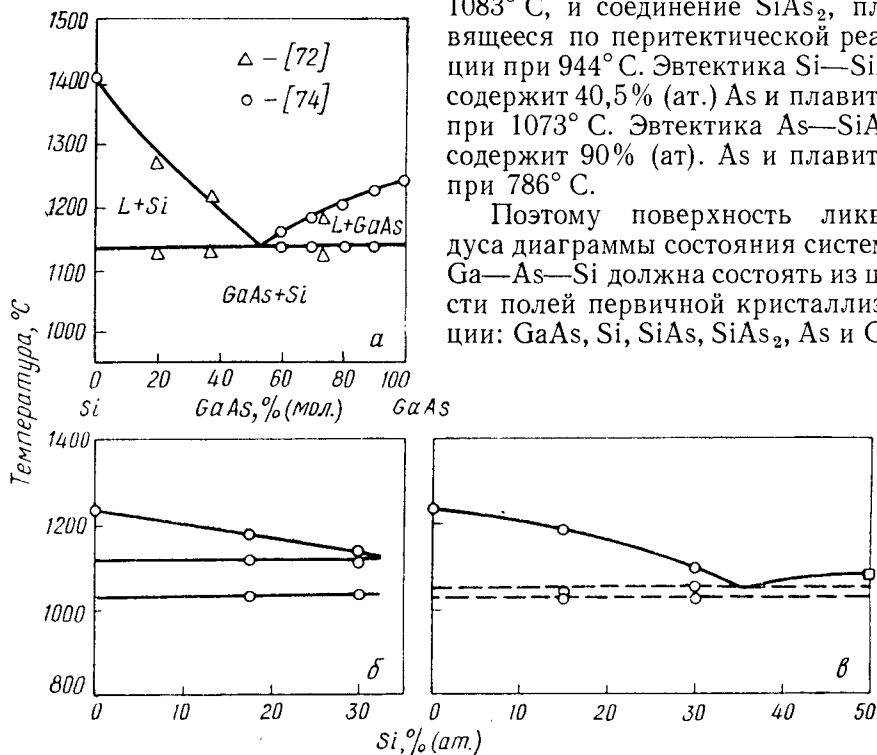


Рис. 47. Политермические разрезы диаграммы состояния системы Ga—As—Si: а — GaAs—Si; б — GaAs—Si<sub>0,75</sub>As<sub>0,25</sub> [72]; в — GaAs—SiAs [72]

Диаграмму состояния системы Ga—As—Si исследовали в работах [72—74] с помощью методов дифференциального термического анализа, локального рентгеноспектрального и рентгеновского анализов. На рис. 47 приведены политермические разрезы тройной диаграммы состояния. Разрез GaAs—Si (рис. 47, а) является квазибинарным, эвтектическим. Все сплавы после охлаждения содержали только две фазы — GaAs и Si. Эвтектика содержит 51% (мол.) GaAs и плавится при температуре  $1135^\circ\text{C}$ . Таким образом триангуляция области солидуса диаграммы состояния Ga—As—Si определяется разрезами GaAs—Si, GaAs—SiAs и GaAs—SiAs<sub>2</sub>. Представленные на рис. 47, б и в политермические разрезы GaAs—Si<sub>0,75</sub>As<sub>0,25</sub> и GaAs—

SiAs позволили найти основные элементы диаграммы состояния (рис. 48). В частном треугольнике GaAs—Si—SiAs происходят эвтектические превращения, причем четырехфазная эвтектическая кристаллизация происходит при температуре  $\sim 1030^\circ\text{C}$  и состав точки тройной эвтектики близок к составу двойной эвтектики GaAs—SiAs. Последняя соответствует перевальной точке Ван Рейна. Моновариантная линия эвтектической кристаллизации  $L \rightarrow \text{GaAs} + \text{SiAs}$  приходит в инвариантную точку  $L + \text{SiAs} \rightarrow \text{GaAs} + \text{SiAs}_2$ , являющаяся точкой двойного подъема. Вблизи фигуративной точки двой-

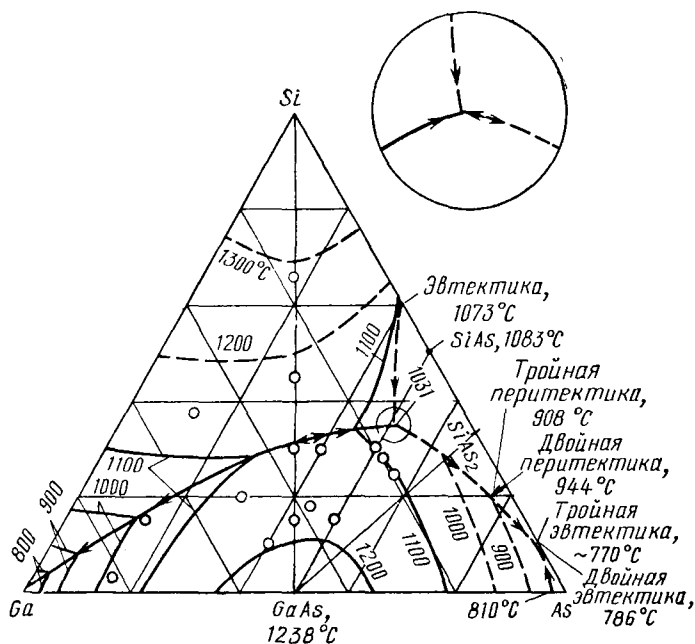


Рис. 48. Диаграмма состояния конденсированной системы Ga—As—Si [72]

ной эвтектики  $\text{SiAs}_2\text{—As}$  при температуре  $770^\circ\text{C}$  расположена точка тройной эвтектики  $L \rightarrow \text{GaAs} + \text{SiAs}_2 + \text{As}$ . В работе [75] состав этой эвтектики оценивается близким к  $\text{As} : \text{Si} : \text{Ga} = 84,0 : 12,4 : 3,6\%$  (ат.).

Особый интерес для практики выращивания кристаллов и эпитаксиальных пленок GaAs, легированных кремнием, представляет частный треугольник Ga—Si—GaAs. Политермические разрезы этого треугольника  $\text{Ga}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{—GaAs}$  и  $\text{Ga}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{—GaAs}$  позволили с учетом квазибинарной диаграммы состояния Si—GaAs построить диаграмму состояния системы Ga—Si—GaAs, представленную на рис. 49, а. Диаграмма состояния является эвтектической. Поскольку в двойных системах Ga—Si и Ga—GaAs эвтектики смещены, к галлию, то в тройной системе область первичной кристаллизации галлия вырождена. В связи с этим поверхность ликвидуса тройной

диаграммы состояния состоит из двух областей первичной кристаллизации GaAs и Si.

Термодинамические расчеты квазибинарной системы GaAs—Si, выполненные с помощью уравнения (1-42), показали, что коэффициенты активности компонентов GaAs и Si вдоль линии ликвидуса равны единице, т. е. жидкие растворы системы GaAs—Si можно рассматривать идеальными и  $\alpha_{\text{GaAs}} = 0$ .

Расчеты по уравнениям (2-25) и (2-26) позволили определить изотермы ликвидуса области первичной кристаллизации GaAs диаграммы состояния Ga—GaAs—Si [73] при температурах 1200,

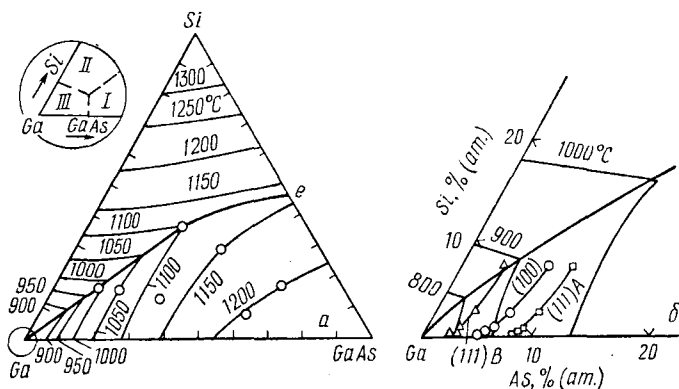


Рис. 49. Частная диаграмма состояния конденсированной системы Ga—Si—GaAs:

*a* — изотермы поверхности ликвидуса рассчитаны по уравнениям (2-25) и (2-26) [73]; *б* — Ga-угол; указаны границы инверсии *p*-типа проводимости слоя на подложках различных ориентаций

1150, 1100, 1050, 1000, 950 и 900° С, приведенные на рис. 49. Изотермы области первичной кристаллизации кремния построены путем интерполяции.

На рис. 49, *б* в увеличенном масштабе показана часть диаграммы состояния Ga—As—Si вблизи угла галлия [76].

*Поверхность солидуса области первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Si.* Изотермические сечения области гомогенности твердого раствора на основе GaAs на  $T$ — $X$  диаграмме состояния системы Ga—As—Si должны представлять собой кривые с замкнутыми концами на границах области гомогенности GaAs двойной системы Ga—As. Атомы кремния, замещая узлы галлия, являются донорами в GaAs, а размещаясь в узлах мышьяка — акцепторами. Поэтому при строгой квазибинарности разреза GaAs—Si в области твердых растворов, т. е. если кремний равновероятно замещает узлы мышьяка и галлия, то коэффициент компенсации кристаллов GaAs, выращенных из расплавов, составы которых лежат на разрезе GaAs—Si, должен быть равным единице.

Экспериментальные исследования ИК-поглощения на локализованных колебательных модах [77—79] показали, что в монокристаллах GaAs, легированных кремнием до концентрации  $\sim 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>,

кремний действительно распределяется по обеим подрешеткам, однако преимущественно замещается галлий и кристаллы имеют  $n$ -тип проводимости. При концентрациях кремния в твердой фазе  $10^{19}$ — $10^{20}$  ат/см<sup>3</sup> он образует пары ( $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{—Si}_{\text{As}}$ ) и монокристаллы имеют тот же  $n$ -тип проводимости. При содержании кремния в кристалле, равном  $1,2 \cdot 10^{20}$  ат/см<sup>3</sup>, концентрация свободных электронов не превышает  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> [80]. Это может означать, что изотермы солидуса при высоких температурах вытянуты в сторону арсенидов кремния. Для подтверждения этого предположения можно привести результаты работы [81], в которой исследовали зависимость поверхностной концентрации кремния от давления пара мышьяка в ампуле в процессе диффузии в кристалл GaAs при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Оказалось, что поверхностная концентрация зависела от величины давления пара мышьяка и увеличивалась от  $8 \cdot 10^{18}$  до  $1,1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при 0,01 и 1,5 ат соответственно.

При выращивании эпитаксиальных слоев GaAs из растворов Ga—GaAs—Si было обнаружено, что тип проводимости кристаллов зависит от температуры выращивания: при температуре, большей  $850^\circ\text{C}$ , эпитаксиальные слои имеют  $n$ -тип, а при температуре, меньшей  $750^\circ\text{C}$ , кристаллизуется GaAs  $p$ -типа проводимости [76]. Атомы кремния в таких слоях также распределяются между подрешетками галлия и мышьяка [82].

Если эти результаты трактовать с позиции диаграммы состояния системы Ga—As—Si, то можно предположить сложную форму поверхности, ограничивающей область гомогенности GaAs : Si.

Однако такое формальное рассмотрение не позволяет объяснить ряд эффектов, наблюдаемых при жидкостной эпитаксии GaAs : Si, например, зависимость температуры конверсии типа проводимости от кристаллографической ориентации подложки [83, 84] или от содержания кремния вдоль изотермы ликвидуса [83, 85]. На рис. 49, б приведены границы областей ликвидуса, соответствующих кристаллизации пленок GaAs  $n$ -типа (справа от границы) и  $p$ -типа проводимости (слева от границы) для различных кристаллографических ориентаций подложки [83]. При описании подобных эффектов необходимо учитывать кинетические факторы на границе раздела расплава и подложки, а также реакции взаимодействия в твердой фазе различных центров, вносимых кремнием, с носителями тока и дефектами структуры кристалла.

Подробно состояние примеси кремния в кристаллах арсенида галлия рассмотрено в гл. 7.

### *Система Ga—As—Ge*

Система Ga—Ge является эвтектической [1]. Температура эвтектики практически не отличается от температуры плавления чистого галлия. В системе Ge—As образуются два двойных соединения GeAs и GeAs<sub>2</sub>, конгруэнтно плавящиеся при температурах 737 и  $732^\circ\text{C}$  соответственно. Таким образом, тройная система Ga—As—Ge содержит три двойных соединения и поверхность ликвидуса диа-

граммы состояния этой системы должна состоять из шести полей первичной кристаллизации компонентов GaAs, Ge, GeAs, GeAs<sub>2</sub>, Ga и As.

На рис. 50, а показан политермический разрез GaAs—Ge [74, 86—88]. Все сплавы разреза содержат две фазы GaAs и Ge. Эвтектика состава 14,3% (мол.) GaAs плавится при 865° С. Политермический разрез GaAs—GeAs [87] также является квазибинарным (рис. 50, б)

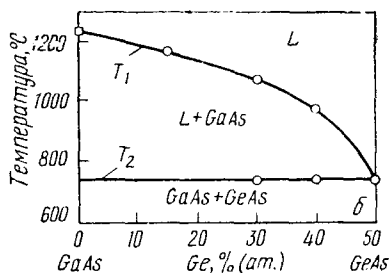
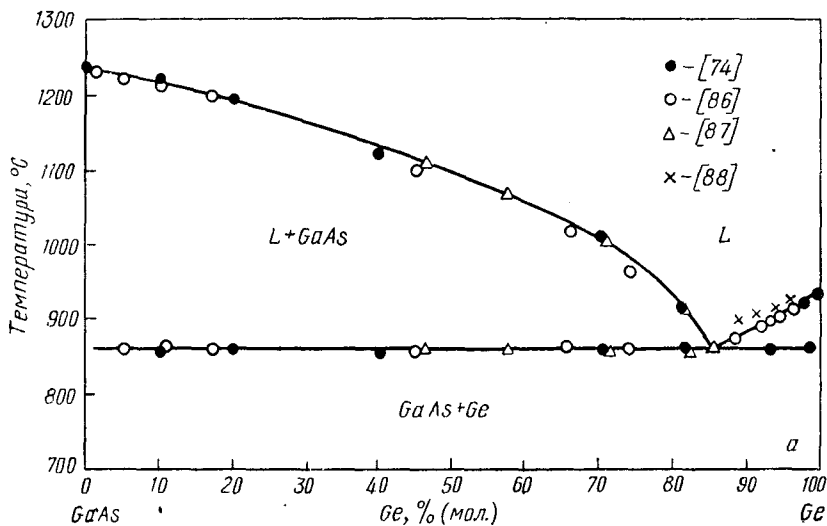


Рис. 50. Политермические разрезы диаграммы состояния Ga—As—Ge: а — GaAs—Ge; б — GaAs—GeAs

и показывает, что поле первичной кристаллизации GaAs примыкает к стороне Ge—As тройной диаграммы состояния (рис. 51). Поэтому температуры инвариантных четырехфазных превращений в частных треугольниках GaAs—Ge—GeAs и GeAs—As—GaAs практически совпадают с эвтектическими температурами простых двойных систем Ge—As [87].

Нами исследован частный треугольник Ga—Ge—GaAs [73]. На рис. 52 приведена диаграмма состояния системы Ga—Ge—GaAs. Большую часть поверхности ликвидуса занимает область первичной кристаллизации GaAs, меньшую часть — область первичной кристаллизации германия. Моновариантная эвтектическая долина, разделяющая эти области, заканчивается в точке E тройной эвтектической

кристаллизации  $L \rightarrow \text{GaAs} + \text{Ge} + \text{Ga}$ , которая лежит вблизи фигуративной точки галлия. Оказалось, что на политермическом разрезе  $\text{GaAs}-\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  температура, соответствующая точке пересечения с эвтектической долиной, всего на  $6^\circ\text{C}$  ниже температуры кристаллизации сплава  $\text{Ge} : \text{Ga} = 50 : 50\%$  (ат.), что дополнительно свидетельствует о близости этой долины к стороне  $\text{Ga}-\text{Ge}$  на концентрационном треугольнике.

Термодинамические оценки [74] поведения растворов вдоль ликвидуса квазибинарного разреза  $\text{GaAs}-\text{Ge}$ , выполненные с помощью

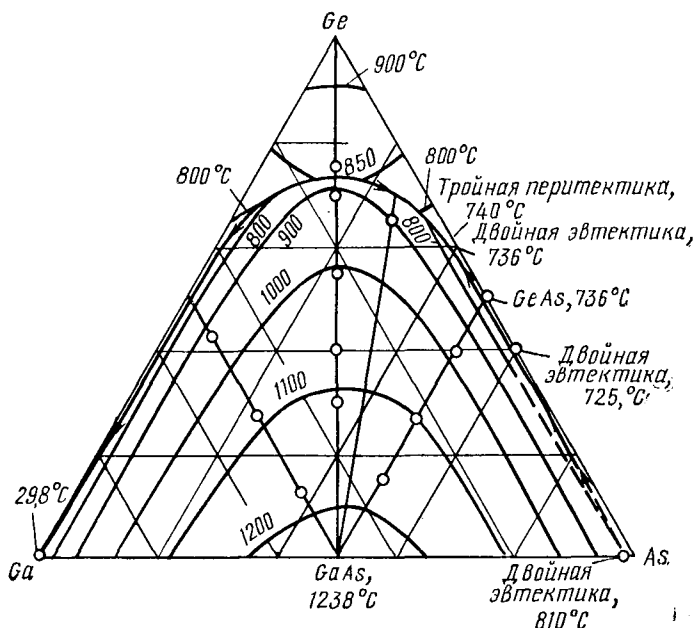


Рис. 51. Диаграмма состояния конденсированной системы  $\text{Ga}-\text{As}-\text{Ge}$  [87]

уравнений (1-31) и (1-42), показали, что в диапазоне температур 1511—1300 К [100—30% (мол.)  $\text{GaAs}$ ] растворы близки к идеальным. При температурах от 1300 К до эвтектической [от 30 до 14,3% (мол.)  $\text{GaAs}$ ] зависимость параметра межмолекулярного взаимодействия  $\alpha_{\text{GaAs}}$  от температуры вдоль ликвидуса описывается уравнением

$$\alpha_{\text{GaAs}} = -9300 + 7,2 T. \quad (3-15)$$

С учетом (3-15), известных величин  $\alpha_{\text{GaAs}}$  в системе  $\text{Ga}-\text{GaAs}$  и с помощью уравнений (2-25) и (2-26) в приближении регулярности тройного жидкого раствора рассчитали приведенные на рис. 52 изотермы ликвидуса при температурах 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 и  $1200^\circ\text{C}$  в области первичной кристаллизации  $\text{GaAs}$ . Изотермы для 850 и  $900^\circ\text{C}$  в области первичной кристаллизации германия получены путем интерполяции.

Поверхность солидуса области первичной кристаллизации  $\text{GaAs}$ . Краткое обсуждение формы поверхности, ограничивающей область

гомогенности GaAs на диаграмме состояния системы Ga—As—Ge, можно провести лишь на основе отрывочных сведений, имеющих в литературе.

Например, в работах [89—93] исследовали часть изотермы растворимости германия в твердом GaAs в системе Ga—As—Ge, выращивая эпитаксиальные слои из жидких растворов, обогащенных галлием. Полученные при этой температуре из жидкой фазы кристаллы исследовали с помощью различных методов, позволяющих определить концентрацию свободных носителей тока в зависимости от концентрации германия в жидкости. Все кристаллы GaAs : Ge имели *p*-тип проводимости, т. е. атомы германия преимущественно замещали узлы подрешетки мышьяка. Крессел с сотрудниками [93] обнаружили несколько кристаллов *n*-типа проводимости, однако эти данные не подтвердили другие исследователи. В работе [94] в эпитаксиальных пленках GaAs : Ge, выращенных при охлаждении растворов от 900 до 875°С, изучали концентрацию носителей тока и общее содержание атомов германия с помощью методов радиоактивного индикатора, локального рентгено-

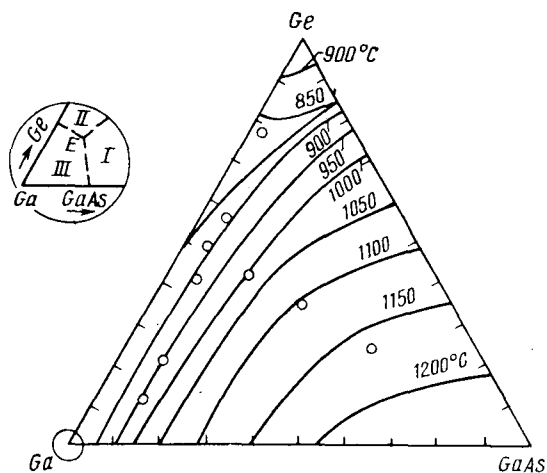


Рис. 52. Частная диаграмма состояния системы Ga—Ge—GaAs [73]. Изотермы поверхности ликвидуса рассчитаны по уравнениям (2-25) и (2-26)

спектрального и масс-спектрального анализом. На рис. 53 показана зависимость концентрации атомов германия и свободных дырок в кристаллах GaAs от содержания германия в растворе вдоль изотермы ликвидуса при 900°С.

Суммарная концентрация ионизованных акцепторных и донорных центров в кристаллах, рассчитанная на основе температурной зависимости коэффициента Холла [94], оказалась равной концентрации атомов германия в GaAs, т. е. практически весь германий в арсениде галлия образует раствор замещения. В то же время из рис. 53 следует, что кристаллы являются слабо компенсированными, т. е. малая часть атомов германия замещает узлы галлия. По мере приближения исходного состава расплава к квазибинарному разрезу GaAs—Ge доля атомов германия, замещающих узлы мышьяка, увеличивается. Если атомы германия в GaAs преимущественно заместили узлы мышьяка, то такой кристалл, по-видимому, состоит из GaAs, германия и избыточного галлия, т. е. состав такого кристалла соответствует треугольнику Ga—Ge—GaAs. Таким образом, из жидкости, состав которой изменяется вдоль почти всей изотермы ликвидуса (см. рис. 51) в треугольнике Ga—Ge—GaAs кристалли-



зуется твердая фаза, состав которой соответствует этому же треугольнику. Поэтому поведение германия при кристаллизации может косвенно свидетельствовать, по-видимому, о некоторой симметричности изотермы солидуса при  $900^\circ\text{C}$  относительно разреза GaAs—Ge. Симметричность области гомогенности GaAs : Ge относительно разреза GaAs—Ge согласуется с тем обстоятельством, что тетраэдрический радиус атома германия составляет  $1,22\text{ \AA}$ , т. е. равен среднему арифметическому тетраэдрических радиусов галлия и мышьяка.

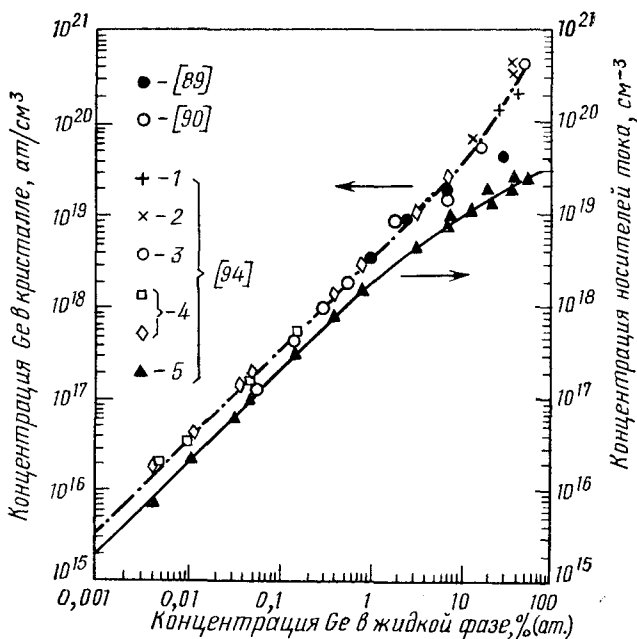


Рис. 53. Концентрация атомов германия и свободных дырок в кристаллах GaAs в зависимости от содержания германия в жидкой фазе вдоль изотермы при  $900^\circ\text{C}$ :

1 — радиоизотопы; 2 — электронный зонд; 3 — масс-спектрокопия; 4 — холловские измерения; 5 — концентрация дырок

Поведение германия при кристаллизации GaAs существенно изменяется, когда процесс выращивания проводят из расплава, состав которого лежит на разрезе GaAs—Ge. В этом случае все кристаллы имеют *n*-тип проводимости (преимущественное замещение атомами германия узлов галлия) и являются сильно компенсированными [95].

Экстраполируя эти экспериментальные данные на концентрационный треугольник GaAs—Ge—As, можно предположить, что у кристаллов GaAs, выращенных из жидкой фазы, состав которой лежит в этом треугольнике, будет *n*-тип проводимости. И, действительно, термообработка кристаллов GaAs : Ge при высоких давлениях пара мышьяка приводила к инверсии их типа проводимости. Подробно этот эффект обсуждается в гл. 7.

Сильная автокомпенсация германия в кристаллах GaAs, выращенных из стехиометрического расплава, позволяет предположить,

что в системе GaAs—Ge концентрация собственных носителей тока превышает при высоких температурах концентрацию свободных электронов ( $\text{Ge}_{\text{Ga}}^+ - \text{Ge}_{\text{As}}^-$ ). Тогда с помощью уравнения (2-56) можно рассчитать политермический разрез GaAs—Ge поверхности солидуса. Необходимая для расчета величина  $\Delta \bar{H}_{\text{Ge}}^s$  была найдена с учетом

$$K_{\text{Ge}}^{1511} = 0,1 \text{ и } \gamma_{\text{Ge}}^{1511} = 0,8 \quad [74],$$

равной  $1,18 \cdot 10^4$  кал/моль. На рис. 54 показана область солидуса квазибинарной системы GaAs—Ge в области первичной кристаллизации GaAs. Там же приведена растворимость германия в GaAs при  $900^\circ \text{C}$ , полученная следующим образом. Из данных работы [94] следует, что в интервале концентрации германия вдоль изотермы ликвидуса при  $900^\circ \text{C}$ , равной  $10^{-3}$ —

—10% (ат.), коэффициент распределения германия практически постоянен и равен  $8,3 \cdot 10^{-3}$ . Некоторое последующее увеличение коэффициента распределения авторы [94] связывают с образованием в кристалле GaAs неравновесных кластеров  $\text{Ge}_2^-$  или  $\text{Ge}_3^-$ . С учетом величины  $K_{\text{Ge}}^{1173\text{K}} = 0,0083$  и концентрации германия в жидкой фазе при  $900^\circ \text{C}$  на ликвидусе GaAs—Ge получили  $X_{\text{Ge}}^s \approx 2,0 \cdot 10^{20}$  ат/см<sup>3</sup>, что удовлетворительно согласуется с рассчитанной кривой на рис. 54.

### Система Ga—As—Sn

Система Ga—Sn является простой эвтектической. Образующаяся эвтектика содержит 8,5% (ат.) Sn и плавится при температуре  $20,6^\circ \text{C}$  [96].

В системе As—Sn образуются два соединения  $\text{Sn}_3\text{As}_2$  и  $\text{SnAs}$ . Хансен и Андерко [1] определили, что первое соединение плавится конгруэнтно, а второе инконгруэнтно при температурах 588 и  $578^\circ \text{C}$  соответственно. Мансури [97] указывает на конгруэнтный характер плавления обоих соединений при температурах 605 и  $596^\circ \text{C}$  соответственно. Паниш [87] показал, что из жидкости, содержащей 60% (ат.) Sn и 40% (ат.) As, при  $577 \pm 2^\circ \text{C}$  кристаллизуется  $\text{Sn}_3\text{As}_2$ .

С помощью дифференциального термического анализа, а также метода определения температуры ликвидуса в условиях отсутствия газовой фазы в работах [87] и [73] была исследована диаграмма состояния тройной системы Ga—As—Sn. На рис. 55, а показан политермический разрез GaAs—Sn этой системы [87, 98—100]. Все образцы системы GaAs—Sn оказались двухфазными, состоящими из GaAs и Sn. Таким образом, разрез GaAs—Sn, как и рассмотренные выше разрезы GaAs—Si и GaAs—Ge, является квазибинарным эвтектическим. Составы эвтектик на этих разрезах в соответствии с известным правилом физико-химического анализа сдвинуты в сторону

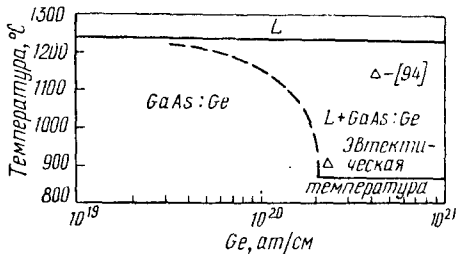


Рис. 54. Область солидуса в системе GaAs—Ge. Пунктиром обозначена кривая, рассчитанная по уравнению (2-56) [74]

легкоплавкого компонента. Приведенный на рис. 55, б политермический разрез GaAs—Sn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [87] без дополнительных исследований объяснить нельзя. Однако из рис. 55, а и б следует, что в частных треугольниках GaAs—Sn—Sn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, GaAs—Sn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>—SnAs и GaAs—

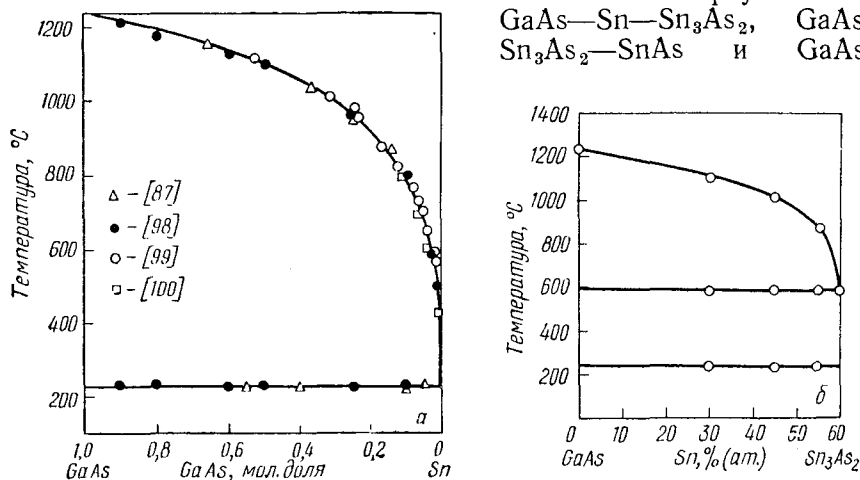


Рис. 55. Политермические разрезы диаграммы состояния системы Ga—As—Sn: а — GaAs—Sn; б — GaAs—Sn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

SnAs—As область первичной кристаллизации GaAs распространяется практически на всю поверхность ликвидуса (рис. 56, а). Аналогичное положение наблюдается и в частном треугольнике

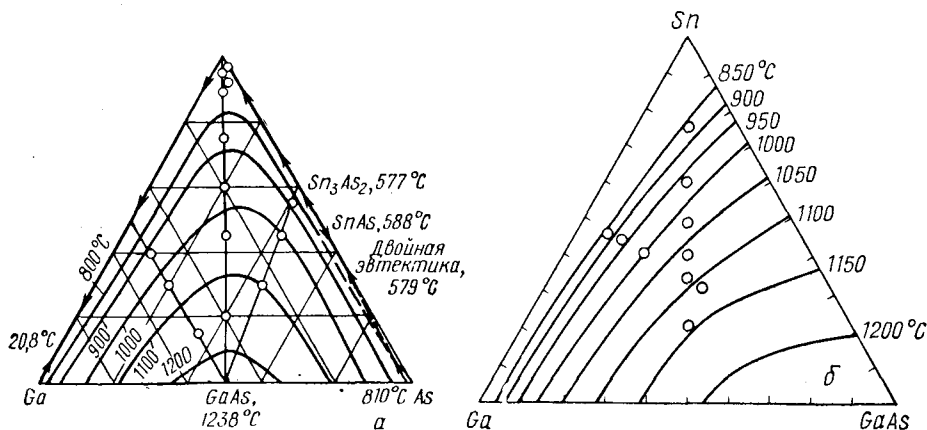


Рис. 56. Диаграмма состояния системы Ga—As—Sn [87] (а) и частная диаграмма состояния системы Ga—GaAs—Sn [73] (б)

Ga—Sn—GaAs (рис. 56, б). В работе [73] показано, что температура ликвидуса в точке, соответствующей пересечению разреза Ga<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>—GaAs и моновариантной эвтектической долины  $L \rightarrow \text{Sn} + \text{GaAs}$ , всего на 2°С ниже температуры ликвидуса системы Ga—Sn при эквиатомном содержании компонентов. Таким образом, области

первичной кристаллизации галлия и олова на поверхности ликвидуса представляют собой чрезвычайно узкие полосы вдоль стороны Ga—Sn. Поэтому практически из жидкости любого состава внутри треугольника Ga—Sn—GaAs кристаллизуется GaAs.

Термодинамический анализ растворов в квазибинарной системе GaAs—Sn [см. уравнения (1-31) и (1-42)] показал, что в диапазоне температур 500—1300 К зависимость  $\alpha_{\text{GaAs}}$  вдоль линии ликвидуса от температуры описывается уравнением

$$\alpha_{\text{GaAs}} = -7000 + 5,71 T. \quad (3-23)$$

При более высоких температурах (1300—1511 К) растворы близки к идеальным.

Подстановкой коэффициентов из уравнения (3-23) в уравнение (2-28) была рассчитана линия ликвидуса квазибинарного разреза GaAs—Sn [98], которая хорошо совпадала с экспериментальными данными. Это позволило определить с помощью уравнения (2-28) содержание GaAs в эвтектике при температуре 230° С; оно оказалось равным  $1,1 \cdot 10^{-2}\%$  (мол.)

Используя уравнения (2-25) и (2-26), с учетом уравнения (3-23) и величины  $\alpha_{\text{GaAs}}$  в системе Ga—GaAs мы рассчитали изотермы ликвидуса системы Ga—Sn—GaAs при температурах 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 и 1200° С, представленные на рис. 56, б [73]. Некоторые рассчитанные по уравнению (2-24) изотермы (рис. 56, а) [87] близки изотермам, приведенным на рис. 56, б.

*Поверхность солидуса области первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Sn.* Частичное представление о характере поверхности, ограничивающей область гомогенности GaAs в системе Ga—As—Sn, можно составить по отрывочным данным, имеющимся в литературе.

Так, в работе [102] исследовали концентрацию свободных электронов в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных из растворов, составы которых изменяли вдоль изотерм ликвидуса при 750 и 650° С в зависимости от содержания олова в исходной жидкой фазе. Результаты, приведенные на рис. 57, дают основание полагать, что вторые ветви кривых, описывающих растворимость олова в твердом GaAs, пройдут выше, т. е. в процессе кристаллизации при указанных температурах из растворов, обогащенных мышьяком, можно получить образцы с большей концентрацией свободных электронов.

Мы рассчитали с помощью уравнения (2-56) растворимость олова в твердом GaAs вдоль квазибинарного разреза GaAs—Sn [98]. Для этого предварительно с учетом коэффициента распределения олова, равного  $(5,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$  [75] и термодинамических свойств разбавленного раствора олова в GaAs, определили  $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}^s = 1,29 \times 10^4$  кал/моль. Результаты расчета и экспериментальные данные [101] приведены на рис. 58. Видно, что расчет хорошо описывает результаты эксперимента.

В монокристаллах GaAs, выращенных из расплава, состав которого соответствует разрезу GaAs—Sn, олово почти в одинаковой концентрации распределялось между подрешетками галлия и мышьяка. Исследуя такие монокристаллы, Аоки [103] показал, что при концентрации примеси в кристалле  $3,5 \cdot 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup> все олово образует раствор замещения, однако холловская концентрация электронов при этом составляет  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, т. е. 70 примесных атомов олова в решетке арсенида галлия приводят к образованию одного свободного электрона и величина  $\text{Sn}_{\text{Ga}}/\text{Sn}_{\text{As}} \approx 1$ .

Исследования температурной зависимости холловских данных эпитаксиальных пленок GaAs, легированных оловом и выращенных

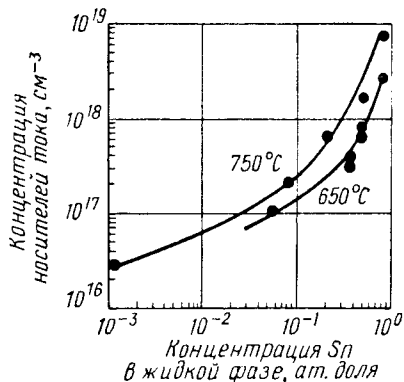


Рис. 57. Зависимость концентрации носителей тока в эпитаксиальных слоях GaAs от содержания олова в жидкой фазе вдоль изотерм ликвидуса при 650 и 750°С [102]

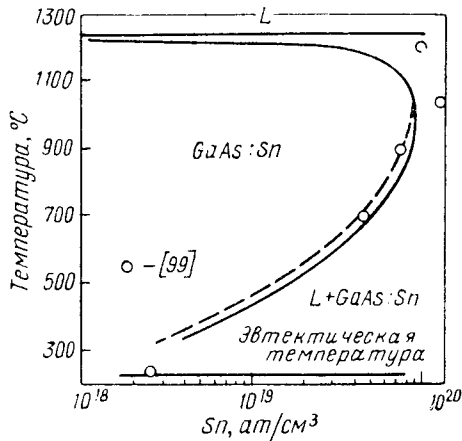


Рис. 58. Область солидуса в системе GaAs—Sn

из раствора, состав которого лежал на изотерме при 850°С вблизи системы Ga—GaAs, показали, что при общем содержании олова  $2,6 \cdot 10^{15}$  ат/см<sup>3</sup> величина  $n = 1,2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> [104]. Таким образом, отношение  $\text{Sn}_{\text{Ga}}/\text{Sn}_{\text{As}} = 2,5$ , т. е. достаточно мало.

Эти изменения величины  $\text{Sn}_{\text{Ga}}/\text{Sn}_{\text{As}}$  свидетельствуют о сложном характере формы поверхности, ограничивающей область гомогенности  $\alpha$ -GaAs на диаграмме состояния Ga—As—Sn.

Канг и Грин [105] выращивали при постоянной температуре подложки эпитаксиальные пленки GaAs из жидких фаз, составы которых лежали на политермических разрезах GaAs—Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> (где  $x$  — молярные доли олова, равные  $1,1 \cdot 10^{-2}$  и  $2,4 \cdot 10^{-2}$ ) поверхности ликвидуса в интервале температур 640—837°С. Концентрация свободных электронов в пленках, выращенных из растворов вдоль обоих разрезов, уменьшалась в зависимости от температуры выращивания по экспоненте с наклоном, равным 18,5 ккал/моль. Этот наклон, по-видимому, связан с уменьшением коэффициента распределения олова при понижении температуры и с увеличением степени компенсации, обусловленным перераспределением олова между подрешетками галлия и мышьяка.

## Система Ga—As—Pb

В двойной системе Ga—Pb [106] с помощью методов измерения декремента затухания и электросопротивления бесконтактным способом обнаружена область расслаивания в жидкой фазе при 586° С почти во всем диапазоне концентрации свинца 2,4—94,5%. Эвтектические смеси, содержащие 0,06 и 94,5% (ат.), плавятся при температурах 297 и 313° С соответственно.

В работе [73] исследовали линию ликвидуса политермического разреза GaAs—Pb диаграммы состояния Ga—As—Pb путем взвешивания остатка кристалла GaAs, нерастворившегося при заданной температуре. Полученные результаты (рис. 59) свидетельствуют об эвтектическом характере этого квазибинарного разреза. Экстраполяция линии ликвидуса к эвтектической температуре в координатах  $\ln X_{\text{GaAs}} = f(1/T)$  позволила получить содержание GaAs в эвтектической смеси, равное  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$  (мол.) GaAs. Металлографический и рентгенофазовый анализы сплавов разреза GaAs—Pb показали присутствие двух фаз: твердых растворов на основе GaAs и Pb [23].

Тетраэдрический радиус атома свинца составляет 1,46 Å, поэтому свинец, образуя раствор замещения в арсениде галлия, занимает узлы подрешетки галлия. Об этом свидетельствуют его донорные свойства в кристалле GaAs.

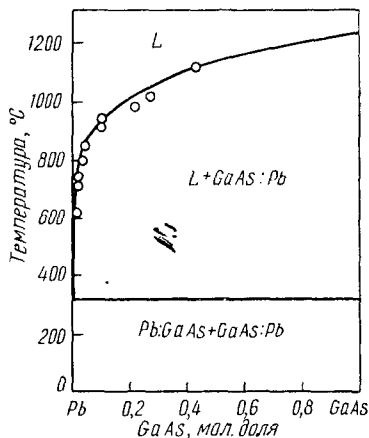


Рис. 59. Политермический разрез GaAs—Pb диаграммы состояния системы Ga—As—Pb [23]

### 5. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ Ga—As—ЭЛЕМЕНТ V ГРУППЫ

#### Система Ga—As—P

Система As—P [1, 107] содержит две твердые фазы, образующиеся по перитектическим реакциям, и твердый раствор фосфора в мышьяке.

В системе Ga—P образуется соединение GaP, конгруэнтно плавящееся при температуре 1465° С [108, 109]. Термодинамический расчет [37] линии ликвидуса [109, 110] в этой системе по уравнению (1-28) показал, что параметр межмолекулярного взаимодействия в жидкости в зависимости от температуры ликвидуса описывается уравнением

$$\alpha_{\text{Ga-P}} = 7900 - 7,00 T. \quad (3-24)$$

При температуре плавления равновесное давление пара фосфора над соединением составляет  $35,0 \pm 1,0$  [108] или  $39,0 \pm 7,0$  ат [37].

Таким образом, в системе Ga—As—P существуют два конгруэнтно плавящихся двойных соединения и инконгруэнтно плавящаяся фаза  $\gamma$ -PAs, поэтому триангуляция области солидуса диаграммы состояния этой системы должна определяться по крайней мере тремя разделительными разрезами. Одним из таких разрезов является GaAs—GaP, выделяющий в системе Ga—As—P частный треугольник Ga—GaP—GaAs. Этот треугольник представляет наибольший интерес для практики выращивания кристаллов твердых растворов  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ .

Паниш [111] исследовал поверхность ликвидуса диаграммы состояния системы Ga—GaP—GaAs с помощью дифференциального термического анализа и фиксировал температуру исчезновения и появления кристаллов твердой фазы в сплаве заданного состава. Последний метод подробно описан в [112] применительно к изучению системы In—Ga—P.

Полученные экспериментальные данные можно использовать для построения изотерм ликвидуса диаграммы состояния системы Ga—GaAs—GaP. Практически вся поверхность ликвидуса этой системы представляет собой область первичной кристаллизации твердых растворов  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ . Из общих правил построения диаграмм состояния следует, что на поверхности ликвидуса должна быть область первичной кристаллизации Ga, отделенная от области первичной кристаллизации  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  моновариантной линией, связывающей эвтектические составы в двойных системах Ga—GaP и Ga—GaAs. Однако соединение GaP и GaAs при низких температурах (200°С) практически нерастворимы в жидком галлии, т. е. эвтектические составы в двойных системах представляют собой практически чистый галлий. Поэтому область первичной кристаллизации галлия на поверхности ликвидуса системы Ga—GaAs—GaP пренебрежимо мала и ее можно не учитывать.

Поскольку процессы выращивания кристаллов обычно предпочитают проводить при низких температурах при прочих равных условиях, то для практического использования изотермы поверхности ликвидуса системы Ga—GaAs—GaP удобно представить в виде номограмм, связывающих температуру ликвидуса и атомные доли мышьяка и фосфора в расплаве, а также содержания GaAs в слое с концентрацией As в жидкой фазе при различных температурах. Примеры таких номограмм представлены на рис. 60, а и б.

Шин [113] с помощью метода определения потери массы образца при растворении в жидком галлии при температурах 945 и 955°С получил точки на поверхности ликвидуса, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными Паниша.

Расчет по уравнениям (2-14а), (2-14б), (2-19), (2-20) и (2-21) позволил Антипасу [114] рассчитать изотермы поверхности ликвидуса системы Ga—GaAs—GaP в квадратичных приближениях Даркена. Необходимые для расчета величины параметров взаимодействия атомов в жидкой фазе были определены для каждой температуры по уравнениям (1-41) и (3-24) для  $\alpha_{\text{Ga-As}}$  и  $\alpha_{\text{Ga-P}}$  соответственно. Линия ликвидуса в системе As—P удовлетворительно описывалась уравне-

нием регулярных растворов (2-28) при условии  $\alpha_{As-P} = 2000$  кал/моль и  $b = 0$ . Аналогично была определена с учетом экспериментальных данных [115] величина  $\alpha_{GaAs-GaP} = 1000$  кал/моль для двойной

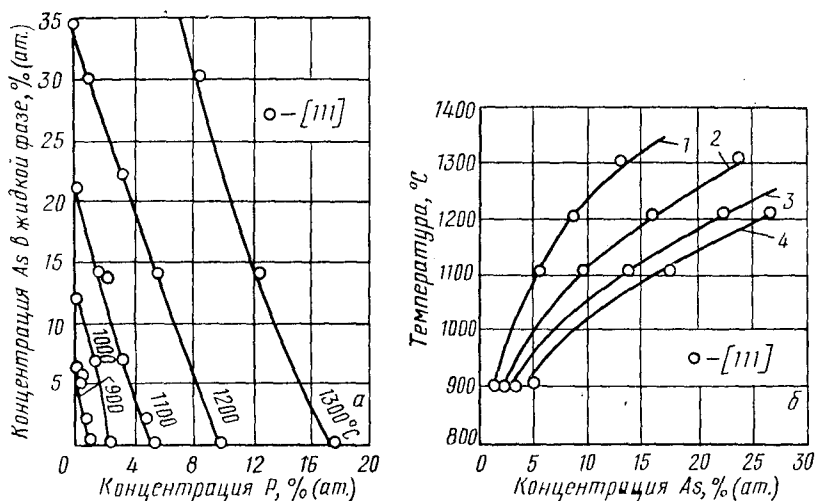


Рис. 60. Частная диаграмма состояния конденсированной системы Ga—GaP—GaAs:

а — изотермы ликвидуса и экспериментальные данные; б — изоконцентры арсенида галлия в эпитаксиальных слоях при различных температурах и составах жидкой фазы [114]:

1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 0,8 мол. долей

твердой системы GaAs—GaP. Энтропии плавления GaP и GaAs были приняты равными 15,0 и 16,64 кал/(К·моль). Рассчитанные изотермы ликвидуса системы Ga—GaAs—GaP при температурах 900—1450° С (через 50 град) приведены на рис. 61.

Поверхность солидуса области первичной кристаллизации  $GaAs_xP_{1-x}$  тройной системы GaAs—GaP—Ga. Н. А. Горюнова [4] и Фольберт [116] показали, что GaAs и GaP образуют непрерывный ряд твердых растворов. Результаты исследования локальных мод ИК-поглощения фосфора в арсениде галлия [117] согласуются с простой моделью замещения атомами фосфора узлов подрешетки мышьяка. Растворимость избыточного галлия в твердом растворе  $GaAs_xP_{1-x}$

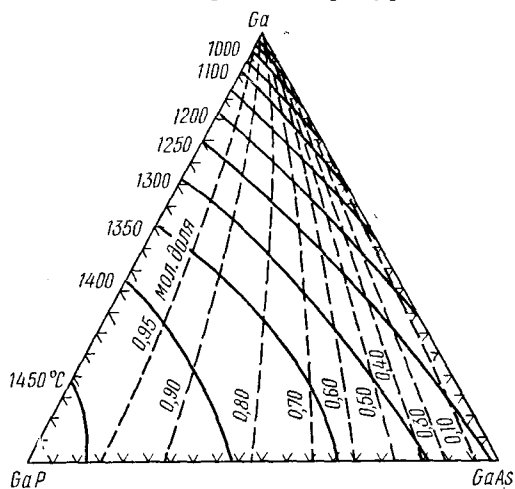


Рис. 61. Изотермы ликвидуса (сплошные линии) и изоконцентры GaP (пунктир), рассчитанные для диаграммы состояния системы Ga—GaP—GaAs [114]



не превышает значений для соответствующих областей гомогенности двойных соединений. Таким образом, поверхность солидуса в области первичной кристаллизации  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  системы  $\text{Ga—GaAs—GaP}$  ограничивает практически двумерный объем, расположенный между линией солидуса квазибинарного разреза  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  и температурой кристаллизации галлия.

Квазибинарный разрез  $\text{GaAs—GaP}$  показан на рис. 62. Сплошные линии рассчитаны [114] по описанной выше методике. Экспериментальные точки определены в работе [115]. Расчет линии солидуса по уравнению регулярных растворов с учетом  $\alpha_{\text{GaAs—GaP}} = 1000$  кал/моль удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Хорошее соответствие с экспериментом наблюдается

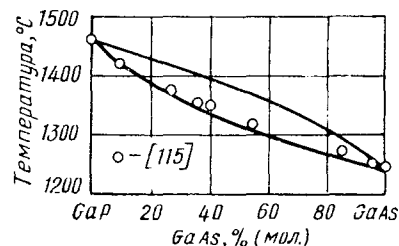


Рис. 62. Диаграмма состояния конденсированной системы  $\text{GaAs—GaP}$ . Линии ликвидуса и солидуса рассчитаны в [114]

и в том случае, если при расчете диаграммы состояния принять избыточную свободную энергию смешения твердого раствора зависящей от состава  $RT(0,2-0,12x)$ , где  $x$  — мольная доля  $\text{GaP}$ , а жидкую фазу — идеальной [118]. В то же время зависимость [118, 119] постоянной решетки твердого раствора от содержания компонентов во всем диапазоне составов — от  $\text{GaAs}$  ( $5,653 \pm 10^{-4}$  Å) до  $\text{GaP}$  ( $5,4506 \pm 5 \cdot 10^{-4}$  Å) — строго подчиняется закону Вегарда, т. е. по этим данным твердые растворы

являются идеальными. Расчеты Стрингфелло [120] показали, что твердый раствор  $\text{GaAs—GaP}$  отличается малой положительной величиной энтальпии смешения, которая почти параболически зависит от состава. Это указывает на близость поведения растворов к идеальному.

Состав твердой фазы, кристаллизующейся из жидких растворов вдоль различных изотерм ликвидуса, определяли в [112]. Исследования эпитаксиальных пленок и пластинчатых кристаллов, полученных в процессе кристаллизации растворов известных составов при снижении температуры приблизительно на  $20^\circ\text{C}$  от равновесной температуры ликвидуса, позволило построить кривые, описывающие зависимость концентрации арсенида галлия в эпитаксиальном слое твердого раствора от содержания мышьяка в исходной жидкой фазе (рис. 60, б). На том же рисунке даны рассчитанные кривые [114], хорошо согласующиеся с экспериментальными.

Антипас [114] предположил, что составы исходной жидкой фазы и эпитаксиального слоя равновесны (выше мы показали, что это допущение несправедливо), и с помощью уравнений (2-14а), (2-14б), (2-19), (2-20) и (2-21) на основе экспериментальных данных [112] рассчитал составы твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью вдоль различных изотерм ликвидуса. Это позволило ему определить на поверхности ликвидуса политермические линии, описывающие составы жидкой фазы, из которой кристаллизуется твер-

дый раствор постоянного состава. Эти политермы—изоконцентраты показаны пунктиром на рис. 61.

По-видимому, как и для других систем (см. п. 3), эти данные можно рассматривать не как элементы диаграммы состояния, а лишь как эффективные концентрации эпитаксиальных слоев твердых растворов.

### Система Ga—As—Sb

В системе Sb—As [1] образуется непрерывный ряд твердых растворов, причем линия ликвидуса имеет минимум при 605° С, что соответствует содержанию мышьяка в системе 19,5% (ат.)

Предполагая раствор As—Sb регулярным, параметр  $\alpha_{As-Sb}$  определен равным  $\alpha_{As-Sb} \approx 2400$  кал/моль.

В двойной системе Ga—Sb образуется соединение GaSb, конгруэнтно плавящееся при температуре 712° С. Расчет по уравнению (1-28) с учетом экспериментальных данных [110] показал, что вдоль линии ликвидуса температурная зависимость параметра межмолекулярного взаимодействия в этой системе описывается уравнением

$$\alpha_{GaSb} = 11\,500 - 13,0 T. \quad (3-25)$$

Рентгеновское исследование сплавов системы GaAs—GaSb, отожженных при температурах ниже температуры плавления GaSb, показало [68] заметную растворимость GaSb в GaAs, на основании чего авторы предположили возможность образования непрерывного ряда твердых растворов. Н. А. Горюнова и Н. Н. Федорова [60] не подтвердили это предположение. Однако позднее Страуманис и Ким [121] обнаружили непрерывный ряд твердых растворов в системе GaAs—GaSb. Изменение параметра решетки в зависимости от состава в диапазоне 0—50% (мол.) GaAs описывалось законом Вегарда (что согласуется с данными [122]), а при большей концентрации GaAs наблюдали отрицательные отклонения от этого закона.

Таким образом, триангуляция диаграммы состояния системы Ga—As—Sb определяется, в частности, разрезом GaAs—GaSb. Это позволяет рассматривать диаграмму состояния частной тройной системы Ga—GaAs—GaSb.

Антипас и Джеймс [123] с помощью уравнений (2-14а), (2-14б), и (2-19)—(2-21) рассчитали изотермы поверхности ликвидуса этой диаграммы состояния, приведенные на рис. 63.

Поверхность солидуса области первичной кристаллизации GaAs—GaSb тройной системы Ga—As—Sb. На основании рентге-

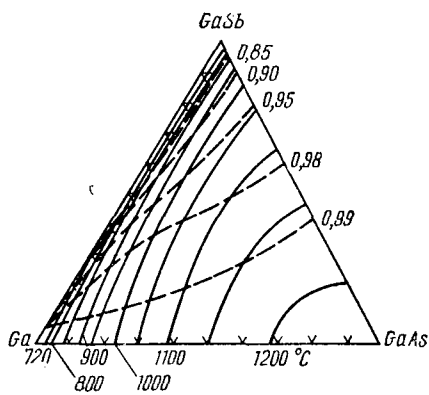


Рис. 63. Частная диаграмма состояния конденсированной системы Ga—GaAs—GaSb, рассчитанная в [123]. Сплошные линии — изотермы ликвидуса; пунктиры — изоконцентраты, соответствующие молярным долям GaAs

повских данных [124], предположив справедливость закона Вегарда для твердых растворов системы GaAs—GaSb, можно построить часть линии солидуса этой квазибинарной системы (рис. 64). Растворимость галлия в твердых GaAs и GaSb пренебрежимо мала, поэтому поверхность солидуса диаграммы состояния в области первичной кристаллизации GaAs—GaSb (эта область занимает почти всю поверхность ликвидуса) ограничивает практически двумерное пространство под линией солидуса системы GaAs—GaSb. Если принять твердый раствор GaAs—GaSb регулярным, то экспериментальные данные на рис. 64 позволяют рассчитать  $\alpha_{\text{GaAs—GaSb}} = 4500$  кал/моль. Расчет с помощью уравнений (2-14а) и (2-14б) с учетом приведенной на рис. 63 поверхности ликвидуса и величины  $\alpha_{\text{GaAs—GaSb}} =$

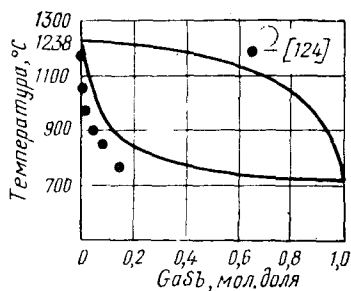


Рис. 64. Диаграмма состояния конденсированной системы GaAs—GaSb. Линии ликвидуса и солидуса рассчитаны в [123]

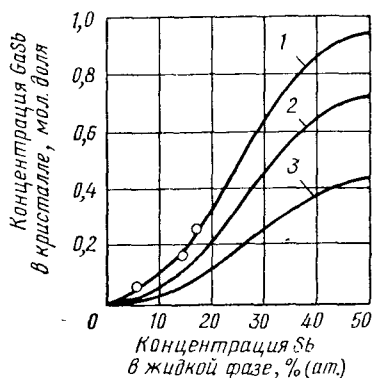


Рис. 65. Зависимость концентрации GaSb в эпитаксиальном слое от содержания сурьмы в жидкой фазе при различных температурах °С:

1 — 720; 2 — 750; 3 — 800

$= 4500$  кал/моль позволяет определить положение конод при кристаллизации твердых растворов. Результаты расчета показаны на рис. 63 пунктирными линиями на поверхности ликвидуса. Составы жидкой фазы, соответствующие этим политермическим линиям, находятся в равновесии с твердой фазой постоянного состава (содержание GaAs в равновесной твердой фазе указано для каждой линии).

Рассчитанные значения ликвидуса и солидуса квазибинарной системы GaAs—GaSb приведены на рис. 64.

Из рис. 63 следует, что заметную концентрацию GaSb в твердом растворе можно получить только при низкой температуре выращивания. Результаты расчета для низких температур приведены на рис. 65 в виде номограммы, связывающей составы жидкой [% (ат.) Sb] и твердой [% (мол.) GaSb] фаз, равновесных при температуре  $T$ .

Антипас и Джеймс [123] выращивали эпитаксиальные пленки  $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  при температуре 720° С из жидкости, состав которой соответствовал изотерме ликвидуса 720° С на поверхность [100] подложки из GaAs. Концентрация GaSb в полученных образцах находилась в хорошем соответствии с рассчитанной номограммой (см. рис. 65). Исследование оптической ширины запрещенной зоны эпитаксиальных пленок подтвердило, что они представляют собой

твердый раствор. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллизация твердых растворов  $Ga_xSb_{1-x}As$  из жидкой фазы состава  $Ga-GaSb-GaAs$  на подложку арсенида галлия происходит в условиях, близких к равновесным. По-видимому, аналогичная ситуация будет наблюдаться и в других случаях жидкофазовой эпитаксии, когда температура плавления подложки соответствует максимальной температуре поверхности ликвидуса, а состав исходной жидкой фазы лежит внутри частного треугольника, вершине которого соответствует материал подложки.

## 6. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ Ga—As — ЭЛЕМЕНТ VI ГРУППЫ

### *Система Ga—As—Te*

В двойной системе Ga—Te образуются два конгруэнтно плавящихся соединения  $Ga_2Te_3$  и GaTe. Температуры плавления соединений, по данным разных авторов, составляют  $792$  [125] или  $790^\circ C$  [126] и  $835$  [125] или  $824^\circ C$  [126] для первого и второго соединения соответственно. Паниш [127] определил эти температуры равными  $789 \pm 2^\circ C$  и  $827 \pm 3^\circ C$  соответственно для  $Ga_2Te_3$  и GaTe. Сообщалось [125] об инконгруэнтно плавящихся соединениях  $Ga_3Te_2$  и  $GaTe_3$ . Последнее соединение было идентифицировано при металлографических исследованиях [128]. Однако рентгенофазовым анализом не было обнаружено следов соединений  $Ga_3Te_2$  и  $GaTe_3$  в образцах, охлажденных после дифференциального термического анализа [127]. В работе [129] показано, что  $Ga_2Te_3$  имеет область гомогенности в интервале  $59,5-60,0\%$  (ат.) Te, причем максимальная температура плавления отмечена у соединения, содержащего  $59,85\%$  (ат.) Te. Вблизи фигуративной точки галлия имеется область несмешивающихся жидкостей [106, 125].

Хансен [1] приводит диаграмму состояния системы As—Te, содержащую одно соединение  $As_2Te_3$ , плавящееся конгруэнтно при  $362^\circ C$  и область отсутствия растворимости в жидкой фазе, содержащей более  $50\%$  (ат.) As. Эти данные подтверждены исследованием [130], где показано, что в системе As—Te имеются две эвтектики, содержащие  $20$  и  $50\%$  (ат.) As и область расслоения в жидкой фазе в диапазоне концентраций  $55-80\%$  (ат.) As. В работе [131] не обнаружена область существования двух жидких фаз.

Таким образом, в системе Ga—As—Te содержатся по крайней мере четыре конгруэнтно плавящихся двойных соединения, что существенно осложняет триангуляцию диаграммы состояния этой системы.

Политермический разрез GaAs—Te диаграммы состояния Ga—As—Te построен на рис. 66 на основании температур тепловых эффектов, обнаруженных с помощью метода дифференциального термического анализа [127, 132]. Микрорентгеноспектральные исследования сплавов, содержащих менее  $75\%$  (мол.) Te в исходной загрузке, позволили обнаружить фазы, близкие по составу к GaAs,  $Ga_2Te_3$

и  $As_2Te_3$ . При содержании в исходном сплаве более 75% (мол.) Te в шлифах были обнаружены фазы, идентифицированные как  $As_2Te_3$  и  $Ga_2Te_3$  [132]. Рентгеновский фазовый анализ [127] подтвердил также присутствие трех фаз: GaAs,  $Ga_2Te_3$  и  $As_2Te_3$  в сплавах, содержащих менее 75% (мол.) Te. В образце, полученном при охлаждении сплава, содержащего 75% (мол.) Te (что соответствует точке пересечения проекций политермических разрезов GaAs—Te и  $Ga_2Te_3$ — $As_2Te_3$ ), обнаружены две фазы  $As_2Te_3$  и  $Ga_2Te_3$ . Это согласуется с эвтектическим характером разреза  $As_2Te_3$ — $Ga_2Te_3$  [133]: эвтектика содержит 80% (мол.)  $As_2Te_3$  и плавится при темпе-

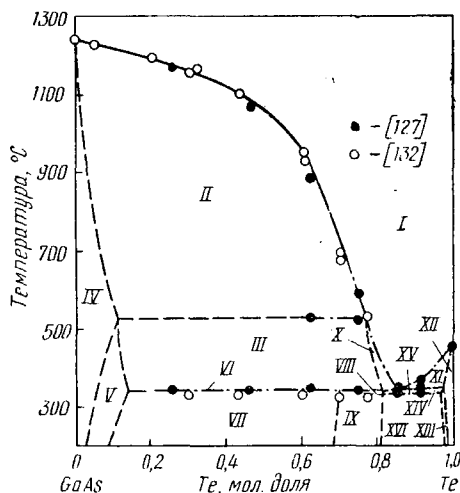


Рис. 66. Политермический разрез GaAs—Te диаграммы состояния конденсированной системы Ga—As—Te:

сплошная линия обозначает рассчитанную линию ликвидуса; штрихпунктирные линии — интерполяция экспериментальных данных; пунктир — внесмащтабные (увеличенные по оси составов) области. Цифрами I—XVI обозначены области существования различных фаз и линии фазовых превращений: I — жидкость; II — жидкость + GaAs (тв); III — жидкость + GaAs (тв) →  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв); IV — GaAs (тв); V — GaAs (тв) +  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв); VI — жидкость + GaAs (тв) →  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  +  $As_2Te_3$  (тв); VII — GaAs (тв) +  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв) +  $As_2Te_3$  (тв); VIII — жидкость +  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв) +  $As_2Te_3$  (тв); IX —  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв) +  $As_2Te_3$  (тв); X — жидкость +  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв); XI — жидкость + Te (тв); XII — Te (тв); XIII — Te (тв) +  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв); XIV — жидкость +  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв) + Te (тв); XV — жидкость +  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв) + Te (тв) +  $As_2Te_3$  (тв); XVI — Te (тв) +  $\alpha$ - $Ga_2Te_3$  (тв) +  $As_2Te_3$  (тв)

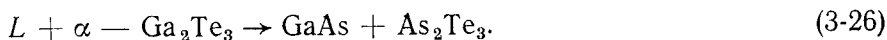
ратуре 350° С. При большем содержании теллура в исходной загрузке в образцах идентифицировали три фазы:  $Ga_2Te_3$ ,  $As_2Te_3$  и Te. Таким образом политермический разрез GaAs—Te не является секущим, т. е. не определяет триангуляцию системы и пересекается секущим разрезом  $Ga_2Te_3$ — $As_2Te_3$ . Поэтому другими секущими разрезами тройной диаграммы состояния при отсутствии тройных соединений должны являться политермические разрезы GaAs—GaTe, GaAs— $Ga_2Te_3$  и GaAs— $As_2Te_3$ .

Действительно разрез GaAs—GaTe является простым эвтектическим, причем состав эвтектики смещен к GaTe [134]. Дополнительный тепловой эффект, обнаруженный ниже эвтектической температуры [127], обусловлен, по-видимому, некоторым смещением состава расплавов с разреза GaAs—GaTe. Линия ликвидуса политермического разреза GaAs— $Ga_2Te_3$  аналогична линии ликвидуса квазибинарной диаграммы состояния с перитектикой. Дополнительные тепловые эффекты, обнаруженные при исследовании термограмм охлаждения сплавов [127], составы которых лежат на этом разрезе, связаны, по-видимому, со следующим обстоятельством. В процессе охлаждения сплавов перитектическая реакция  $L + GaAs \rightarrow \alpha$ - $Ga_2Te_3$  (инвариантная для квазибинарной системы) не доходит до равновесия

и дальнейшее охлаждение сопровождается превращениями с участием жидкой фазы. Кристаллизация заканчивается при температуре двойной эвтектики  $L \rightarrow \alpha\text{-Ga}_2\text{Te}_3 + \text{GaTe}$ . В соответствии с этим на термограммах [127] площадь под пиком последнего теплового эффекта увеличивается при повышении содержания  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  в исходной загрузке.

Использование для триангуляции системы Ga—As—Te метода, основанного на определении состава включений второй фазы в кристаллах (см. гл. 1, п. 1), выращенных из легированных теллуром расплавов арсенида галлия, в зависимости от содержания мышьяка в расплаве, подтвердило, что секущими являются разрезы  $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{—As}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{GaAs—GaTe}$  и  $\text{GaAs—Ga}_2\text{Te}_3$  [132]. При существенном отклонении состава расплава от стехиометрического в сторону избытка галлия включения содержали три фазы: GaAs, GaTe и Ga. При меньшем обогащении расплава галлием были обнаружены фазы, близкие по составу к GaAs и эвтектике  $\text{GaTe—Ga}_2\text{Te}_3$ .

Трактовка экспериментальных данных, полученных в области политермического разреза  $\text{GaAs—As}_2\text{Te}_3$ , затруднена. Рентгенограммы порошков сплавов, составы которых соответствуют разрезу  $\text{GaAs—As}_2\text{Te}_3$ , показали присутствие четырех фаз: GaAs,  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Te}_3$  и As [127]. Включения второй фазы в кристаллах GaAs, легированных теллуром и выращенных из расплава, обогащенного мышьяком, содержали те же фазы [132]. Появление четырех фаз в образцах может быть, в частности, связано с неполным протеканием перитектического взаимодействия жидкости, обогащенной мышьяком с твердым раствором  $\alpha\text{-Ga}_2\text{Te}_3$  по реакции



Термодинамическая оценка вероятности протекания реакции (3-26) показала [132], что при высоких температурах она сдвинута влево, а при понижении температуры — вправо, что подтверждает возможность ее протекания.

Паниш для объяснения тепловых эффектов на разрезе  $\text{GaAs—As}_2\text{Te}_3$  предполагает существование тройного соединения (по аналогии с  $\text{InAs}_2\text{Se}_3$  в системе In—As—Se [135]), состав которого, однако, отличается от  $\text{GaAs}_2\text{Te}_3$ .

На основании описанных политермических разрезов можно построить некоторые элементы диаграммы состояния системы Ga—As—Te, представленной на рис. 67. Область первичной кристаллизации  $\alpha\text{-GaAs}$  занимает значительную часть поверхности ликвидуса. Изотермы ликвидуса, проведенные путем интерполяции экспериментальных данных, сдвинуты в сторону разрезов  $\text{GaAs—GaTe}$  и  $\text{GaAs—Ga}_2\text{Te}_3$ .

Для практики выращивания монокристаллов GaAs, легированных теллуром, большой интерес представляют области существования фаз на политермическом разрезе GaAs—Te. На рис. 66 показана качественная картина этого политермического разреза в предположении эвтектических превращений в  $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{—Te—As}_2\text{Te}_3$ , не про-

тиворечащая экспериментальным данным и общим правилам построения диаграмм состояния. Там же приведены (вне масштаба по оси составов) области равновесных твердых фаз.

Поверхность солидуса в области первичной кристаллизации GaAs в системе Ga—As—Te. Из приведенной на рис. 67 диаграммы состояния Ga—As—Te следует, что область первичной кристаллизации GaAs располагается в нескольких частных треугольниках: Ga—GaTe—GaAs, GaTe—Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—GaAs, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—GaAs и GaAs—

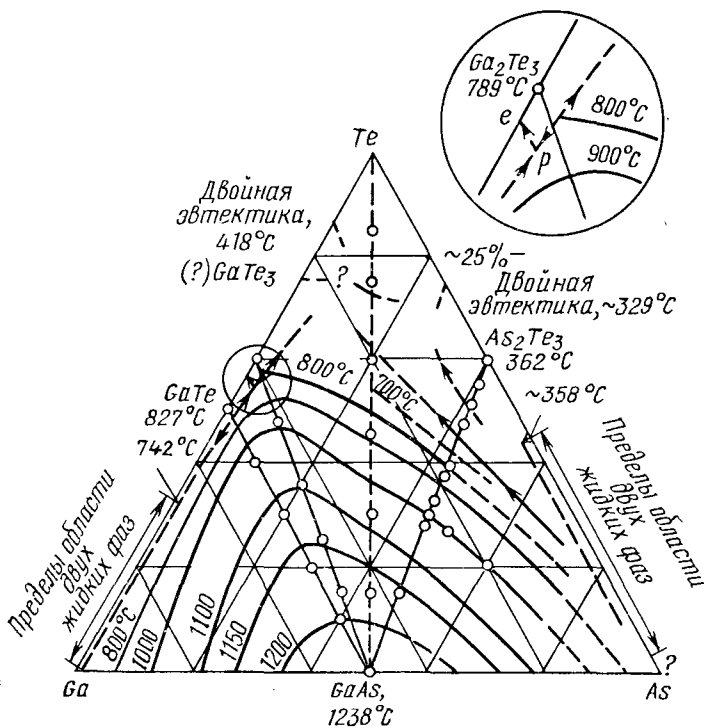


Рис. 67. Диаграмма состояния конденсированной системы Ga—As—Te. Цифрами обозначены изотермы ликвидуса области первичной кристаллизации GaAs [127]

As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—As. Поэтому кристаллы GaAs, легированные теллуром, можно рассматривать как твердые растворы соответствующих компонентов на основе GaAs в зависимости от того, к каким частным треугольникам эти растворы относятся. При этом во всех треугольниках коэффициент распределения теллура (т. е. отношение суммарной концентрации Te в твердом растворе на основе GaAs к его концентрации в равновесной жидкой фазе) в GaAs меньше единицы.

Из политермического разреза GaAs—Te (рис. 66) следует, что GaAs и Te не могут сосуществовать. Поэтому кристалл GaAs, выращенный из расплава, состав которого соответствует разрезу GaAs—Te, следует рассматривать как твердый раствор Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в GaAs. Однако малая концентрация примеси в кристалле приводит к дис-

социации соединения и можно считать растворимость теллура в GaAs при температуре кристаллизации последнего атомарной. При этом теллур занимает узлы в подрешетке мышьяка и является простым, водородоподобным донором. В процессе охлаждения однофазный слиток достигает температур (рис. 66), при которых в равновесии находятся две твердые фазы: растворы на основе GaAs и  $Ga_2Te_3$ . При этих температурах в кристалле должно начаться выделение второй фазы —  $Ga_2Te_3$ . Трансмиссионная электронная микроскопия подтвердила образование в кристаллах GaAs, легированных теллуром, когерентных выделений фазы  $Ga_2Te_3$  [136]. Кинетические ограничения процесса выделения второй фазы в монокристалле могут привести к тому, что он не протекает до конечной стадии образования  $Ga_2Te_3$ , а останавливается на промежуточном этапе — например, переходе части атомов теллура в междоузлия с образованием дефектов упаковки внедренного типа. Последнее показано при рентгеновском исследовании параметра решетки кристаллов GaAs, легированных теллуром [137], при измерении канального эффекта с помощью ионов гелия [138] и путем электронной трансмиссионной микроскопии [139].

Вулей и Смит [140] исследовали параметр решетки отожженных сплавов системы GaAs— $Ga_2Te_3$  в зависимости от состава и показали, что в диапазоне 35—100% (мол.)  $Ga_2Te_3$  существует область твердых растворов, характеризующихся отрицательным отклонением от закона Вегарда. Растворимость  $Ga_2Te_3$  в твердом GaAs была ниже чувствительности определения рентгеновского анализа. Это согласуется с перитектическим характером политермического разреза GaAs— $Ga_2Te_3$ .

В работе [141] исследовали изотерму солидуса при 1000° С, определяя с помощью радиоактивного индикатора  $Te^{129}$  концентрацию теллура в эпитаксиальных пленках GaAs, выращенных из жидкой фазы. Состав последней изменяли вдоль изотермы ликвидуса в интервале  $10^{-3}$ —0,4% (ат.) Te, т. е. на участке изотермы ликвидуса, лежащем в треугольнике Ga—GaTe—GaAs. Полученные данные свидетельствуют о постоянстве величины коэффициента распределения, равного 0,35.

Различная природа твердых растворов на основе GaAs в разных частных треугольниках диаграммы состояния системы Ga—As—Te приводит, по-видимому, к различным состояниям атомов теллура в кристаллах и пленках GaAs, выращенных из расплавов, составы которых лежат в этих треугольниках. Это усложняет влияние примеси теллура на свойства кристаллов GaAs, в частности, на концентрацию свободных электронов. В кристаллах, выращенных из стехиометрических расплавов разреза GaAs—Te (при  $T \rightarrow 1511$  К) концентрация свободных электронов равна или, начиная с критической концентрации  $\sim 3,5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, меньше содержания атомов теллура [142—144]. Термообработка при температуре 1100° С с последующей закалкой приводит к повышению  $n$  [145]. В монокристаллах GaAs, выращенных нами из расплавов разрезов GaAs—GaTe и GaAs— $Ga_2Te_3$ , зависимость  $n = f(N_{Te})$  носит более сложный



характер [146]. В эпитаксиальных пленках GaAs, выращенных из расплавов вдоль изотермы ликвидуса  $1000^\circ\text{C}$  в треугольнике Ga—GaTe—GaAs, величина  $n$  при малых концентрациях примеси существенно превышала  $N_{\text{Te}}$ .

Аналогичные результаты получены Кангом и Грином [105]. Они исследовали концентрацию свободных электронов в эпитаксиальных пленках GaAs, легированных теллуром и выращенных в изотермических условиях из расплавов, составы которых лежали на политермическом разрезе GaAs—Ga<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> ( $x$  — мольная доля теллура в галлии, равна  $3,5 \cdot 10^{-6}$ ), при различных температурах в интервале  $700\text{—}850^\circ\text{C}$ . Повышение температуры процесса выращивания приводило к уменьшению величины  $n$  по экспоненте, имеющей наклон в координатах  $\ln n = f(1/T)$ , равный  $46,0$  ккал/моль.

Значения  $n$  при  $700$  и  $850^\circ\text{C}$  составляли  $5 \cdot 10^{17}$  и  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> соответственно и превышали концентрацию атомов теллура в исходном жидком растворе в  $5,9$  и  $1,1$  раза. Помимо возможного резкого увеличения растворимости Te в GaAs по разрезам GaAs—GaTe и GaAs—Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> причиной изложенного может быть один из эффектов: или концентрация свободных электронов превышает концентрацию атомов теллура в кристалле, или расслаивание жидкости приводит к ее существенному обогащению теллуром. При этом оба эффекта усиливаются при понижении температуры процесса кристаллизации.

### *Система Ga—As—Se*

В двойной системе Ga—Se образуются два соединения GaSe и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, плавящиеся конгруэнтно при температурах  $938 \pm 5$  и  $1010 \pm 5^\circ\text{C}$  соответственно [126, 147—149]. В интервале концентраций селена  $4\text{—}17\%$  (ат.) в жидкой фазе происходит расслаивание. При температуре  $930^\circ\text{C}$  в результате перитектической реакции образуется Ga<sub>2</sub>Se. В соединении Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, имеющем сингулярную точку плавления, обнаружена область гомогенности в твердом состоянии [150].

Система As—Se также содержит двойные соединения: As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и AsSe с температурами конгруэнтного плавления  $360$  и  $280^\circ\text{C}$  соответственно [151, 152]. В [153] температура плавления As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> определена равной  $368 \pm 4^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в системе Ga—As—Se образуются несколько двойных соединений, и изотермы ликвидуса и солидуса области первичной кристаллизации твердого раствора на основе GaAs могут проходить через различные частные треугольники при триангуляции диаграммы состояния этой системы.

В системе GaAs—Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> образуется непрерывный ряд твердых растворов [140, 154], поведение которых обнаруживает значительное отклонение от закона Вегарда. Исследование электрических свойств кристаллов GaAs, легированных селеном, показало, что поведение этой примеси во многом аналогично поведению теллура. Если состав исходного расплава соответствует разрезу GaAs—Se,

то селен является донором, причем при малых его концентрациях в кристалле каждый атом селена обуславливает появление одного электрона в зоне проводимости. При концентрациях селена, превышающих критическую, часть примеси в кристалле находится в электрически нейтральном состоянии [143, 144, 155].

В эпитаксиальных пленках GaAs, выращенных из расплавов, составы которых соответствуют политермическому разрезу поверхности ликвидуса GaAs—Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> ( $x \ll 1$ ), концентрация свободных электронов превышала концентрацию атомов селена в жидкой фазе. При температурах кристаллизации 840 и 730° С их отношение составляло ~5 и ~10 соответственно [156], хотя коэффициент распределения селена или его соединений между твердым раствором на основе GaAs и жидкой фазой должен быть меньше единицы. Такое поведение селена аналогично поведению теллура при выращивании легированных монокристаллических пленок GaAs и имеет, по-видимому, те же причины.

### *Система Ga—As—S*

В двойной системе Ga—S [157] образуются два соединения с открытым максимумом GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, плавящиеся при  $1015 \pm 10$  и  $1120 \pm 10^\circ$  С, а также два соединения Ga<sub>2</sub>S и Ga<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, плавящиеся инконгруэнтно при 960 и 1020° С соответственно.

В системе As—S [1] в диапазоне составов 32—100% (ат.) S обнаружена область расслаивания в жидкой фазе. Два соединения As<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> конгруэнтно плавятся при температурах 321 и 310° С соответственно.

В кристаллах GaAs, выращенных из стехиометрического, легированного серой, расплава при температуре, близкой к 1511 К, поведение серы [143, 144] аналогично поведению других донорных примесей VI группы: селена и теллура. Исследование кристаллов GaAs, легированных серой в процессе диффузии [158], также показало, что при высоких концентрациях большая часть примеси находится в электрически неактивной форме.

### *Система Ga—As—Cr*

В двойной системе Ga—Cr [159] образуется несколько инконгруэнтно плавящихся соединений с различными температурами плавления: Cr<sub>3</sub>Ga (1700° С), CrGa (860° С), Cr<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> (750° С) и CrGa<sub>4</sub> (710° С).

Диаграмма состояния системы Cr—As неизвестна. Рентгеновский анализ спеченных порошков, приготовленных из хрома и мышьяка высокой степени чистоты, позволил обнаружить соединения: CrAs, кристаллизующийся в орторомбической решетке, Cr<sub>3</sub>As<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>As, имеющие тетрагональную структуру [160].

Диаграмма состояния тройной системы Ga—As—Cr пока не исследована. Вместе с тем, хром является одной из основных легирующих примесей при получении полуизолирующего арсенида галлия и диаграмма состояния этой системы представляет большой практический интерес.

*Поверхность ликвидуса области первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Cr.* Информацию о некоторых элементах диаграммы состояния системы Ga—As—Cr можно получить на основе результатов исследования особенностей поведения хрома при кристаллизации арсенида галлия. В работе [161] выращивали текстурированные кристаллы GaAs, легированные хромом, при различных значениях давления пара мышьяка в запаянной ампуле. Состав эвтектики, выпадающей в кристаллах в виде иголок и ламелей, определяли с помощью химического и рентгеновского анализов остатка после растворения матрицы. Эвтектика содержала 64,6% GaAs и 35,4% CrAs. Наши исследования состава включений второй фазы в монокристаллах арсенида галлия, легированных хромом [162], подтвердили, что области первичной кристаллизации GaAs и CrAs имеют общую границу.

С помощью дифференциального термического анализа нами были исследованы температуры фазовых превращений в сплавах, фигуративные точки которых лежали на разрезах: GaAs—Cr, GaAs—Cr<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>, GaAs—Cr<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>, GaAs—CrGa<sub>4</sub> и GaAs—Cr<sub>0,1</sub>Ga<sub>0,9</sub>. Таким образом, была изучена часть диаграммы состояния Ga—Cr—GaAs, поскольку эти сплавы представляют интерес при проведении процесса жидкофазовой эпитаксии GaAs в открытой системе. В сплавах всех разрезов было обнаружено шесть превращений, сопровождающихся тепловыми эффектами. На основе изученных разрезов была построена граница области первичной кристаллизации GaAs : Cr на поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы Ga—As—Cr, изображенная на рис. 68, а. Положение этой границы вблизи фигуративной точки галлия получено на основании экспериментальных данных [163]. Область первичной кристаллизации GaAs : Cr занимает небольшую часть концентрационного треугольника. На каждом из исследованных разрезов можно было видеть, что двухфазное равновесие жидкости с твердым GaAs : Cr возможно только в узком интервале температур ниже температуры ликвидуса. Нижний предел этого интервала, связанный, по-видимому, с образованием второй твердой фазы, составлял для разрезов GaAs—Cr, GaAs—Cr<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>, GaAs—Cr<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>, GaAs—CrGa<sub>4</sub> и GaAs—Cr<sub>0,1</sub>Ga<sub>0,9</sub> соответственно, 1175, 1110, 1090, 1050 и 975° С.

Экспериментальная идентификация фазовых превращений в системе Ga—As—Cr достаточно сложна. На рис. 68, б показаны проекции моновариантных линий, описывающих возможные реакции взаимодействия в системе Ga—Cr—GaAs. Эти реакции согласуются с элементами диаграммы состояния двойной системы Ga—Cr и не противоречат характеру исследованных политермических разрезов. Приведенные на рис. 68, а изотермы ликвидуса области первичной кристаллизации GaAs для температур 950, 1000, 1050, 1100, 1150 и 1200° С были рассчитаны с помощью уравнения (2-24). Экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчета.

*Поверхность солидуса в области первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Cr.* Разрез GaAs—Cr не является секущим и, следовательно, кристалл GaAs, легированный хромом, следует

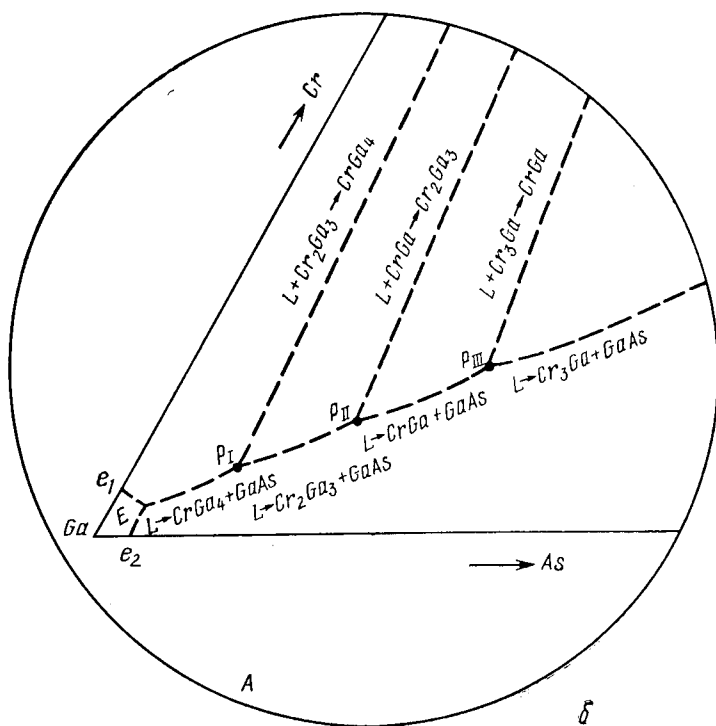
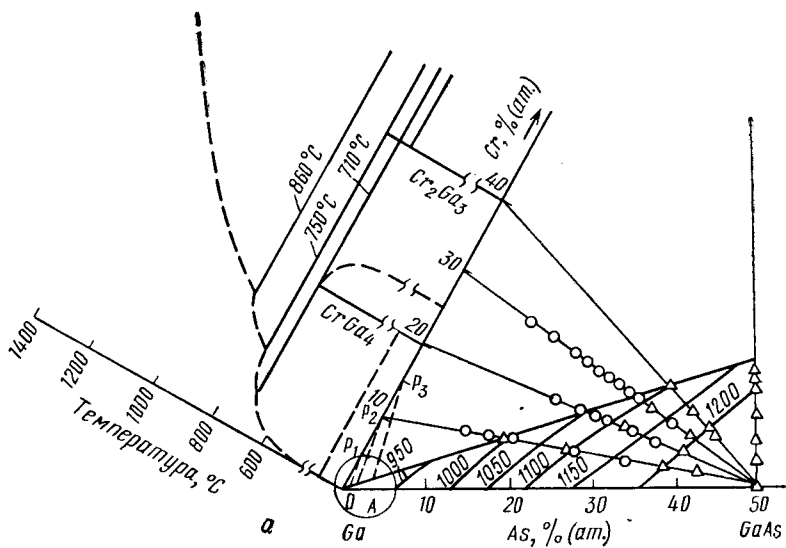


Рис. 68. Область первичной кристаллизации диаграммы состояния конденсированной системы Ga—As—Cr (а) и возможные фазовые превращения в системе Ga—GaAs—Cr (б)

рассматривать как твердый раствор различных соединений Ga—Cr и Cr—As на основе GaAs.

О растворимости хрома в твердом GaAs известно немного. Например, Кронин и Хайсти [164] оценивают предельную растворимость хрома в монокристаллах арсенида галлия, выращенных из расплава, как  $\sim 6,0 \cdot 10^{16}$  ат/см<sup>3</sup>. Наши исследования [165] распределения хрома по длине монокристаллов GaAs, выращенных по методу Чохральского, показали, что до концентрации  $\sim 3 \cdot 10^{17}$  ат/см<sup>3</sup> характер этого распределения описывается обычным уравнением

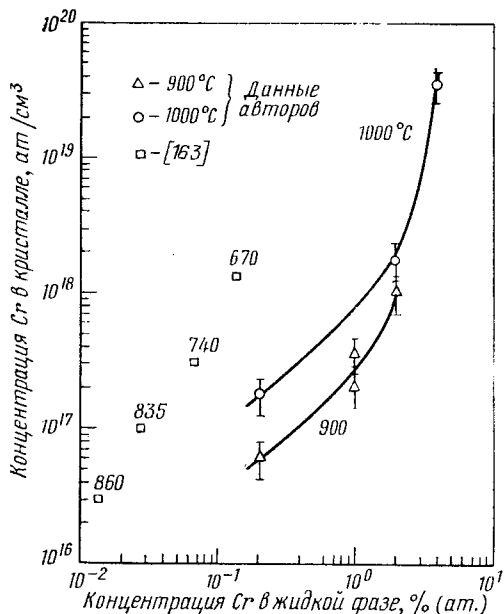


Рис. 69. Зависимость концентрации хрома в эпитаксиальных слоях GaAs от содержания примеси в жидкой фазе

ных слоях GaAs, выращенных на подложки, ориентированные (100) при температурах 900 и 1000° С. Состав исходной загрузки, содержащей галлий, GaAs и хром, меченный радиоактивным изотопом Cr<sup>51</sup>, изменяли вдоль соответствующих изотерм ликвидуса. После гомогенизации расплава при температуре, на 10—15 град превышающей температуру ликвидуса, систему охлаждали со скоростью 0,5 град/мин и по достижении температуры ликвидуса подложку приводили в контакт с расплавом. После охлаждения на 30 град подложку удаляли от расплава. Таким образом, весь процесс эпитаксии проходил в температурном интервале первичной кристаллизации  $\alpha$ -GaAs. Эпитаксиальные слои были монокристаллическими, однофазными толщиной около 50 мкм. Концентрацию хрома в эпитаксиальных слоях определяли по радиоактивности образцов на гамма-анализаторе «Didac-800», а холловскую концентрацию носителей тока — по методу Пауве.

сегрегации (см. гл. 6) с учетом величины эффективного коэффициента распределения, т. е. до этой концентрации хром в слитке при температуре кристаллизации находился в твердом растворе. При большей концентрации примеси обнаружено резкое увеличение содержания хрома по длине кристалла, связанное с явлением захвата. Таким образом, величину  $3 \cdot 10^{17}$  ат/см<sup>3</sup> можно рассматривать как эффективное значение предельной растворимости хрома в монокристаллах GaAs в процессе выращивания. Однако эта величина зависит от тепловых и гидродинамических условий процесса выращивания.

Мы исследовали растворимость хрома в эпитаксиаль-

На рис. 69 приведена концентрация хрома в эпитаксиальных слоях в зависимости от содержания хрома в исходной жидкой фазе вдоль изотерм 900 и 1000° С. Там же представлены результаты исследования зависимости концентрации свободных электронов в эпитаксиальных слоях GaAs : Cr, выращенных из жидкой фазы при указанных температурах, от содержания хрома в исходной жидкости [163]. Из рис. 69 следует, что растворимость хрома в GaAs при 1000° С выше, чем при 900° С, и может достигать  $4 \cdot 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>. Интересно отметить, что концентрация свободных электронов почти пропорциональна содержанию хрома в жидкой фазе и достигает  $3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> [163]. При этом концентрация свободных электронов в образцах при 300 и 77 К практически постоянна, т. е. хром является мелким донором. В то же время известно, что в монокристаллах GaAs, выращенных из расплава, состав которого соответствует разрезу GaAs—Cr, хром является глубокой акцепторной примесью [164]. Наши исследования показали, что эпитаксиальные слои GaAs : Cr, выращенные при температуре 1000° С, имеют *p*-тип проводимости, а при температуре 900° С — *n*-тип. Это указывает на сложный характер поведения хрома при кристаллизации арсенида галлия. Возможно это поведение обуславливается диаграммой состояния, т. е. в зависимости от того, в каком частном треугольнике происходит кристаллизация, изменяется состояние атомов хрома в твердом растворе в GaAs.

## 7. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Ga—As — ЭЛЕМЕНТ VIII ГРУППЫ

### *Система Ga—As—Fe*

Диаграмма состояния системы Ga—Fe исследована в работах [166—168]. Полученные результаты несколько различаются, однако все авторы указывают на образование ряда соединений: FeGa<sub>3</sub>, Fe<sub>8</sub>Ga<sub>11</sub>, Fe<sub>7</sub>Ga<sub>6</sub> и Fe<sub>3</sub>Ga, а также на наличие фазовых переходов в твердом состоянии.

В двойной системе Fe—As, изученной в интервале составов 0—50% (ат.) As, образуются, по крайней мере, два соединения: Fe<sub>2</sub>As и FeAs [1]. В области 40% (ат.) As при температурах выше 800° С, возможно, образуется соединение Fe<sub>3</sub>As<sub>2</sub> переменного состава [2].

*Поверхность ликвидуса области первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Fe.* Диаграмма состояния системы Ga—As—Fe достаточно сложная, система содержит несколько двойных соединений. Ниже поверхности солидуса происходят различные фазовые переходы. Поэтому триангуляция такой системы связана с существенными трудностями. С помощью дифференциального термического анализа, а также метода определения температур поверхности ликвидуса в условиях, исключающих влияние газовой фазы на состав расплава (см. гл. 1, п.3), мы исследовали политермические разрезы диаграммы состояния Ga—As—Fe : GaAs—Fe, GaAs—Fe<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>, GaAs—Fe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub> и GaAs—Fe<sub>0.36</sub>Ga<sub>0.64</sub>. Полученные дан-

ные позволили определить границу области первичной кристаллизации GaAs на поверхности ликвидуса системы Ga—As—Fe (рис. 70).

Локальный рентгеноспектральный анализ образцов сплавов на разрезе GaAs—Fe, содержащих < 70% (мол.) Fe, показал наличие двух фаз — GaAs и Ga : As : Fe = 18 : 22 : 60 [% (ат.)]\*. В образцах содержащих > 75% (мол.) Fe, были обнаружены фазы Ga : As : Fe ≈ 13 : 4 : 83 и Ga : As : Fe ≈ 15 : 19 : 66 [% (ат.)]\*. Это может быть связано с присутствием тройного соединения C, образующегося по перитектической реакции  $L + \alpha = \text{Fe} \rightarrow C$ . Возможно, четырехфазное превращение  $L + \alpha = \text{Fe} \rightarrow C + \text{Fe}_2\text{As}$  соответствует точке

двойного подъема и тогда по его завершении из жидкости будут кристаллизоваться  $\text{Fe}_2\text{As}$  и C. Кристаллизация закончится в инвариантной точке  $L \rightarrow C + \text{Fe}_2\text{As} + \text{GaAs}$ . В пользу такого механизма свидетельствуют включения состава Ga : As : Fe = 10,7 : 35,1 : 54,2 [% (ат.)] в кристаллах GaAs, выращенных из расплава, легированного железом [169].

Характер политермического разреза GaAs—Fe свидетельствует об отсутствии пересечения этого разреза какими-либо другими секущими разрезами в диапазоне

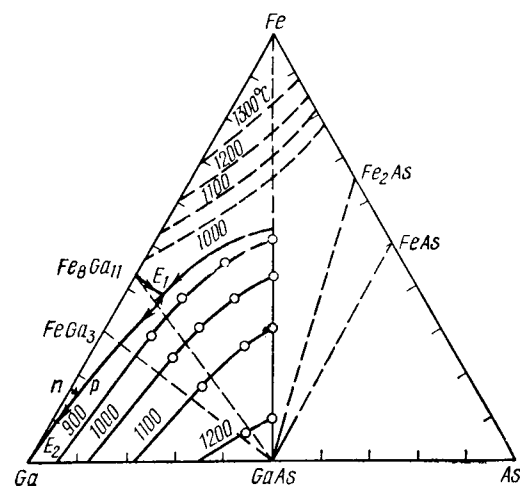


Рис. 70. Область первичной кристаллизации диаграммы состояния конденсированной системы Ga—As—Fe

концентраций 0—70% (мол.) Fe. Это позволяет предположить, что разрезы  $\text{Fe}_8\text{Ga}_{11}$ —GaAs и  $\text{FeGa}_3$ —GaAs секущие. Таким образом, область первичной кристаллизации GaAs расположена в нескольких частных тройных системах и ее граница представляет собой моновариантную линию, соответствующую превращениям с участием различных компонентов:  $\text{Fe}_8\text{Ga}_{11}$ ,  $\text{FeGa}_3$ , Ga и пр.

В приближении регулярности тройного жидкого раствора с помощью уравнения (2-24) мы рассчитали изотермы ликвидуса области первичной кристаллизации GaAs при температурах 900, 1000, 1100 и 1200° C. Результаты расчета, приведенные на рис. 70, согласуются с экспериментальными данными.

*Поверхность солидуса в области первичной кристаллизации GaAs системы Ga—As—Fe.* Систематические данные об исследованиях растворимости железа в твердом GaAs отсутствуют. В [164] предельная концентрация железа в кристаллах GaAs, выращенных из стехиометрического расплава, оценена равной  $6 \cdot 10^{16}$  ат/см<sup>3</sup>.

\* Приведенные данные нельзя использовать для количественной интерпретации состава фаз, поскольку практически все ампулы при температурах ниже поверхности солидуса трескались.

Мы [169, 170] определили, что по методу Чохральского можно выращивать монокристаллы GaAs, легированные железом до концентрации  $10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>. Большая концентрация железа приводила к образованию включений в кристаллах. Величина же  $10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> является эффективной и связана с условиями выращивания кристаллов. Мы исследовали зависимость концентрации железа, меченого изотопом Fe<sup>59</sup>, в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, выращенных из жидкой фазы при температурах 850 и 950° С, от содержания железа в исходной жидкости. Полученные результаты приведены на рис. 71. Растворимость железа в твердом GaAs достигает  $\sim 8 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> и при 850° С больше, чем при 950° С, что может свидетельствовать о ретроградном характере поверхности, ограничивающей область гомогенности твердого раствора при этих температурах. Описанные выше особенности триангуляции диаграммы состояния тройной системы Ga—As—Fe показывают, что легированный железом кристалл GaAs можно рассматривать как твердый раствор различных соединений: Fe<sub>8</sub>Ga<sub>11</sub>, FeGa<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>As и других на основе GaAs. Это позволяет предположить сложный характер поведения атомов железа в разбавленном твердом растворе в GaAs.

Вит и Эстл [171, 172] изучали спектр электронного парамагнитного резонанса атомов железа в арсениде галлия. Образцы получали при легировании арсенида галлия железом в процессе плавки с температурным градиентом. Слитки не содержали заметного количества посторонних примесей. По данным метода электронного парамагнитного резонанса концентрация железа в образцах составляла  $2 \cdot 10^{17}$ — $1,3 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>. Затем в этих же образцах с помощью прецизионного спектрального анализа определили содержание железа в диапазоне  $10^{18}$ — $1,7 \cdot 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup> соответственно. Исследования методом электронного парамагнитного резонанса переходных металлов в арсениде галлия показали, что ионы этих металлов замещают атом галлия и проявляют валентность +2 или +3 соответственно в состояниях «акцептор» и «нейтральный центр» в зависимости от положения уровня Ферми в кристалле [173]. При этом тетраэдрически координированный ион двухвалентного железа имеет  $3d^6$  конфигурацию, а ион трехвалентного железа  $3d^5$  конфигурацию.

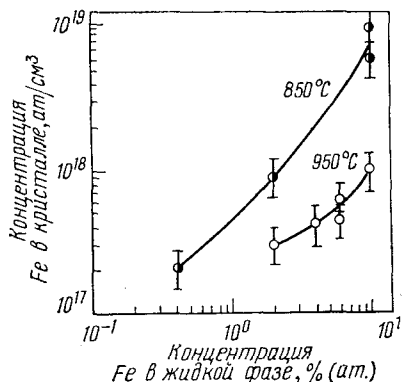


Рис. 71. Зависимость концентрации железа в эпитаксиальных слоях GaAs от содержания примеси в жидкой фазе



## Список литературы

1. Hansen M., Anderko K. Constitution of Binary Alloys. Mc Graw Hill, N. Y., 1958.
2. Elliott R. P. Constitution of Binary Alloys. 1st Supplement, N. Y., Mc Graw Hill Book, 1965.
3. Ван Бин-Нань, Никольская Г. Ф., Лужная Н. П. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 9, с. 1476—1484 с ил.
4. Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Л., Изд. ЛГУ, 1963. 227 с. ил.
5. Juza R., Hund F. — «Z. anorg. Chem.», 1948, Bd 257, S. 13.
6. Лужная Н. П., Никольская Г. Ф., Ковалева И. С. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1966, т. II, вып. 8, с. 1390—1396 с ил.
7. Лужная Н. П., Никольская Г. Ф., Ван Бин-Нань. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 8, с. 1328—1334 с ил.
8. Panish M. B. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, p. 516.
9. Furukawa M., Thurmond C. D. — «J. Phys. Chem. Solids», 1965, v. 26, p. 1535.
10. Гросс Е. Ф., Сафаров В. И. — ФТП, 1967, т. I, вып. 2, с. 297—301 с ил.
11. Гросс Е. Ф., Сафаров В. И., Седов В. Е. и др. — ФТТ, 1969, т. II, вып. 2, с. 348—352 с ил.
12. Сафаров В. И., Седов В. Е., Югова Т. Г. — ФТП, 1970, т. 4, вып. 1, с. 150—154 с ил.
13. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Сафаров В. И. и др. — ФТТ, 1971, т. 13, вып. 7, с. 1367—1370 с ил.
14. Освенский В. Б., Югова Т. Г. Особенности поведения меди в арсениде галлия. М., Цветметинформация, 1970. 56 с. с ил.
15. Fuller C. S., Whelan I. M. — «J. Phys. Chem. Solids», 1958, v. 6, p. 17.
16. Hall R. N., Raccete I. H. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, p. 379.
17. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «Solid State Commun.», 1964, v. 2, p. 87.
18. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «J. Phys. Chem. Solids», 1966, v. 27, p. 1889.
19. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. Intern. Conf. on the Physics of the Semicond., Symp. on Radiation Damages, Paris, 1964, p. 187.
20. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «Solid State Commun.», 1964, v. 2, p. 277.
21. Eade G. A., Hume-Rothery W. — «Z. Metallk.», 1959, Bd 50, S. 123.
22. Губская Г. Ф., Ван Бин-Нань, Лужская Н. П. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 2, с. 188—192 с ил.
23. Кузнецов Г. М., Кузнецова С. М. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1968, т. IV, вып. 8, с. 1243—1247 с ил.
24. Cooke C. J., Hume-Rothery W. — «J. Less Common Metals», 1966, v. 10, p. 42.
25. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, p. 745.
26. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 33, p. 2507.
27. Heite W. — «Z. Anorg. Chem.», 1921, Bd 118, S. 264.
28. Lyons V. J. — «J. Phys. Chem.», 1959, v. 63, p. 1142.
29. Köster W., Ulrich W. — «Z. Metallk.», 1958, Bd 49, S. 361.
30. Panish M. B., — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 861.
31. Panish M. B. — «J. Phys. Chem. Solids», 1966, v. 27, p. 291.
32. Пелевин О. В., Гимельфарб Ф. А., Мильвидский М. Г. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 6, с. 1049—1054 с ил.
33. Panish M. B. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 224.
34. Jordan A. S. — «Metallurg. Transactions», 1971, v. 2, p. 1965.
35. Lichter D., Sommelet P. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1969, v. 245, p. 1021.
36. Shin K. K., Allen J. W., Pearson G. L. — «J. Phys. Chem. Solids», 1968, c. 29, p. 367.

37. Thurmond C. D. — «J. Phys. Chem. Solids», 1965, v. 26, p. 785.
38. Barrow R. F., Dodsworth P. G., Downie A. R. — «Trans. Faraday Soc.», 1955, v. 51, p. 1354.
39. Am Munir Z., Searcy A. W. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. III, p. 1171.
40. Кубашевский О. — В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. Пер. с англ. М., «Мир», 1970, с. 100—104 с ил.
41. Hultgren R., Orr R. L., Anderson P. D. et al. Selected Values of Thermodynamics Properties of Metals and Alloys. N. Y., Wiley, 1963.
42. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г., Гирич Б. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 7, с. 1152—1158 с ил.
43. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г. Особенности поведения примесей в полупроводниковых соединениях.  $A^{III}B^V$  на примере арсенида галлия. М., Цветметинформация, 1965. 56 с. с ил.
44. Ermanis F., Wolfstirn K. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, p. 1963.
45. Black J. F. — «J. Electrochem. Soc.», 1961, v. 108, p. 1786.
46. Мильвидский М. Г., Пелевин О. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 9, с. 1454—1458 с ил.
47. Panish M. B., Casey H. C. — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, v. 28, p. 1673.
48. Shin K. K., Allen J. W., Pearson G. L. — «J. Phys. Chem. Solids», 1968, v. 29, p. 379.
49. Casey H. C., Panish M. B., Chang L. L. — «Phys. Rev.», 1967, v. 162, p. 660.
50. Chang L. L., Pearson G. L. — «J. Phys. Chem. Solids», 1964, v. 25, p. 23.
51. Guo S. F., Thurmond C. D., Pearson G. L. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 486.
52. Jordan A. S. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 781.
53. Casey H. C., Panish M. B. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1968, v. 242, p. 406.
54. Kischio W. — «Z. anorg. Allg. Chem.», 1964, Bd. 328, S. 187.
55. Foster L. M., Scardefield J. E., Woods J. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, p. 765.
56. Panish M. B., Sumski S. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, v. 30, p. 129.
57. Ilegems M., Pearson G. L. — В кн.: Gallium Arsenide. Second Int. Symp. C. I. Pedersen ed. L., Inst. Phys. and Phys. Soc., 1969, p. 3.
58. André E., Le Duc I. M., Mahien M. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 13/14, p. 663.
59. Rado W. G., Johnson W. J., Crawley R. L. — «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, p. 652.
60. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н. — ЖТФ, 1955, т. 25, вып. 8, с. 1339—1341 с ил.
61. Hook H. J., Lenker E. S. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1963, v. 227, p. 220.
62. Stringfellow G. B., Greene P. E. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, v. 30, p. 1779.
63. Никитина Г. В., Романенко В. Н. — В кн.: Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М., «Наука», 1969, с. 112—115 с ил.
64. Antypas G. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 1393.
65. Panish M. B. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 1202.
66. Wu Tao-yuang, Pearson G. L. — «J. Phys. Chem. Solids», 1972, v. 33, p. 409.
67. Macur G. J., Edwards R. K., Wahlbeck P. G. — «J. Phys. Chem.», 1968, v. 72, p. 1047.
68. Wooley I. C., Smith B. A. — «Proc. Phys. Soc.», 1958, v. 72, p. 214.
69. Hockings E. F., Kudman I., Seidel T. E. et al. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, p. 2879.
70. Foster L. M., Woods J. F. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 1175.
71. Thurmond C. D., Kowalchik M. — «Bell. System. Techn. J.», 1960, v. XXXIX, p. 169.
72. Panish M. B. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 1226.

73. Пелевин О. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1974, т. X.
74. Пелевин О. В., Шершак ова И. Н., Мильвидский М. Г. — «Физико-химические методы исследования полупроводниковых материалов». М., «Металлургия», 1973 (Научные труды Гиредмета. Т. XLVI), с. 69—74 с ил.
75. Пелевин О. В., Шершак ова И. Н., Гимельфарб Ф. А. и др. — «Кристаллография», 1971, т. 16, вып. 3, с. 622—626 с ил.
76. Panish M. B., Sumski S. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, p. 3195.
77. Lorimer O. G., Spitzer W. G. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, p. 368.
78. Spitzer W. G., Allred W. — «Appl. Phys. Letters», 1968, v. 12, p. 5.
79. Spitzer W. G., Allred W. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, p. 4999.
80. Petrescu-Prahova J., Winogradoff N. N. — «J. Phys. Chem. Solids», 1971, v. 32, p. 1873.
81. Лаврищев Т. Т., Хлудков С. С. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1971, т. VII, вып. 2, с. 2079—2080 с ил.
82. Spitzer W. G., Panish M. B. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, p. 4200.
83. Ahn B. H., Shurtz R. R., Trussell X. W. — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, p. 4512.
84. Kressel H., Nelson H. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, p. 3720.
85. Rosztoczy F. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 115, p. 244C.
86. Takeda X., Hirai H., Hiraio M. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, p. 363.
87. Panish M. B. — «J. Less-Common Metals», 1966, v. 10, p. 416.
88. Глазов В. М., Малютина Г. Л. — ЖНХ, 1963, т. 8, вып. 7, с. 1921—1924 с ил.
89. Solomon R., Newman R., Kyle N. R. — «J. Electrochem. Soc.», 1961, v. 108, p. 716.
90. Constantinescu Cr., Petrescu-Prahova J. — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, v. 28, p. 2397.
91. Rosztoczy F. E., Ezmanis F., Hayashi I. et al. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, p. 264.
92. Moriizumi T., Takahashi K. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1969, v. 8, p. 348.
93. Kressel H., Hawrylo F. Z., Le Fur P. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, p. 4059.
94. Rosztoczy F. E., Wolfstirn K. B. — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, p. 426.
95. Jenny D. A., Braunstein R. — «J. Appl. Phys.», 1958, v. 29, p. 596.
96. Predel B. — «J. Less-Common Metals», 1964, v. 7, p. 347.
97. Mansuri Q. A. — «J. Chem. Soc.», 1923, v. 123, p. 214.
98. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г., Жердев Б. П. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 3, с. 451—455 с ил.
99. Кузнецов Г. М., Кузнецова С. М. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 6, с. 981—985 с ил.
100. Васильев А. В., Вяткин А. П. — «Изв. вузов. Физика», 1965, т. 3, вып. 2, с. 152—154 с ил.
101. Кузнецов Г. М., Кузнецова С. М. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1966, т. II, вып. 4, с. 643—649 с ил.
102. Kinoshita J., Stein W. W., Day G. F. et al. — В кн.: Gallium Arsenide. Second. Int. Symp. L., 1969, p. 22.
103. Aoki H. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1967, v. 6, p. 1248.
104. Harris J. S., Snyder W. L. — «Solid — St. Electron.», 1969, v. 12, p. 337.
105. Kang C. S., Greene P. E. — В кн.: Gallium Arsenide. Second. Int. Symp. L., 1969, p. 18.
106. Яценко С. П., Кононенко В. И. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 9, с. 1569—1576 с ил.
107. Угай Я. А., Муравьева С. Н., Гончаров Е. Г. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1971, т. VII, вып. II, с. 1927—1930 с ил.
108. Richman D. — «J. Phys. Chem. Solids», 1963, v. 24, p. 1131.
109. Rubenstein M. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, p. 129.
110. Hall R. N. — «J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, p. 385.

111. Panish M. B. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, v. 30 p. 1083.
112. Panich M. B. — «J. Chem. Thermodyn.», 1970, v. 2, p. 319.
113. Shin K. K. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 387.
114. Antypas G. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 700.
115. Osamura K., Murakami Y. — «Jap. J. Appl. Phys.» 1969, v. 8, p. 967.
116. Folberth O. G. — «Z. Naturforsch.», 1955, Bd 10a, S. 502.
117. Spitzer W. G. — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, v. 28, p. 33.
118. Osamura K., Murakami Y. — «Jap J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, p. 835.
119. Foster L. M., Scardefield J. E., Woods J. F. — «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, p. 1426.
120. Stringfellow G. B. — «J. Phys. Chem. Solids», 1972, v. 33, p. 665.
121. Straumanis M. E., Kim C. D. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, p. 112.
122. Müller E. K., Richards J. L. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, p. 1233.
123. Antypas G. A., James L. W. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, p. 2165.
124. Wooley I. C., Gillett C. M., Evans J. A. — «J. Phys. Chem. Solids», 1960, v. 16, p. 138.
125. Newman R. C., Brice J. C., Wirght H. C. — «Phil. Res. Repts», 1961, v. 16, p. 41.
126. Klemm W., Vogel H. V. — «Z. Anorg. Chem.», 1934, Bd 219, S. 45.
127. Panish M. B. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, p. 91.
128. Dale J. R. — «Nature», 1963, v. 197, N 4864, p. 242.
129. Атрощенко Л. В., Гальчинецкий Л. П., Кошкин В. М. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 5, с. 777—782 с ил.
130. Дембовский С. А., Кириленко И. А., Хворостенко А. С. — «ЖНХ», 1968, т. 13, с. 1462 с ил.
131. Eifert I. R., Peretti E. A. — «J. Mater. Sci.», 1968, v. 3, p. 293.
132. Гимельфарб Ф. А., Лайнер Б. Д., Мильвидский М. Г. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 5, с. 1051—1055 с ил.
133. Бабаева Б. К., Рустамов П. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 4, с. 761—764 с ил.
134. Рустамов П. Г., Бабаева Б. К. Тезисы докладов на III Всесоюзном симпозиуме по полупроводникам сложного состава. М., «Наука», 1969. 74 с ил.
135. Лужная Н. П., Словнова Г. К., Медведева З. С. и др. — «ЖНХ», 1964, т. 9, вып. 4, с. 642—645 с ил.
136. Kressel H., Hwarulo F. Z., Abrahams M. S. et al. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, p. 5139.
137. Кузнецов Г. М., Пелевин О. В., Барсуков А. Д. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1973, т. IX (в печати).
138. Mitchell I. V., Mauger J. W., Kung J. K. et al. — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 10, p. 3982.
139. Маргулис Л. Г., Освенский В. Б., Мильвидский М. Г. Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках. Новосибирск, изд. ИФП СО АН СССР, 1969.
140. Wooley J. C., Smith V. A. — «Proc. Phys. Soc.», 1958, v. 71, p. 867.
141. Casey H. C. (Jr.), Panish M. B., Wolfstirn K. B. — «J. Phys. Chem. Solids», 1971, v. 32, p. 571.
142. Black J., Lublin P. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, p. 2462.
143. Мильвидский М. Г., Пелевин О. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 7, с. 1159—1165 с ил.
144. Фистуль В. И., Омельяновский Э. М., Пелевин О. В. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1966, т. II, вып. 4, с. 657—658 с ил.
145. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Фистуль В. И. и др. — ФТП, 1967, т. I, вып. 5, с. 969—973 с ил.
146. Пелевин О. В., Уфимцева Э. В., Мильвидский М. Г. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 151.

147. Рустамов П. Г., Бабаева Б. К., Лужная Н. П. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 6, с. 843—844 с ил.
148. Палатник Л. С., Белова Е. К. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1966, т. II, вып. 4, с. 770—771 с ил.
149. Dieleman J., Engelfriet A. R. C. — «J. Less-Common Metals», 1971, v. 25, p. 231.
150. Палатник Л. С., Белова Е. К. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 2, с. 1883—1888 с ил.
151. Дембовский С. А. — ЖНХ, 1962, т. 7, вып. 12, с. 2788—2791 с ил.
152. Дембовский С. А., Лужная Н. П. — ЖНХ, 1964, т. 9, вып. 3, с. 660—663 с ил.
153. Mayers M. B., Felty E. J. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 818.
154. Горюнова Н. А., Григорьева В. С. — ЖТФ, 1956, т. 26, вып. II, с. 2157—2160 с ил.
155. Vieland L. I., Kudman I. — «J. Phys. Chem. Solids», 1963, v. 24, p. 437.
156. Greene P. D. — «Solid St. Communications», 1971, v. 9, p. 1299.
157. Рустамов П. Г., Мардахаев Б. Н., Сафаров М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 3, с. 479—483 с ил.
158. Young A. B., Pearson G. L. — «J. Phys. Chem. Solids», 1970, p. 517.
159. Meibner Von H.—G., Schubert K. — «Z. Metallkunde», 1965, Bd 56, S. 523.
160. Yuzuru M. — «J. Phys. Soc. Japan», 1960, v. 15, p. 2007.
161. Reiss B., Renner T. H. — «Z. Naturforsch.», 1966, Bd 21a, № 5, S. 546.
162. Гимельфарб Ф. А., Гирич Б. Г., Мильвидский М. Г. и др. — ФТТ, 1969, т. II, вып. 10, с. 2000—2001 с ил.
163. Andre E., Le Duc J. M. — «Mater. Res. Bull.», 1969, v. 4, p. 149.
164. Cronin G. R., Haisty R. W. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 7, p. 874.
165. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г. — «Изв. вузов. Физика», 1969, № 5, вып. 2, с. 20—26 с ил.
166. Dosarathu S., Hume-Rothery W. — «Proc. Roy. Soc.», 1965, A-286, № 1405, p. 141.
167. Hans-Georg M., Shubert K. — «Z. Metallkunde», 1965, Bd 56, S. 523.
168. Wachtel C. E., Maier G. — «Z. Metallkunde», 1967, Bd 58, S. 761.
169. Гимельфарб Ф. А., Гирич Б. Г., Мильвидский М. Г. и др. — «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 1, с. 112—118 с ил.
170. Гимельфарб Ф. А., Мильвидский М. Г., Омельяновский Э. М. и др. — ФТТ, 1969, т. II, вып. 7, с. 1387—1389 с ил.
171. De Wit M., Estle T. L. — «Bull. Amer. Phys. Soc.», 1962, v. 7, p. 449.
172. De Wit M., Estle T. L. — «Phys. Rev.», 1963, v. 132, p. 195.
173. Баженов В. К., Федотов С. П., Преснов В. А. — «Phys. Stat. Solidi», 1967, v. 21, p. 91.

ВЫРАЩИВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ  
СЛОЕВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Из  $P-T-X$  диаграммы состояния системы Ga—As (см. гл. 1) следует, что линия моновариантного равновесия газ—жидкость—твердое для частной системы Ga—GaAs ограничена интервалом температур  $\sim 30-1238^\circ \text{C}$ . Поэтому кристаллы GaAs можно выращивать из жидкой фазы при температурах, существенно меньших температуры плавления соединения. Поскольку дивариантное равновесие газ—твердое в системе Ga—As устанавливается над GaAs в широком интервале температур, то существует также принципиальная возможность кристаллизации гомогенного GaAs при достаточно низких температурах и из газовой фазы. Если учесть, что при снижении температуры сужается область гомогенности GaAs (см. рис. 8), понижаются давления паров компонентов и уменьшается вероятность загрязнения кристалла примесями из аппаратуры, то перспективность процессов низкотемпературной кристаллизации становится очевидной.

Наиболее простой метод получения кристаллов GaAs при температурах, меньших температуры его конгруэнтного плавления, — массовая кристаллизация из разбавленного жидкого раствора мышьяка в галлии [1, 2]. Однако сейчас интерес к этому методу резко снизился, в основном потому, что выделяющиеся пластинчатые кристаллы являются полисинтетическими двойниками, структура которых аналогична ленточным дендритам, выращенным из переохлажденного расплава [3]. Образующиеся при кристаллизации из газовой фазы кристаллы GaAs имеют разнообразную форму: пластины, усы, иглы, тетраэдрические и псевдооктаэдрические кристаллы, дендритные ленты [4, с. 414—419; 5—7; 8, с. 251—265].

Не рассматривая подробно причины, обуславливающие форму роста кристаллов арсенида галлия (С. А. Строителев [4, с. 414—419],

например, считает, что определяющую роль играет степень ассоциации вещества в среде кристаллизации) отметим, что все подобные кристаллы, полученные в результате спонтанного зарождения, мало пригодны для использования в большинстве полупроводниковых приборов<sup>1</sup>.

Поэтому в технологии получения полупроводниковых монокристаллов арсенида галлия широкое распространение получило явление эпитаксии, заключающееся в том, что зародышеобразование и последующий рост арсенида галлия осуществляют на ориентированной поверхности монокристаллической подложки, что существенно облегчает задачу получения монокристаллов арсенида галлия. Термин эпитаксия (от греческих слов «эпи» — на и «таксис» — расположение в порядке) был предложен Руайе [12] для обозначения явления закономерного срастания кристаллов различных веществ. Руайе сформулировал необходимые для образования сростков условия, главным из которых является следующее: кристаллическая решетка одного вещества должна иметь какую либо грань, элементарная ячейка которой по форме и размерам приблизительно равна (или кратна) элементарной ячейке грани другого вещества.

В последнее время широкое распространение получает теория, согласно которой эпитаксиальный слой и подложка сохраняют периоды идентичности, присущие их кристаллическим решеткам [13, 14]. Ю. Д. Чистяков [15] считает, что переходный слой между эпитаксиальной пленкой и подложкой должен описываться диаграммой состояния соответствующей системы. Существует ряд других воззрений на процесс срастания слоя и подложки (см. например, обзор [16]).

При выборе материала подложки и кристаллографической ориентации фронта кристаллизации полезно использовать и правило Мюгге [17], согласно которому два кристаллических вещества, срастающиеся с третьим веществом по какой-то одной, общей для последнего вещества плоскости, могут срастаться между собой.

Процессы кристаллизации на твердую подложку можно разделить на два типа: выращивание монокристаллов (или правильно ориентированных кристаллитов) на подложку из другого вещества и выращивание на подложку из того же вещества. Процессы первого типа называют «гетероэпитаксией», а второго типа «автоэпитаксией» («гомоэпитаксией» или «изоэпитаксией»).

В технологии арсенида галлия широко используют как гетеро-, так и автоэпитаксию. Слои GaAs выращивают на подложки из германия [18—21], вольфрама [18], сапфира, шпинели, окиси тория

---

<sup>1</sup> Метод массовой кристаллизации продолжают частично использовать для получения пластин фосфида галлия [9, 10], которые служат подложками в последующих процессах эпитаксиального выращивания  $p-n$ -переходов. При этом часто для получения эффективных светодиодов на пластинке  $n$ -типа проводимости выращивают вначале  $n$ -слой, а затем  $p$ -слой [11], т. е. активный  $p-n$ -переход удален от материала подложки.

и окиси бериллия [22], вюрцита и сфалерита [23, с. 181—183], фосфида галлия [24] и пр.

При гетероэпитаксии, когда периоды идентичности подложки и растущего кристалла различаются, в эпитаксиальном слое генерируются дислокации несоответствия, которые приводят к уменьшению напряжения на границе раздела [25]. Плотность дислокаций несоответствия зависит от разности периодов идентичности решеток срастающихся кристаллов. Так, дислокации несоответствия были обнаружены с помощью рентгеновской топографии в пленках GaAs толщиной 1—15 мкм, выращенных на германиевую подложку [26], хотя период идентичности решетки германия равен  $5,646133 \pm \pm 1 \cdot 10^{-6}$  Å при 25° С [27], т. е. всего на  $7 \cdot 10^{-3}$  Å меньше периода идентичности решетки арсенида галлия (см. Введение). Если на подложку GaAs выращивать эпитаксиальные слои, кристаллическая решетка которых имеет период идентичности, заметно отличающийся от GaAs, например  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  (период идентичности GaP равен 5,45117 Å при 25° С), то в гетероструктуре создаются значительные напряжения и возникают дислокации несоответствия [28—29], плотность которых в таких структурах вблизи границы раздела с подложкой может превышать  $10^8$  см<sup>-2</sup> [30]. При необходимости выращивать эпитаксиальные слои GaP на подложку GaAs необходимо создавать переходную область, представляющую собой твердый раствор  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ . В этом случае плотность дислокаций несоответствия в слое GaP обратно пропорциональна толщине переходной области [31]. Особо следует отметить случай гетероэпитаксии слоев твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  на подложку GaAs. При комнатной температуре период идентичности решетки AlAs равен 5,660 Å, т. е. приблизительно на 0,14% отличается от GaAs. Однако из-за различия коэффициентов температурного расширения AlAs и GaAs при 900° С периоды идентичности кристаллических решеток этих веществ совпадают [32]. Таким образом, эта система, широко применяемая в оптоэлектронике [33], позволяет выращивать гетероэпитаксиальные слои с высокой степенью совершенства кристаллической структуры.

Напряжения в гетероэпитаксиальном слое даже для одной пары слоев—подложка существенно зависят от ориентации общей плоскости. При кристаллизации германия на поверхность подложки GaAs, ориентированную по плоскости (110), эпитаксиальный монокристаллический слой толщиной не более 3 мкм был сжат, а в таких же слоях, осажденных на поверхности (111) и ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) подложки, были обнаружены напряжения растяжения [34]. При отклонении ориентации подложки на 3—4 град от (111) или ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) эпитаксиальный слой германия был почти не напряжен. С увеличением толщины пленок напряжения в них быстро релаксируют. Различие концентраций примесей в эпитаксиальном слое и подложке может привести к генерации дефектов структуры даже при автоэпитаксии GaAs [34].

Для получения совершенных эпитаксиальных слоев большое внимание необходимо уделять предварительной обработке подложки.



Нельзя использовать подложки с существенными неоднородностями [35, с. 55]. Подложки необходимо строго ориентировать, шлифовать и полировать, причем в качестве финишной операции подготовки подложки применяют, как правило, химическую полировку, удаляющую нарушенный слой [35, с. 55; 36—39]. В большинстве случаев после помещения подложки в реактор и до начала процесса выращивания осуществляют удаление тонкого слоя подложки путём газового травления либо частичным растворением в жидкой фазе. Влияние различных факторов на образование переходного слоя на границе эпитаксиальной пленки и подложки подробно рассмотрено в обзоре [37].

При автоэпитаксии кристаллографическая ориентация слоя идентична ориентации подложки. При гетероэпитаксии на изоморфной подложке, например GaAs на AlAs или на Ge, ориентации слоя и подложки взаимно параллельны [40]. Однако положение существенно усложняется, когда гетероэпитаксия происходит на подложку, кристаллическая решетка которой имеет другой тип. В этом случае Ларссен [41] при оценке взаимной ориентации слоя и подложки предложил использовать следующие критерии: ретикулярная плотность растущего кристалла в плоскости раздела должна быть высокой, ретикулярные плотности в сопрягающихся плоскостях слоя и подложки должны быть одинаковыми, а их симметрия подобной. Этим критериям соответствуют результаты экспериментов по гетероэпитакции GaAs из газовой фазы:  $(111) \text{ GaAs} \rightarrow (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $(100) \text{ GaAs} \rightarrow (100) \text{ MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $(111) \text{ GaAs} \rightarrow (111) \text{ MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $(100) \text{ GaAs} \rightarrow (10\bar{1}0) \text{ BeO}$ ,  $(111) \text{ GaAs} \rightarrow (10\bar{1}1) \text{ BeO}$ ,  $(111) \text{ GaAs} \rightarrow (0001) \text{ BeO}$ ,  $(100) \text{ GaAs} \rightarrow (100) \text{ ThO}_2$  [22],  $(111) \text{ GaAs} \rightarrow (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $(110) \text{ GaAs} \rightarrow (11\bar{2}0) \text{ Al}_2\text{O}_3$  [42].

В общем случае технология получения монокристаллических эпитаксиальных слоев и многослойных структур, пригодных для изготовления широкой номенклатуры приборов, должна соответствовать следующим требованиям:

1) на границе раздела не должны возникать дефекты кристаллической структуры слоев;

2) каждый процесс эпитаксиального выращивания последующих слоев не должен влиять на электрические и оптические свойства слоев, выращенных ранее;

3) выращенные однофазные нелегированные или легированные слои должны характеризоваться заданными свойствами, которые вдоль границы раздела остаются постоянными;

4) фронт кристаллизации должен быть плоским, т. е. эпитаксиальные слои должны иметь постоянную толщину;

5) скорость кристаллизации и толщину слоев следует регулировать;

6) управление режимами процесса должно обеспечивать получение необходимого профиля свойств по толщине пленки.

Технология, удовлетворяющая этим требованиям, позволяет:

а) получать монокристаллические слои с электрическими и другими свойствами, значения которых близки к теоретически рассчитанным [35, с. 59; 43; 44; 45, с. 16];

б) совмещать в одну операцию процессы выращивания кристаллов и изготовления приборов [35, с. 59; 46—49];

в) создавать резкие высококачественные  $p-n$ -переходы [50—52];

г) выращивать резкие и плавные гетеропереходы [3, 53—56];

д) получать многослойные структуры практически с неограниченным числом слоев [57], в том числе слои со «сверхрешеткой» [58—60];

е) осуществлять локальную эпитаксию в отверстиях маски [61—63];

ж) микроминиатюризировать приборы и перевести их производство на планарную технологию [64; 65, с. 263; 66; 67];

з) получать интегральные твердые схемы [68—70] и пр.

Необходимо отметить и экономичность эпитаксиальной технологии. Поскольку в подавляющем числе приборов и устройств рабочей областью является либо  $p-n$ -переход, либо область, непосредственно прилегающая к нему, то эпитаксиальная кристаллизация тонких слоев на тонкую подложку позволяет повысить эффективность использования материала по сравнению с процессами изготовления приборов на основе объемных монокристаллов.

Такие уникальные возможности эпитаксии привели к ее широкому распространению в технологии полупроводниковых материалов и приборов. Мы уже отмечали, что внешняя фаза, из которой происходит эпитаксиальная кристаллизация GaAs, может быть газовой или жидкой. Ниже мы рассмотрим особенности использования каждой из этих фаз для выращивания эпитаксиальных слоев GaAs.

### 1. Эпитаксиальная кристаллизация GaAs из газовой фазы

Условия двухфазного равновесия твердое—газ, описываемые дивариантными поверхностями, для системы Ga—As не исследованы. Однако из рассмотрения  $P-T-X$  диаграммы состояния системы Ga—As (см. рис. 2) можно получить некоторые качественные выводы, полезные для понимания процесса эпитаксии из газовой фазы. Пусть температура подложки равна  $T$ . При этой температуре  $T$  твердый GaAs может находиться в равновесии и с жидкой фазой состава  $x_1$  системы GaAs—Ga, и с жидкой фазой состава  $x_2$  системы GaAs—As (рис. 72). Значения парциальных давлений паров компонентов  $P'_{Ga}$  и  $P'_{As}$  над кристаллом GaAs, состав которого соответствует  $X_1$  границе области гомогенности при  $T$ , определяются моновариантной линией трехфазного равновесия на  $P-T-X$  диаграмме состояния системы Ga—As. Аналогично определяются величины  $P''_{Ga}$  и  $P''_{As}$ , равновесные с кристаллом, состав которого отвечает  $X_2$  границе области гомогенности при  $T$ . Над любым произвольно выбранным составом  $X_i$  твердого GaAs равновесные парциальные давления паров компонентов удовлетворяют условиям:

$$P''_{Ga} < P^i_{Ga} < P^{\#}_{Ga}; \quad (4-1a)$$

$$P''_{As} > P^i_{As} < P'_{As}. \quad (4-1б)$$

Представим гетерогенное двухфазное равновесие в виде реакции  $\text{GaAs (тв)} \rightleftharpoons \text{Ga (г)} + 1/x \text{As}_x \text{ (г)}$ . (4-2)

Тогда константа равновесия этой реакции равна

$$K_{4-2} = [P_{\text{Ga}}] [P_{\text{As}_x}]^{1/x}. \quad (4-3)$$

Для каждого состава кристалла  $X_i$  в области гомогенности GaAs при температуре  $T$  равновесные парциальные давления паров компонентов должны удовлетворять уравнению (4-3) при условии справедливости неравенств (4-1). Например, при температуре  $838^\circ \text{C}$  величины  $K'_{4-2}$  и  $K''_{4-2}$  можно рассчитать, взяв значения  $P'_{\text{Ga}}$ ,  $P''_{\text{Ga}}$ ,

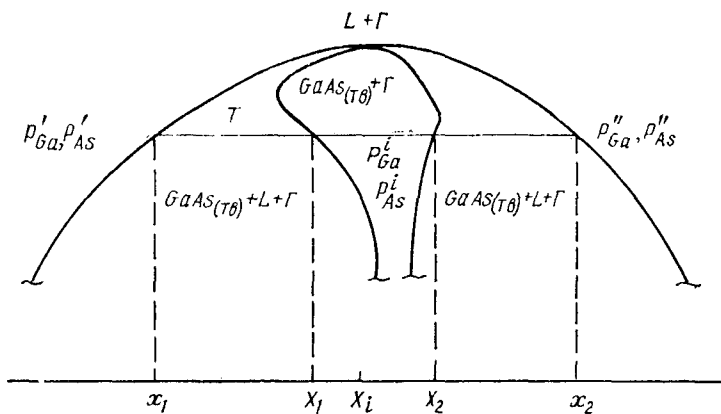


Рис. 72. Составы равновесных жидкой и твердой фаз при температуре  $T$  в системе Ga—As

$P'_{\text{As}_x}$  и  $P''_{\text{As}_x}$  из данных, приведенных на рис. 5. Полученные значения составляют  $K'_{4-2} \approx 10^{-10} \text{ ат}^{3/2}$  и  $K''_{4-2} = 7,2 \cdot 10^{-10} \text{ ат}^{5/4}$  \*. Очевидно, что условию (4-1) при температуре  $T$  удовлетворяет бесконечное множество значений равновесных парциальных давлений паров галлия и мышьяка. Каждому из этих давлений будет соответствовать определенная величина константы равновесия (4-3), а поскольку положение состава кристалла в области гомогенности связано с концентрацией преобладающих вакансий и их комплексов (см. гл. 1, п. 4 и 5), то это означает, что каждому значению давления пара соответствует определенная концентрация дефектов кристаллической структуры GaAs.

Для обеспечения кристаллизации GaAs из газовой фазы необходимо создать пересыщение на подложке, т. е. давление паров должно превышать равновесные значения. Последние, однако, должны находиться в пределах, обусловленных неравенствами (4-1а) и (4-1б).

\* Кажущееся различие размерностей констант  $K'$  и  $K''$  связано с тем, что в расчете использовали парциальные давления паров двух- и четырехатомных молекул мышьяка, преобладающих в областях, близких к  $P'_{\text{As}}$  и  $P''_{\text{As}}$  соответственно. Строго говоря, вместо  $P_{\text{As}_x}$  следует использовать  $P_{\text{As}_4} + P_{\text{As}_2} + P_{\text{As}}$ , что практически не изменит величину  $K$ , но сделает постоянной ее размерность.

В противном случае, наряду с кристаллизацией GaAs возникнет вторая конденсированная фаза. Если будет нарушено условие (4-1a), например,  $P_{\text{Ga}}^i > P'_{\text{Ga}}$ , то эта конденсированная фаза будет представлять собой жидкость состава  $x_1$ . Если  $P_{\text{As}}^i > P'_{\text{As}}$ , то второй конденсированной фазой будет жидкость состава  $x_2$ . При появлении третьей фазы система становится моновариантной, и с дальнейшим увеличением давления пара составы фаз останутся без изменения (см. ниже).

Из изложенного следует, что в процессе кристаллизации из газовой фазы в общем случае состав кристалла может изменяться в границах области гомогенности. Это обуславливает необходимость прецизионного управления режимами процесса эпитаксии, температурой и парциальными давлениями паров галлия и мышьяка в зоне осаждения. При этом для поддержания определенного состава кристалла, т. е. определенной концентрации в нем точечных дефектов, следует не только относительно стабилизировать значения  $T$ ,  $P_{\text{Ga}}$  и  $P_{\text{As}}$ , но и установить необходимые абсолютные значения этих параметров. Не описывая трудности технической стороны этой проблемы, отметим только, что влияние  $P_{\text{Ga}}$  и  $P_{\text{As}}$  при постоянном значении  $T$  на состав кристалла GaAs количественно не исследовано. Все это усложняет воспроизводимость (в пределах области гомогенности) состава эпитаксиальных пленок GaAs, выращенных из газовой фазы.

Использование диаграммы состояния системы Ga—As для описания возможного поведения GaAs в процессе газофазовой эпитаксии позволяет наметить лишь самую общую картину. По мере накопления экспериментального материала может оказаться, что при этом необходимо учитывать поверхность подложки как отдельную фазу, свойства которой могут существенно отличаться от свойств объемного кристалла.

### *Методы кристаллизации GaAs из газовой фазы*

Постоянное пересыщение в газовой фазе при постоянной температуре подложки может наступить только при наличии необходимых количеств галлия и мышьяка в области осаждения. Такой перенос можно осуществить различными методами: вакуумным напылением, катодным распылением, путем химических транспортных реакций, а также с помощью различных газообразных соединений галлия и мышьяка, при взаимодействии которых на подложке синтезируется GaAs.

Кратко рассмотрим физико-химические основы каждого из этих методов выращивания, принципы используемой аппаратуры, кинетику происходящих в реакторе процессов, а также пригодность различных методов для получения высококачественных эпитаксиальных структур.

#### *Вакуумное напыление*

Сущность метода заключается в создании молекулярных пучков галлия и мышьяка, которые достигают подложки и конденсируются с образованием твердого GaAs. Основными параметрами процесса

вакуумного напыления являются плотности молекулярных пучков компонентов и температуры подложки. Основы этого метода подробно изложены в монографии Холлэнда [71] и в многочисленных обзорах (например, [13; 72, с. 29]).

При температуре источника GaAs, равной 640° С (температура конгруэнтного испарения GaAs), можно, по-видимому, создать молекулярный поток с равными атомными концентрациями галлия и мышьяка.

Из диаграммы состояния системы Ga—As следует, что в системе GaAs—As при температурах ниже 810° С в равновесии находятся две твердые фазы — GaAs и As — только при достаточно высоком давлении пара мышьяка. При вакуумном напылении GaAs избыточный поток мышьяка не может конденсироваться в твердую фазу и испаряется с подложки. Таким образом, даже в условиях высокой концентрации мышьяка над подложкой должна происходить кристаллизация GaAs, состав которого соответствует границе гомогенности в системе GaAs—As. При этом скорость кристаллизации GaAs будет определяться потоком молекул галлия к подложке.

Для испарения исходных веществ используют различные способы: импульсное испарение, электроннолучевой нагрев материала и эффузионную ячейку с резистивным нагревом. При независимом испарении галлия и мышьяка из разных источников можно изменять величины парциальных потоков.

*Импульсное испарение.* Этот способ заключается в постепенной загрузке тонкого порошка GaAs в испаритель, температура которого достаточно высока для немедленного испарения попадающего в него вещества. Способ позволяет свести к минимуму время контакта испаряющегося вещества с материалом испарителя. Ричардс [72, с. 71] приводит температуры испарителя и подложки, необходимые для осаждения пленок полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  на германиевую подложку методом импульсного испарения (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

ТЕМПЕРАТУРЫ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ  
СОЕДИНЕНИЙ  $A^{III}B^V$  МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ИСПАРЕНИЯ

Соединение $A^{III}B^V$	Температура, °С			
	$t_H$	$t_3^1$	$t_3^2$	$t_3^3$
GaP	1500	400	500	540
GaAs	1300—1800	400	400—475	475—525
GaSb	1650	400	450	500
InP	1400—1650	100	200—250	300
InAs	1500	350	450	500
InSb	1650	200	250—300	300—400

П р и м е ч а н и е.  $t_3^1$  — температура начала ориентированного роста;  
 $t_3^2$  — температура эпитаксиального роста двойников;  
 $t_3^3$  — температура эпитаксиального роста монокристаллов;  
 $t_H$  — температура испарителя.

Высокие температуры испарителя и глубокий вакуум в рабочей камере приводят к столь быстрому испарению падающих частичек вещества, что они не успевают прийти в контакт с материалом испарителя. Для уменьшения вероятности отклонения состава пленки от стехиометрического Ричардс [73] предложил добавлять в загрузку некоторый избыток летучего компонента. Пленки GaAs, напыленные с помощью этого метода на кварцевую подложку при температуре 550° С, имели толщину ~0,8 мкм [74]. Феруки и Чарлсон [75] напыляли пленки GaAs на стеклянные подложки, причем легирование германием позволяло получать *p*-тип проводимости, а оловом — *n*-тип. О'Нил и Леонард [76] получали с помощью импульсного испарения пленки GaAs толщиной менее 1 мкм на поверхности хлористого натрия. Методы дифракции электронов и электронная микроскопия показали, что при температуре подложки 75° С начинается процесс образования поликристаллического осадка. В интервале температур подложки 225—430° С происходит эпитаксия арсенида галлия.

*Испарение с помощью электроннолучевого нагрева.* Этот способ испарения заключается в бомбардировке испаряющегося материала пучком электронов. Он требует высокого вакуума и позволяет полностью исключить контакт вещества с испарителем. Используемая при этом аппаратура описана в работах [77, 78]. Источником электронов является вольфрамовая нить накала. Электроны непосредственно фокусируются вдоль оси цилиндрической высоковольтной пушки [77] или подвергаются поперечной электростатической фокусировке [78]. В последнем случае нить накала и испаряемый материал окружают металлическим цилиндром. Испаряющийся в результате локального разогрева материал в виде молекулярного пучка доставляется на подложку. Этот способ пока не получил распространения применительно к выращиванию пленок GaAs, однако используется для напыления других соединений [79].

*Испарение из эффузионных ячеек.* Этот способ состоит в нагреве испаряемого вещества в эффузионной ячейке в высоком вакууме. При вакуумном напылении GaAs этот способ испарения используют наиболее часто.

Вакуумное напыление пленок GaAs осложняется тем обстоятельством, что парциальное давление паров мышьяка существенно превышает  $P_{\text{Ga}}$  (см. рис. 5).

Гюнтер [72, с. 443] разработал метод, позволяющий напылять в вакууме соединения стехиометрического состава, компоненты которых имеют различную летучесть. Метод заключается в напылении соединения путем испарения его компонентов из независимых эффузионных ячеек. При этом необходимо обеспечить попадание на подложку избыточного (по сравнению со стехиометрическим составом) потока легколетучего компонента. Соответствующий подбор температуры подложки и скорости молекулярных потоков позволяет в определенном интервале экспериментальных режимов получать однородное соединение. Избыточный летучий компонент, как и следовало ожидать, испаряется с подложки. С помощью этого метода

получали пленки GaAs различной толщины и с разной текстурой [80—82]. Хаусон [83] несколько видоизменил метод, применив комбинированный источник с малой поверхностью испарения GaAs и большой поверхностью испарения галлия. Для получения на большой площади подложки напыленных пленок, равномерных по толщине и с контролируемым уровнем легирования, Николь [84] применил два источника испарения.

Однако при напылении GaAs можно использовать и одну эффузионную ячейку с GaAs. Чо [85] нагревал в сверхвысоком вакууме графитовую ячейку Кнудсена, содержащую поликристаллический GaAs с помощью электронного луча в интервале температур 830—980° С.

Скорость испарения  $N_e$  элемента с атомным номером  $M_e$  описывается уравнением [86]

$$N_e = 3,513 \cdot 10^{22} a P_e / (M_e T)^{1/2} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (4-4)$$

где  $P_e$  — парциальное давление пара элемента при температуре испарения  $T$ ;

$a$  — коэффициент испарения, принимаемый равным единице для чистой поверхности материала.

При температуре эффузионной ячейки с GaAs, равной 980° С, расчет по уравнению (4-4) с учетом данных, представленных на рис. 5, показал, что парциальные потоки компонентов Ga, As<sub>2</sub> и As<sub>4</sub> на подложку составляют  $2,15 \cdot 10^{14}$ ;  $4,88 \cdot 10^{15}$  и  $2,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно. Это позволило на инертной подложке, нагретой до 520° С, обеспечить скорость кристаллизации GaAs ~10 монослоев в мин [85]. Полученные таким образом слои GaAs были гомогенными с оптическими свойствами, не отличающимися от свойств объемных монокристаллов GaAs. По-видимому, интенсивности парциальных потоков на подложку удовлетворяют условию (4-1). Уменьшение температуры эффузионной ячейки от 980 до 903° С привело к тому, что на подложку из CaF<sub>2</sub>, нагретую до 537° С, попали парциальные потоки, приблизительно на порядок меньшие. Однако и в этом случае измерения ИК-поглощения показали, что напыленный слой представляет собой гомогенный GaAs [87]. Установка Чо [85] была снабжена системой измерения дифракции электронов высоких энергий, что позволяло определять структуру и ориентацию кристалла непосредственно в процессе выращивания. Артур [88] напылял эпитаксиальные пленки GaAs в вакууме (~10<sup>-8</sup> мм рт. ст.), используя эффузионные ячейки с GaAs, Ga и As. Он обнаружил, что при изменении величины отношения плотности потоков As<sub>2</sub>/Ga от 5 до 25 скорость напыления пленки GaAs соответствует только потоку Ga, падающему на подложку, что согласуется с оценками, сделанными на основе диаграммы состояния. При этом нелегированные пленки обладали как *n*-, так и *p*-типом проводимости с концентрацией носителей тока ~10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> и их подвижностью ≤10<sup>3</sup> см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при 300 К.

Для изменения соотношения концентрации молекул галлия и мышьяка в потоке, падающем на подложку, в установку Чо и Хаяши [89, 90] также введена дополнительная эффузионная ячейка, содержащая галлий. Нагрев ее до температуры  $1007^{\circ}\text{C}$  обеспечивал получение потока атомов галлия  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Изменение соотношения концентрации молекул галлия и мышьяка в газовой фазе у фронта кристаллизации приводило к изменению степени отклонения состава эпитаксиальной пленки от стехиометрического. Об этом, в частности, свидетельствовало поведение легирующей амфотерной примеси — германия, который испаряли из третьего источника в интервале температур  $727\text{—}877^{\circ}\text{C}$ , что обуславливало уровень легирования пленок в пределах  $10^{16}\text{—}5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Относительное увеличение отношения концентраций молекул мышьяка и галлия приводило к донорному действию германия, а уменьшение этого отношения — к акцепторному действию. Интересно отметить, что при фиксированной величине этого отношения поведение германия в пленке зависит от температуры подложки: при увеличении температуры германий является донором, а при уменьшении — акцептором, т. е. эффект аналогичен наблюдаемому при выращивании пленок GaAs : Si из жидкой фазы (см. гл. 3, п. 4).

Хьюдок [91] выращивал пленки методом вакуумного напыления в условиях, близких к равновесным, располагая источник и подложку в непосредственной близости друг от друга, при остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-10}$  мм рт. ст. или меньше. В этих условиях арсенид галлия, помещенный в кварцевый тигель, сублимировался на подложку. Вольфрамовые нагреватели, регулируемые независимо, обеспечивали температуру испарителя приблизительно на  $25^{\circ}\text{C}$  большую, чем температура подложки. Автоэпитаксия GaAs в этих условиях осуществлялась при температуре не более  $600^{\circ}\text{C}$ .

Оценивая место процесса вакуумного напыления в технологии арсенида галлия, следует отметить, что этот процесс имеет неоспоримые преимущества перед другими способами эпитаксиального выращивания только в тех специальных случаях, когда необходимо получить очень тонкие (десятки Å) монокристаллические слои. Однако этот способ не пригоден для получения совершенных эпитаксиальных слоев арсенида галлия с высокими электрофизическими свойствами.

### *Катодное распыление*

С поверхности любого вещества, бомбардируемого потоком ионов с достаточной энергией, вылетают атомы этого вещества. Такой эффект получил название катодного распыления. На практике наиболее часто используют положительные ионы с высокой энергией, образующиеся в тлеющем разряде и бомбардирующие катод, распыляя его материал. Диффузия в газе (или молекулярный поток при низких давлениях) позволяет последнему попадать на подложку. Распыляемый материал летит в атомарном состоянии и только приблизительно 1% этих частиц заряжен [92].



Важное преимущество метода катодного распыления — простота получения пленок того же состава, что и материал распыляемого катода. Даже если какой-либо компонент распыляется существенно хуже других, то вскоре на поверхности катода образуется так называемая «измененная область», обогащенная трудно распыляемым компонентом, и в дальнейшем распыляемый поток будет иметь тот же состав, что и материал катода. Существование измененного слоя возможно из-за низкой температуры катода, исключающей диффузию в твердом. Для того, чтобы осаждаемый на подложке материал имел тот же состав, коэффициенты прилипания компонентов к подложке должны быть равны.

Молнар с сотрудниками [93] использовал метод катодного распыления для получения эпитаксиальных пленок GaAs на подложки из стекловидного кварца, фтористого кальция и германия. Тлеющий разряд осуществляли при давлении чистого аргона  $2,5 \cdot 10^{-2} \div 1,2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Подложки, обогреваемые вольфрамовым нагревателем, служили анодом и располагались на расстоянии  $\sim 1,5 \div 3$  см от катода, изготовленного из поликристаллического GaAs. Напряжение, приложенное к тлеющему разряду, изменяли от 1250 до 2400 В, а температуру подложки от 20 до 600° С. Толщина ориентированных пленок составляла 0,5—30 мкм, причем структура пленок и их ориентация зависели не только от температуры подложки (при использовании CaF<sub>2</sub>), но и от ее положения в тлеющем разряде. Осаждение в положительном столбе (область разряда, прилегающая к аноду) приводило к преимущественной  $\langle 111 \rangle$  текстуре в интервале температуры подложки 30—700° С. В то же время пленки GaAs, осаждаемые в фарадеевом темном пространстве (область разряда, граничащая с положительным столбом) при температуре 400° С, были аморфными. При 510° С в них появлялась  $\langle 110 \rangle$  текстура, ориентация которой при более высоких температурах изменялась на  $\langle 111 \rangle$ . При использовании подложки из германия не удалось обнаружить зависимости структуры и ориентации пленок GaAs от положения подложки в тлеющем разряде.

Сложность получения монокристаллических слоев с совершенной структурой ограничивает применение способа катодного распыления в технологии полупроводникового арсенида галлия.

### *Химические транспортные реакции*

Сущность химических транспортных реакций состоит в том, что твердое или жидкое вещество, взаимодействуя по обратимой реакции с каким-либо газообразным веществом, образует только газообразные продукты, которые после переноса в другую часть системы при изменении условий равновесия разлагаются с выделением исходного вещества в конденсированную фазу [94]. Необходимое условие возникновения химической транспортной реакции — наличие градиента концентрации компонентов, участвующих в обратимой реакции. Для осуществления этого градиента в системе обычно создают разность температур.

Шефер [94] предложил условия, позволяющие осуществить гетерогенную реакцию для транспорта вещества:

1. Конденсированная фаза должна фигурировать только в одной части уравнения (исключение составляет случай «частичного транспорта», когда между конденсированными фазами различного состава переносится часть элементов, составляющих эти фазы).

2. Равновесие системы не должно быть сильно смещено ни вправо, ни влево.

3. При экзотермических реакциях транспорт осуществляется в направлении  $T_1 \rightarrow T_2$  ( $T_2 > T_1$ ), при эндотермических реакциях — в обратном направлении.

4. При значении  $\Delta S^0$  реакции, отличающемся от нуля более чем на 10 ккал/(моль·град), значительный транспорт возможен, если  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  имеют одинаковый знак. При  $\lg K_p \rightarrow 0$  выход транспортной реакции возрастает.

Джеффес [95] сформулировал дополнительные требования к химическим транспортным реакциям в случае переноса соединения:

1. Парциальные давления паров газообразных веществ, содержащих компоненты соединения, должны находиться в соотношении, близком к стехиометрическим коэффициентам соединения. В обратном случае уменьшается эффективность использования компонента, находящегося в избытке.

2. Химические потенциалы компонентов в зонах испарения и осаждения должны быть близки, иначе кристаллизующееся вещество будет иметь дефектный состав.

Таким образом, процесс эпитаксиального выращивания заключается в создании по крайней мере двух зон. В первой зоне источник — твердый арсенид галлия взаимодействует с транспортирующим агентом с образованием газообразных продуктов реакции. Во второй зоне происходит обратная реакция и на подложке кристаллизуется слой арсенида галлия. Для транспорта арсенида галлия при эпитаксии из газовой фазы в качестве транспортирующего агента используют хлористый водород, иод, воду, которые иногда растворяют в водороде.

*Хлористый водород.* Моест и Шапп [96] предложили использовать для эпитаксии GaAs и GaP на германиевую подложку транспортные реакции с участием хлористого водорода. Затем этот способ был развит для автоэпитаксии GaAs [97], для выращивания пленок твердых растворов GaAs—GaP на подложку из фосфида галлия [24], для гетероэпитаксии на германий [98] и на изолирующие подложки из сапфира и шпинели [99].

В системе Ga—As—Cl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> возможно образование многочисленных соединений (GaAs, хлориды галлия и мышьяка, арсины, хлористый водород), которые взаимодействуют друг с другом и с исходными элементами, причем мышьяк в общем случае может участвовать в реакциях взаимодействия в виде одно-, двух- и четырехатомных молекул. Поэтому для определения оптимальных режимов проведения процесса химического переноса и для оценки его эффективности необходимо знать условия, при которых все вещества, кроме

GaAs, образуют в этой системе газовую фазу, а также равновесные концентрации (или парциальные давления паров) компонентов в газовой фазе в зависимости от условий в реакторе.

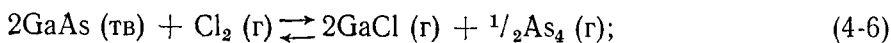
Седжвик [100] предложил для расчета скорости осаждения, т. е. количества кристаллизующегося на подложке вещества в единицу времени, использовать приближение квазиравновесия. При этом допускается, что равновесие гетерогенных реакций в зоне источника и подложки достигается достаточно быстро и кинетику протекания этих реакций можно не учитывать. Однако в гетерогенной реакции осаждения участвует только часть компонентов газовой фазы. Таким образом, при квазиравновесных условиях скорость осаждения  $D$  можно выразить уравнением

$$D = J\alpha\beta, \quad (4-5)$$

где  $J$  — поток частиц вещества, кристаллизующегося на подложке;  $\alpha$  — фактор теоретической эффективности процесса переноса, т. е. доля переносимых потоком частиц, способных кристаллизироваться на подложке в условиях термодинамического равновесия со всем газовым потоком;

$\beta$  — доля поступающего в зону подложки потока, действительно находящаяся в равновесии с конденсированной фазой. В условиях истинного равновесия  $\beta = 1$ , а при квазиравновесных условиях  $\beta < 1$ . На практике величина  $\beta$  зависит от геометрических размеров реактора и характера потоков в газовой фазе в области подложки. Кроме этого, поправочный коэффициент  $\beta$  учитывает погрешность величин термодинамических констант, используемых в расчетах.

Для расчета скорости потока вначале необходимо определить условия равновесия в зонах источника и подложки. При этом для системы Ga—As—Cl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> принимают обычно, что газовая фаза может состоять из Ga, As, As<sub>2</sub>, As<sub>4</sub>, GaCl<sub>3</sub>, GaCl, AsCl<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub> \*. Араки с сотрудниками [102] ввел гипотетическую величину давления пара арсенида галлия \*\*, причем скорость роста пленки или скорость травления подложки прямо пропорциональна разности этих гипотетических величин в зоне подложки и источника при выбранных температурах. Они предположили, что взаимодействие компонентов в системе описывается уравнениями:



\* Мариа с сотрудниками [101] с помощью масс-спектрального анализа обнаружил в газовой фазе над твердым GaAs молекулы GaAs.

\*\* Можно сравнить с рассмотренной в гл. II, п. 3 концентрацией арсенида галлия в тройном жидком растворе.

Если в систему введено  $n_{\text{Cl}_2}^0$  молей хлора и  $n_{\text{H}_2}^0$  молей водорода, то при условии гетерогенного равновесия в каждой температурной зоне можно написать:

$$n_{\text{Cl}_2}^0 = n_{\text{Cl}_2} + 1/2n_{\text{GaCl}} + 3/2n_{\text{GaCl}_3} + 1/2n_{\text{HCl}}, \quad (4-9)$$

$$n_{\text{H}_2}^0 = n_{\text{H}_2} + 1/2n_{\text{HCl}}, \quad (4-10)$$

$$4n_{\text{As}_4} = n_{\text{GaCl}} + n_{\text{GaCl}_3}. \quad (4-11)$$

Гипотетическое давление пара GaAs определяется как [103, 104]

$$P_{\text{GaAs}} = P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3}, \quad (4-12)$$

где  $P_{\text{GaCl}}$ ,  $P_{\text{GaCl}_3}$  — парциальные давления паров GaCl, GaCl<sub>3</sub> соответственно.

Поскольку общее давление паров  $P$  в системе постоянно, то

$$P_{\text{GaAs}} = \frac{(n_{\text{GaCl}} + n_{\text{GaCl}_3}) P}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{HCl}} + n_{\text{GaCl}} + n_{\text{GaCl}_3} + n_{\text{As}_4}}. \quad (4-13)$$

С учетом закона действия масс константы равновесия реакций (4-6)—(4-8) можно представить следующим образом:

$$K_6 = P_{\text{GaCl}}^2 P_{\text{As}_4}^{1/2} / P_{\text{Cl}_2}; \quad (4-14)$$

$$K_7 = P_{\text{GaCl}_3} / P_{\text{Cl}_2} P_{\text{GaCl}}; \quad (4-15)$$

$$K_8 = P_{\text{HCl}}^2 / P_{\text{Cl}_2} P_{\text{H}_2}. \quad (4-16)$$

Обычно  $P_{\text{Cl}_2}$  пренебрежимо мало по сравнению с парциальными давлениями паров остальных компонентов, поэтому

$$P_{\text{As}_4} + P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3} = 1. \quad (4-17)$$

Для обеспечения стехиометрического соотношения Ga и As в области подложки необходимо, чтобы

$$4P_{\text{As}_4} = P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3}. \quad (4-18)$$

Уравнения (4-14)—(4-18) позволяют рассчитать парциальные давления паров всех компонентов, если известны величины  $K_6$ ,  $K_7$  и  $K_8$ . Последние можно определить из табличных термодинамических констант.

На рис. 73 приведена зависимость парциального давления пара GaAs в системе GaAs—H<sub>2</sub>—Cl<sub>2</sub> от отношения молярных концентраций Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> для различных температур при  $P = 1$  ат, рассчитанная Араки с сотрудниками [102] с помощью уравнений (4-12)—(4-18). На основе этой зависимости можно оценить скорость роста слоя GaAs, т. е. количество GaAs, транспортируемого в единицу времени в системе GaAs—H<sub>2</sub>—Cl<sub>2</sub> из зоны источника ( $T_1$ ) в зону подложки ( $T_2$ ), которое определяется разностью парциальных давлений пара

GaAs при этих температурах  $\Delta P_{\text{GaAs}}$ , молекулярной массой GaAs  $M$ , площадью поперечного сечения трубы реактора  $A$  и плотностью GaAs  $d$ :

$$G = \frac{\Delta P_{\text{GaAs}} V_0 M}{RT_0 A d}, \quad (4-19)$$

где  $V_0$  и  $T_0$  связаны уравнением идеальных газов <sup>1</sup>

$$PV_0 = (n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{Cl}_2}^0) RT_0. \quad (4-20)$$

Результаты расчета теоретического выхода  $E$  (%) реакции переноса GaAs в зависимости от величины отношения  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  для тем-

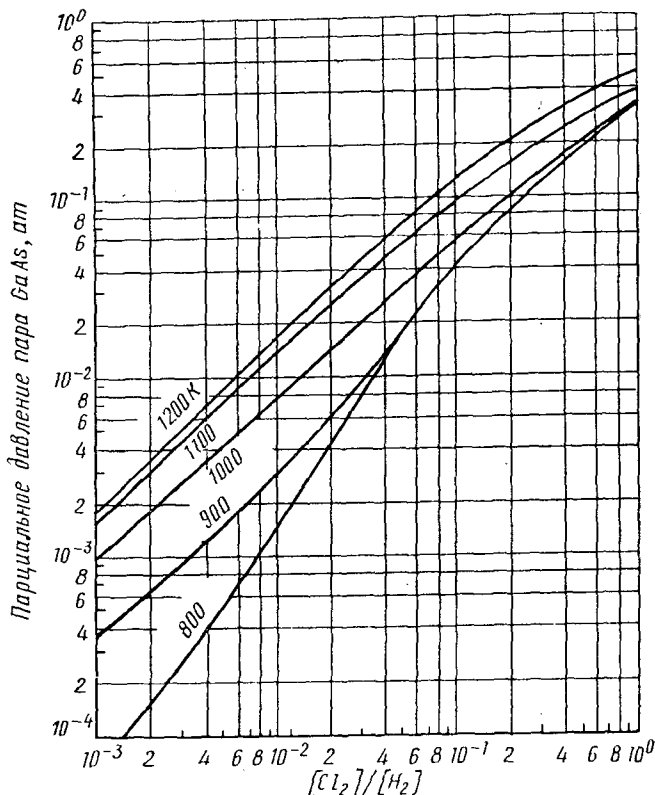


Рис. 73. Гипотетическое парциальное давление пара GaAs в системе GaAs—H<sub>2</sub>—Cl<sub>2</sub> в зависимости от отношения молярных концентраций Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> для различных температур при общем давлении 1 ат [102]

ператур источника и подложки, различающихся на 100 град, приведены на рис. 74 [102]. При малых концентрациях хлора в системе эффективность переноса увеличивается с понижением температуры.

<sup>1</sup>  $n_{\text{H}_2}^0$  и  $n_{\text{Cl}_2}^0$  — количество молей этих компонентов, вводимое в систему извне в единицу времени.

Экспериментальные данные, полученные Араки с сотрудниками [102], находятся в удовлетворительном соответствии с расчетом при условии введения поправочного коэффициента  $\beta$  [см. уравнение (4-5)].

Кирвен [105] наряду с реакциями (4-6)—(4-8) рассмотрел другие возможные взаимодействия в системе Ga—As—Cl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> и Ga—P—Cl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> и рассчитал константы равновесия реакций при различных температурах на основании данных разных авторов. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Большинство приведенных в табл. 3 реакций, представляющих практический интерес, протекают с изменением общего числа молей

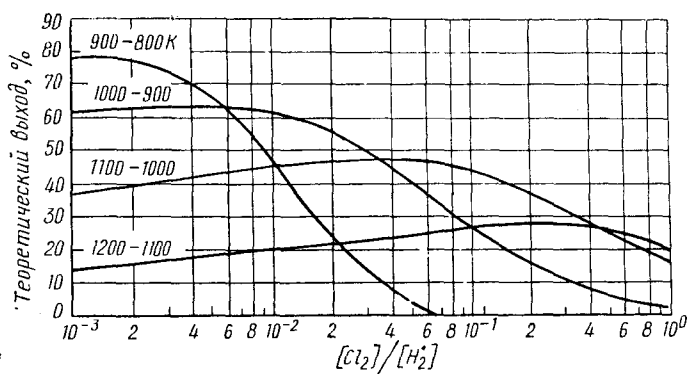
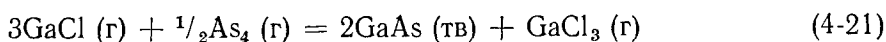


Рис. 74. Теоретическая эффективность осаждения GaAs в зависимости от отношения молярных концентраций Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> для различных температур источника (первая цифра на кривых) и подложки (вторая цифра) [102]

газообразных продуктов, поэтому можно экспериментально исследовать константы их равновесия. Для этого необходимо измерить температуру и общее давление в системе, а также знать стехиометрические коэффициенты реакций и исходные количества введенных в систему компонентов. Полученные в результате расчета парциальные давления паров компонентов позволяют определить константы равновесия исследуемых реакций [105, 107, 108]. Кирвен [105] экспериментально исследовал таким способом равновесие нескольких реакций системы Ga—As—Cl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>.

Для реакции



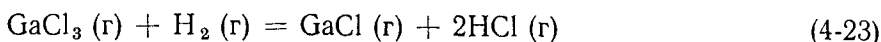
он показал, что при низких температурах хлор взаимодействует с GaAs, образуя хлориды галлия и мышьяка, а также, по-видимому, свободный мышьяк. При температурах выше  $\sim 600^\circ\text{C}$  система содержит только GaCl<sub>3</sub>, GaCl, As<sub>4</sub>, GaAs. Небольшое количество As<sub>2</sub> определяется константой равновесия реакции (7) в табл. 3. Зависимость константы равновесия реакции (4-21) от температуры описывается уравнением

$$\lg K_p (\text{ат}) = -18,0 + 2,1 \cdot 10^4/T \quad (4-22)$$

Номер	Реакция	$\lg K_p$ , ат	Интервал температур, К	Примечание
1	$\text{Ga (ж)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{GaCl} (\text{г})$	$6,46 + 3,69 \cdot 10^3/T - 0,47 \ln T$	300—2000	Расчет
2	$\text{Ga (ж)} + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{GaCl}_3 (\text{г})$	$-1,96 + 2,25 \cdot 10^4/T - 0,17 \ln T$	300—2000	»
3	$\text{GaCl} (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{GaCl}_3 (\text{г})$	$-8,37 + 1,87 \cdot 10^4/T + 0,30 \ln T$	300—2000	»
4	$\text{GaCl}_3 (\text{г}) + 2\text{Ga (ж)} = 3\text{GaCl} (\text{г})$	$21,1 - 1,13 \cdot 10^4/T - 1,23 \ln T$ $4,87 - 4,66 \cdot 10^3/T$ $14,42 - 1,19 \cdot 10^4/T$	300—2000 800—1200 693—903	» Эксперимент »
5	$\frac{1}{2}\text{H}_2 (\text{г}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{HCl} (\text{г})$	$2,79 + 4,56 \cdot 10^3/T - 0,31 \ln T$	400—2000	Расчет
6	$\text{GaCl}_3 (\text{г}) + \text{H}_2 (\text{г}) = \text{GaCl} (\text{г}) + 2\text{HCl} (\text{г})$	$13,95 - 9,58 \cdot 10^3/T - 0,92 \ln T$	400—3000	»
7	$\text{As}_4 (\text{г}) = 2\text{As}_2 (\text{г})$	$11,6 - 1,36 \cdot 10^4/T - 0,43 \ln T$	400—3000	»
8	$\frac{1}{4}\text{As}_4 (\text{г}) + \frac{3}{2}\text{H}_2 (\text{г}) = \text{AsH}_3 (\text{г})$	$3,65 - 7,52 \cdot 10^3/T - 1,0 \ln T + 0,6 \cdot 10^{-3} T$	298—2000	»
9	$\frac{1}{4}\text{As}_4 (\text{г}) + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AsCl}_3 (\text{г})$	$-6,18 + 1,76 \cdot 10^4/T + 0,37 \ln T$	—	»
10	$\text{Ga (ж)} + \frac{1}{4}\text{As}_4 (\text{ж}) = \text{GaAs (тв)}$	$-4,62 + 6,15 \cdot 10^3/T + 0,35 \cdot 10^{-3} T$	300—2000	»
11	$2\text{GaCl} (\text{г}) + \frac{1}{2}\text{As}_4 (\text{г}) = 2\text{GaAs (тв)} + \text{Cl}_2 (\text{г})$	$-21,6 + 4,86 \cdot 10^3/T + 1,1 \ln T$	300—2000	»
12	$3\text{GaCl} (\text{г}) + \frac{1}{2}\text{As}_4 (\text{г}) = 2\text{GaAs (тв)} + \text{GaCl}_3 (\text{г})$	$-30,1 + 2,36 \cdot 10^4/T + 1,4 \ln T + 0,7 \cdot 10^{-3} T$ $-18,79 + 2,28 \cdot 10^4/T$	300—2000 913—1253	» Эксперимент
13	$\text{GaCl} (\text{г}) + \frac{1}{4}\text{As}_4 (\text{г}) + \frac{1}{2}\text{H}_2 (\text{г}) = \text{GaAs (тв)} + \text{HCl} (\text{г})$	$-8,04 + 6,99 \cdot 10^3/T + 0,22 \ln T +$ $+ 0,35 \cdot 10^{-3} T$	300—2000	Расчет

в интервале температур 900—1300 К. Это несколько отличается от температурной зависимости константы равновесия, рассчитанной по термодинамическим данным [106, 109], и от экспериментальных значений, упомянутых в [107].

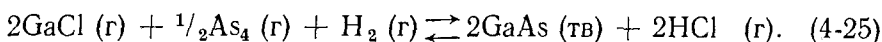
Экспериментальное изучение температурной зависимости давления пара в системе



показало, что константа равновесия описывается уравнением

$$\lg K_p (\text{ат}) = 8,5 - 1 \cdot 10^4/T. \quad (4-24)$$

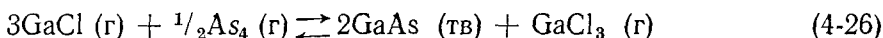
При значительных парциальных давлениях водорода реакция (4-23) сдвинута вправо и содержание  $\text{GaCl}_3$  сильно снижается, поэтому реакцию осаждения  $\text{GaAs}$  можно представить в виде



Константа равновесия реакции (4-25) представляет собой произведение констант равновесия реакций (4-21) и (4-23), величины которых описываются уравнениями (4-22) и (4-24).

Полученные Кирвенем [105] экспериментальные данные по переносу  $\text{GaAs}$  в системе согласуются с приведенными значениями констант равновесия реакций (4-21) и (4-23).

Таким образом, при эпитаксиальном выращивании  $\text{GaAs}$  методом химической транспортной реакции с использованием хлористого водорода в зоне источника, температура которой обычно не превышает  $850^\circ \text{C}$ , гетерогенная реакция (4-25) сдвинута влево. Газообразные продукты реакции в зоне подложки, имеющей более низкую температуру (обычно не выше  $750^\circ \text{C}$ ), взаимодействуют по реакции



с образованием твердого  $\text{GaAs}$ , эпитаксиально кристаллизующегося на подложке.

Описанная выше методика была также использована для термодинамического расчета переноса и состава кристаллизующегося слоя твердого раствора  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  в пятерной системе  $\text{Ga—In—As—H}_2\text{—Cl}_2$  [110] в предположении, что в ней в интервале температур 800—1200 К образуются следующие вещества:  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{GaCl}$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{InCl}$ ,  $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{As}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ . Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными, полученными при использовании открытой системы  $\text{GaAs—InAs—HCl—H}_2$ , показало, что процесс может быть описан в приближении квазиравновесных условий в реакторе при температуре подложки  $\sim 700^\circ \text{C}$ .

Иод. Антилл и Эффер [111] показали, что кристаллы соединений  $A^{III}B^V$  и, в частности, арсенида галлия, легко могут быть выращены в запаянной реакционной ампуле в присутствии иода.



Х. А. Магомедов и Н. Н. Шефталъ [112—115] применили транспортные реакции в системе Ga—As—I<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> для получения эпитаксиальных пленок нелегированного и легированного акцепторными и донорными примесями арсенида галлия. Использованная установка имела три зоны нагрева: зона I, содержащая иод; зона II, содержащая источник GaAs (~1000°С), и зона III, где происходило осаждение GaAs на подложку. Максимальная скорость роста слоев достигалась при температуре подложки ~640°С. Казано и Иида [116] также использовали трехзонный реактор, причем в зоне III, температура которой превышала температуру подложки, но была меньше температуры источника, собирались продукты реакции предварительного травления подложки.

В системе Ga—As—I<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> в зависимости от температуры и давления возможно образование арсенида галлия, иодидов галлия, иодистого водорода и газообразных элементов. В условиях химического транспорта в открытой системе, когда температура в реакторе составляет несколько сотен градусов а общее давление равно приблизительно одной атмосфере, взаимодействие компонентов в газовой фазе описывается следующими реакциями:



Взаимодействие твердого GaAs с газовой фазой можно представить гетерогенной реакцией



Константы равновесия реакций (4-27)—(4-31) описываются уравнениями, связывающими парциальные давления паров компонентов:

$$K_{4-27} = P_{\text{GaI}_3} / P_{\text{GaI}} P_{\text{I}_2}; \quad (4-32)$$

$$K_{4-28} = P_{\text{I}}^2 / P_{\text{I}_2} \quad (4-33)$$

$$K_{4-29} = P_{\text{HI}}^2 / P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2} \quad (4-34)$$

$$K_{4-30} = P_{\text{As}_2}^2 / P_{\text{As}_4} \quad (4-35)$$

$$K_{4-31} = P_{\text{GaI}_3} / P_{\text{GaI}}^3 P_{\text{As}_2} \quad (4-36)$$

Таким образом, общее давление в газовой фазе  $P$  представляет собой сумму парциальных давлений паров восьми компонентов

$$P = P_{\text{GaI}} + P_{\text{GaI}_3} + P_{\text{I}_2} + P_{\text{I}} + P_{\text{HI}} + P_{\text{As}_4} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{As}_2}, \quad (4-37)$$

причем в любой точке  $P = \text{const}$ .

Поскольку источником служит арсенид галлия, то в газовой фазе мышьяк и галлий должны находиться также в эквивалентном соотношении, т. е.

$$P_{\text{GaI}} + P_{\text{GaI}_3} = 2P_{\text{As}_2} + 4P_{\text{As}_4}. \quad (4-38)$$

Поскольку поступающий в систему поток водорода предварительно проходит над источником иода и насыщается его парами, то величина отношения парциальных давлений паров компонентов, содержащих водород и иод, должна быть постоянной и равной  $(P - P_{I_2}^x)/P_{I_2}^x = \text{const}$ , где  $P_{I_2}^x$  — давление пара иода в зоне источника иода т. е.

$$\frac{P - P_{I_2}^x}{P_{I_2}^x} = \frac{P_{H_2} + P_{HI}}{\frac{1}{2} P_{GaI} + \frac{3}{2} P_{GaI_3} + P_{I_2} + \frac{1}{2} P_I + \frac{1}{2} P_{HI}} = \text{const}. \quad (4-39)$$

Для расчета транспорта GaAs в систему удобно ввести параметр  $Y$ , представляющий собой отношение парциальных давлений паров компонентов, содержащих галлий и иод;

$$Y = \frac{P_{GaI} + P_{GaI_3}}{\frac{1}{2} P_{GaI} + \frac{3}{2} P_{GaI_3} + P_{I_2} + \frac{1}{2} P_I + \frac{1}{2} P_{HI}}. \quad (4-40)$$

Фергюссон и Габор [106] решили систему уравнений (4-32)–(4-39) и получили равновесные величины парциальных давлений паров компонентов в зависимости от температуры.

Предположив справедливость уравнения идеальных газов для этой системы, отношение давлений можно заменить отношением потоков компонентов при известной величине объемной скорости потока

$$Y = J_{Ga}/J_{I_2},$$

где  $J_{Ga}$  и  $J_{I_2}$  — гипотетические атомные потоки галлия и иода соответственно.

В приближении равновесных условий в зонах источника и подложки при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно был легко рассчитан поток GaAs между этими зонами. В результате построена приведенная на рис. 75 номограмма [106], позволяющая определить скорость переноса GaAs в системе GaAs— $I_2$ — $H_2$  в зависимости от температуры источника и подложки, а также от величины  $\alpha = J_{I_2}/(J_{I_2} + J_{H_2})$ , где  $J_{I_2}$  и  $J_{H_2}$  — потоки иода и водорода соответственно при общем давлении в системе 1 ат.

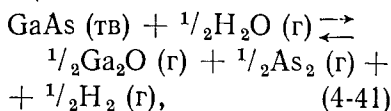
Экспериментальные результаты, полученные при использовании процесса автоэпитаксии GaAs в открытой системе Ga—As— $I_2$ — $H_2$  [117], соответствуют этой номограмме при условии, что коэффициент  $\beta$  [см. уравнение (4-5)] составляет 0,06.

Система GaAs— $I_2$ — $H_2$  была использована для автоэпитаксии GaAs [108, 116, 118, 119] и для гетероэпитаксии на подложках из германия [116, 120, 121], GaSb [122] и GaP [123].

*Пар  $H_2O$ .* Фрош и Тармонд [124], а затем Готлиб и Корбой [125] предложили осуществлять химический транспорт арсенида галлия в присутствии паров воды в водороде. В системе Ga—As— $H_2$ — $O_2$  возможно образование нескольких соединений: GaAs,  $Ga_2O$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $H_2O$  и др. Поэтому предварительно следует определить условия эпитаксиального выращивания GaAs с помощью

химического транспорта в этой системе, исключая появление какой-либо конденсированной фазы, кроме GaAs.

Из сравнения величин стандартных свободных энергий образования окислов из различных элементов следует, что более вероятно образование окислов галлия, которые могут сосуществовать с элементарным мышьяком. Если предположить [125], что транспорт арсенида галлия осуществляется путем обратимой химической реакции



то для определения константы равновесия этой реакции необходимо учитывать и константу равновесия реакции диссоциации мышьяка



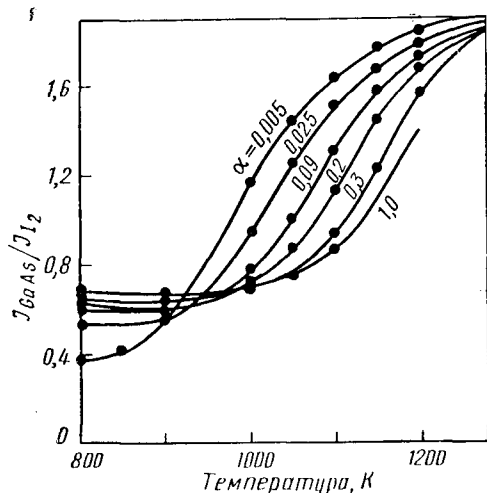
Если Ga<sub>2</sub>O и мышьяк содержатся в газовой фазе только благодаря реакции (4-41), то

$$P_{\text{Ga}_2\text{O}} = 2P_{\text{As}_4} + P_{\text{As}_2}, \quad (4-43)$$

причем парциальные давления паров двух- и четырехатомных молекул мышьяка связаны степенью диссоциации  $\alpha$

$$\alpha = \frac{P_{\text{As}_2}}{P_{\text{As}_4} + P_{\text{As}_2}} = \frac{P_{\text{As}_2}}{P_{\text{As}}}, \quad (4-44)$$

Рис. 75. Номограмма для определения скорости переноса GaAs в системе GaAs—I<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> в зависимости от температуры источника и подложки, а также величины  $\alpha = \frac{J_{\text{I}_2}}{J_{\text{I}_2} + J_{\text{H}_2}}$  при общем давлении 1 ат [106]



где  $P_{\text{As}}$  — общее давление пара мышьяка в системе.

Константа равновесия реакции (4-42) описывается уравнением

$$K_{4-42} = \frac{P_{\text{As}_2}^2}{P_{\text{As}_4}} = P_{\text{As}} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}. \quad (4-45)$$

Таким образом, константу равновесия реакции (4-41) можно представить в виде

$$K_{4-41} = \left( \frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}} P_{\text{As}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1/2} \quad (4-46)$$

или, при условии  $P_{\text{H}_2} = 1$  ат и с учетом  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - P_{\text{Ga}_2\text{O}}$ , где  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$  — парциальное давление пара воды в исходном потоке водорода, вместо (4-46) можно написать

$$K_{4-41} = \frac{P_{\text{Ga}_2\text{O}} \left( \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right)^{1/2}}{(P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - P_{\text{Ga}_2\text{O}})^{1/2}}. \quad (4-47)$$

В работе [126] с помощью обычных методов химической термодинамики рассчитали температурную зависимость константы равновесия реакции (4-41), а затем определили величину  $K_{4-41}$  из экспериментальных данных. При этом парциальное давление пара  $\text{Ga}_2\text{O}$  находили, измеряя потерю  $\Delta\omega$  массы источника GaAs при температуре  $T$  в потоке водорода  $f_{\text{H}_2}$ , содержащего  $\text{H}_2\text{O}$ , с учетом уравнения идеальных газов

$$P_{\text{Ga}_2\text{O}} = \frac{RT\Delta\omega}{2Mif_{\text{H}_2}}, \quad (4-48)$$

где  $M$  — молекулярная масса GaAs;

$t$  — время измерения.

Общее давление пара мышьяка определяли с учетом (4-43), а величину  $\alpha$  из [127].

Рассчитанные и найденные экспериментально значения  $K_{4-41}$  удовлетворительно согласуются, что подтверждает справедливость реакции (4-41).

Для выращивания монокристаллических пленок GaAs путем переноса в парах воды температура подложки должна быть ниже температуры источника приблизительно на  $10\text{--}100^\circ\text{C}$ . При большей разности температур начинается конденсация GaAs и на стенках аппаратуры. Температуру подложки поддерживали равной  $750\text{--}800^\circ\text{C}$  [128],  $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$  [129],  $700^\circ\text{C}$  [130] и пр. Содержание паров воды не должно превышать предельного значения для конкретных режимов процесса. В ином случае возможна реакция образования  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , препятствующая эпитаксиальному росту. Некоторые исследователи [130] [Маслов В. Н., Деменков Н. М. 4, с. 341—347] проводили процесс выращивания пленок GaAs, не добавляя в систему паров воды. Перенос в этом случае осуществлялся с помощью влаги, десорбированной со стенок аппаратуры. Систему GaAs— $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{H}_2$  применяют для автоэпитаксии GaAs и для гетероэпитаксии на германиевую подложку.

Толщина пленок GaAs, полученных в процессе эпитаксии с помощью химических транспортных реакций, составляет обычно величину от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров.

Кратко рассмотрим аппаратуру, используемую при эпитаксии GaAs с помощью химических транспортных реакций. Основное требование к установкам эпитаксиального осаждения — возможность независимого прецизионного регулирования температуры, по крайней мере, двух зон: источника и подложки, а также возможность дозированного введения необходимых компонентов. Все используемые установки можно подразделить на два типа: открытые системы [24, 97] (рис. 76, а и б) и закрытые системы [96, 130] (рис. 76, в).

В закрытых системах (как правило, в запаянных кварцевых ампулах) осуществляется обычный для химических транспортных реакций встречный поток компонентов, образующихся в результате взаимодействия источника с первоначально добавленным в систему транспортирующим агентом, и газообразных продуктов гетерогенной

реакции из зоны подложки. Последние вновь поступают в зону источника.

В открытых системах в реактор непрерывно поступает водород, содержащий транспортирующий агент:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом соотношение скорости принудительного потока через систему (от источника к подложке) и скорости диффузии газообразных продуктов реакции от зоны подложки к источнику будет определять степень участия последних в реакции с источником.

При использовании закрытых систем необходимы более трудоемкие и длительные операции подготовки к процессу выращивания, а также нельзя применять подложки большого диаметра. Закрытые системы обычно применяют только в исследовательских лабораториях.

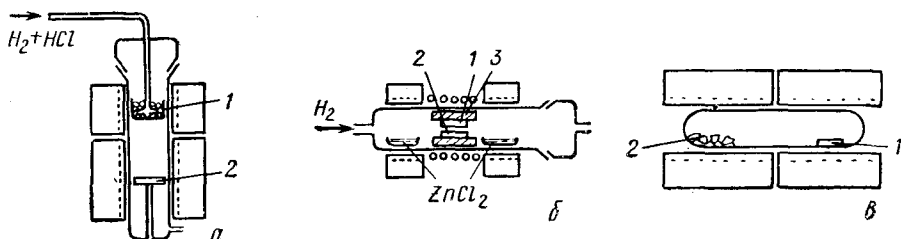


Рис. 76. Схемы различных аппаратов, используемых при газофазовой эпитаксии GaAs: *a* — открытая вертикальная система; *б* — сэндвич-метод в открытой системе; *в* — закрытая система: 1 — источник; 2 — подложка; 3 — промежуточный нагреватель

В открытых системах используют горизонтальные [131], и вертикальные реакторы [132, 133]. Подача водорода и транспортирующего агента осуществляется в последних обычно сверху. Соответственно зона источника расположена также сверху а зона подложки — снизу. Открытые системы позволяют проводить осаждение на нескольких подложках практически неограниченного диаметра, поэтому их широко применяют в промышленности.

И в открытых, и в закрытых системах расстояние между подложкой и источником может быть различным. Однако следует выделить особый случай относительного их расположения, когда между подложкой и источником существует малый зазор, величина которого составляет обычно 200—300 мкм. Уменьшение этого зазора до  $< 100$  мкм приводит к снижению перепада температур между источником и подложкой из-за их взаимного нагрева и уменьшает скорость переноса GaAs. При величине зазора от 200 до 600 мкм скорость переноса GaAs остается постоянной [130].

Способ кристаллизации с малым зазором предложен Николлом [134] и получил название сэндвич-метода. Его широко применяют в лабораторных условиях для автоэпитаксии и гетероэпитаксии GaAs с помощью химических транспортных реакций [128, 130, 135—137]. В качестве источника в сэндвич-методе используют пластины моно- или поликристаллического GaAs с гладкой плоской поверхностью. По периметру источника и подложки между ними располагают прокладки из инертного материала для обеспечения необходимого зазора. Сэндвич помещают в область с температурным

градиентом (см. рис. 76, б), чтобы температура источника превышала температуру подложки на 15—30° С. Поскольку все химические транспортные реакции происходят в узком зазоре между источником и подложкой, имеющими автономные нагреватели, сэндвич-метод позволяет проводить процесс эпитаксиального выращивания арсенида галлия в водоохлаждаемой камере [130], что является его большим преимуществом. В то же время этот метод требует применения в качестве источника специально подготовленных пластин арсенида галлия, прецизионного регулирования толщины зазора, тщательного контроля и управления температурными градиентами. Все это ограничивает использование данного метода рамками лабораторных исследований.

Для получения эпитаксиальных слоев постоянной толщины все установки должны обеспечивать создание постоянной температуры вдоль поверхности подложки. Конструкцией установки должна быть также предусмотрена возможность легирования эпитаксиального слоя в процессе его выращивания. При этом легирующие нелетучие примеси обычно вводят в виде их газообразных соединений, а летучие примеси — в элементарном виде. Метод химических транспортных реакций в применении к эпитаксиальному выращиванию GaAs имеет один принципиальный недостаток. В качестве источника используют обычно GaAs, синтезированный при его температуре плавления в кварцевой аппаратуре. Такой источник уже при синтезе загрязняется различными примесями, которые, по-видимому, могут в процессе химического транспорта переходить в эпитаксиальный слой. В этом случае остается неиспользованной потенциальная возможность получения высокочистых эпитаксиальных пленок при температурах их выращивания, на сотни градусов меньших температур плавления GaAs. Поэтому широкое распространение получили процессы эпитаксиального выращивания GaAs из газовой фазы с помощью метода, который, пользуясь терминологией [1], можно назвать гетерогенным косвенным синтезом. Этот метод позволяет устранить отмеченный недостаток.

### *Процессы гетерогенного косвенного синтеза*

При рассмотрении химического транспорта GaAs через газовую фазу мы отмечали обратимость гетерогенной реакции как необходимое условие ведения процесса. Основой процессов гетерогенного косвенного синтеза также является реакция образования твердого арсенида галлия из газовой фазы в зоне осаждения, однако при этом реакция может быть необратима, т. е. ее продукты могут удаляться из реактора. Поэтому в качестве исходных продуктов для гетерогенного синтеза выбирают соединения, содержащие галлий и мышьяк, которые могут в газообразном состоянии поступать в зону осаждения и взаимодействовать с образованием твердого GaAs. Уже из приведенного выше рассмотрения термодинамики взаимодействия в системе Ga—As—Cl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> следует, что такими исходными веществами могут быть GaCl<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, которые нестабильны в зоне осажде-

ния. Действительно, для эпитаксиальной кристаллизации GaAs в процессе гетерогенного синтеза были предложены системы: GaAs—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> [19, 61], GaCl<sub>3</sub>—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>\*<sup>1</sup> [138], GaAs—AsCl<sub>3</sub>—Ga—H<sub>2</sub> [139, 140], GaCl<sub>3</sub>—Ga—As<sub>4</sub>—H<sub>2</sub> [141], GaCl<sub>3</sub>—As<sub>4</sub>—H<sub>2</sub> [142], AsCl<sub>3</sub>—GaCl—H<sub>2</sub>—HCl\*<sup>2</sup>, AsH<sub>3</sub>—Ga—HCl—H<sub>2</sub>\*<sup>3</sup> [143], AsCl<sub>3</sub>—AsH<sub>3</sub>—Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub>—H<sub>2</sub>\*<sup>4</sup>, Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> [144, 145], Ga (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>—AsCl<sub>3</sub>\*<sup>5</sup> [146], Ga—As—H<sub>2</sub>—I<sub>2</sub> [117] и др.

Рассмотрим системы Ga—As—HCl—H<sub>2</sub>, Ga—AsH<sub>3</sub>—HCl—H<sub>2</sub>, Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> и Ga (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—AsH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>, которые были с наибольшим успехом использованы при эпитаксиальном выращивании GaAs.

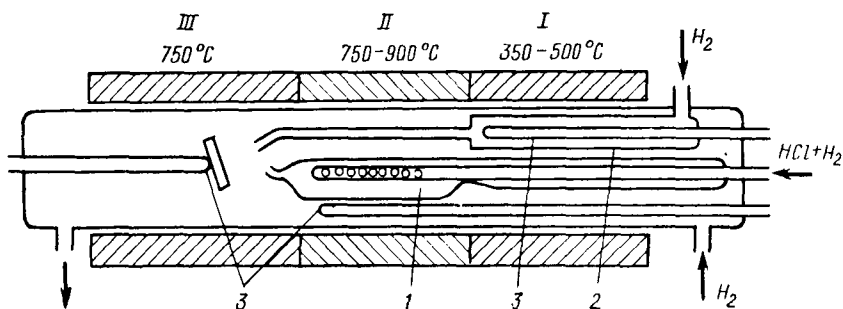
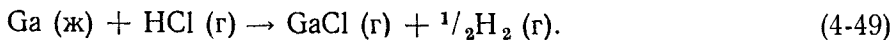


Рис. 77. Схема установки для газовой эпитаксии GaAs в системе Ga—As—HCl—H<sub>2</sub> [148].

1 — источник галлия; 2 — источник мышьяка; 3 — термопары

Из самой сути процессов гетерогенного синтеза следует, что они осуществляются в открытой системе. В некоторых случаях вещество, исходное для гетерофазной реакции на подложке, например, хлорид галлия, образуется непосредственно в реакторе.

*Система Ga—As—HCl—H<sub>2</sub>.* Такая система впервые была использована Ингом и Минденом [147] и затем усовершенствована Шо и Конрадом с сотрудниками [45; с. 10; 148—150]. В реакторе, работающем по принципу открытой системы, создают три температурные зоны (рис. 77). В зоне I, температура которой может изменяться от 350 до 500° С, в потоке водорода испаряется элементарный мышьяк. В зоне II, нагретой до температур 750—900° С, происходит гетерогенная реакция взаимодействия жидкого галлия и поступающего туда потока водорода, содержащего хлористый водород:



Оба потока водорода из зоны I и зоны II поступают в зону III, где смешиваются непосредственно перед подложкой, нагретой до температуры ~750° С, где происходит гетерогенная реакция (4-25).

\*<sup>1</sup> Пат. (США), № 3094388, 1963.

\*<sup>2</sup> Пат. (США), № 3338761, 1967.

\*<sup>3</sup> Пат. (США), № 3394390, 1968.

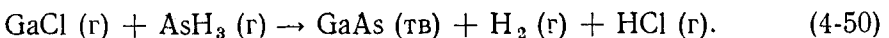
\*<sup>4</sup> Пат. (США), № 3406048, 1968.

\*<sup>5</sup> Пат. (США), № 3226270, 1965.

Использование системы Ga—As—HCl—H<sub>2</sub> позволяет независимо регулировать парциальные давления паров мышьяка и монохлорида галлия в зоне эпитаксиального осаждения. Для более резкого изменения парциального давления пара мышьяка в зоне подложки изменяют температуру его конденсированной фазы (зона I), а для более плавного регулирования — изменяют скорость потока водорода над твердым мышьяком. Парциальное давление пара монохлорида галлия обычно регулируют, изменяя скорость потока газа H<sub>2</sub> + HCl в зоне II. На рис. 78 приведены скорости осаждения эпитаксиальных слоев GaAs в зависимости от отношения [Ga]/[As] для различных абсолютных значений парциальных давлений паров мышьяка. Видно, что в соответствии с уравнением (4-3) для достижения одинаковой скорости эпитаксиального роста при увеличении абсолютной величины парциального давления пара мышьяка можно уменьшать величину отношения [Ga]/[As]. Снижение скорости роста при высоких значениях [Ga]/[As] связано с кинетикой гетерогенных процессов, которую мы обсудим ниже. Изменение величины отношения [Ga]/[As] приводит к изменению свойств выращенных слоев (например [151]) — см. п. 3.

*Система Ga—AsH<sub>3</sub>—HCl—H<sub>2</sub>.* Титджен и Амик [152] пред-

ложили в качестве источника мышьяка использовать газообразное соединение — арсин AsH<sub>3</sub>. Жидкий галлий взаимодействует с хлористым водородом по реакции (4-49). Поток водорода, содержащий монохлорид галлия, смешивается с потоком арсина непосредственно в зоне осаждения. Как следует из приводимых ниже экспериментальных данных, арсин успевает разлагаться с образованием паров мышьяка и водорода, поэтому процесс кристаллизации GaAs описывается уравнением (4-25). Однако практически все авторы описывают происходящие в реакторе процессы одной суммарной реакцией



Система Ga—AsH<sub>3</sub>—HCl—H<sub>2</sub> нашла широкое применение для эпитаксиального выращивания GaAs [35, 39, 133]. При добавлении в реактор наряду с арсином фосфина [152, 153] или стибина [154, 155] можно выращивать пленку твердых растворов GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> и

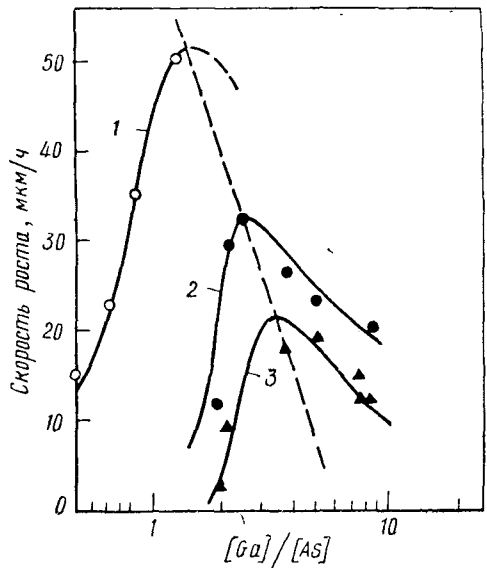


Рис. 78. Скорость эпитаксиального роста GaAs в зависимости от отношения концентраций Ga/As в зоне осаждения для высокой (1), средней (2) и низкой (3) концентраций мышьяка [148]



$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  соответственно, а заменив галлий индием, — получать и твердые растворы  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  [156]. Блейкесли [59], например, таким методом получил слой  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  со сверхрешеткой (период  $\leq 110 \text{ \AA}$ ), стабилизируя поток  $\text{AsH}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2$  и изменяя периодически подачу фосфина. Широкие возможности системы  $\text{Ga}-\text{AsH}_3-\text{HCl}-\text{H}_2$  (легкость управления, возможность изменения величины соотношения концентраций компонентов в зоне подложки, малая инерционность системы и пр.) привели к тому, что процесс эпитаксии полупроводников с применением гидридов играет все более важную роль в технологии производства различных приборов

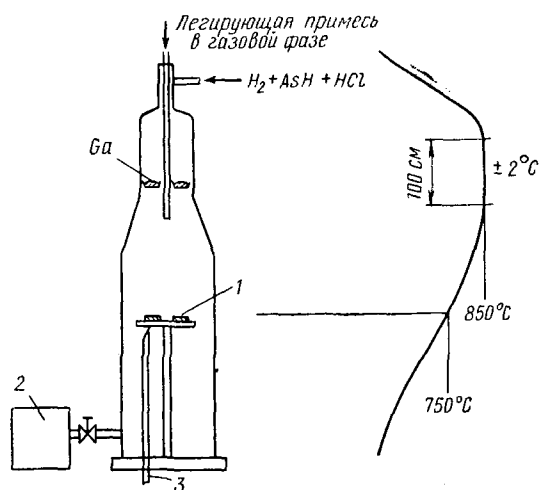


Рис. 79. Схема промышленной установки газовой эпитаксии  $\text{GaAs}$  в системе  $\text{Ga}-\text{AsH}_3-\text{HCl}-\text{H}_2$ : 1 — подложки  $\text{GaAs}$ ; 2 — вакуумная система; 3 — термопара

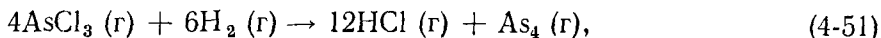
и устройств. В настоящее время начался промышленный выпуск сверхчистых соединений: арсина, фосфина и др. [157], необходимых для проведения этого процесса, а также аппаратуры для эпитаксиального выращивания. Большим достижением следует считать применение для этой цели вертикального реактора с подачей арсина (и фосфина) сверху. Это позволило получить однородные эпитаксиальные слои равномерной толщины на нескольких подложках [133]. Для сохранения условий выращивания постоянными держатель с под-

ложками вращается. На рис. 79, например, приведена схема реактора промышленной установки для эпитаксии  $\text{GaAs}$  и твердых растворов  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  с использованием арсина и фосфина, выпускаемой фирмой «Kokusai Electric» (Япония)<sup>1</sup>. Установка позволяет одновременно проводить эпитаксиальное выращивание на шести подложках диаметром 25 мм каждая. Скорость вращения держателя подложек изменяется в пределах 1—10 об/мин. Изменяя скорость потоков арсина и водорода, содержащего хлористый водород, можно в широких пределах управлять соотношением концентраций мышьяка и галлия в зоне подложки. Легирующие примеси вводят в реактор в виде летучих соединений (сероводород, селеноводород) или в элементарном виде в потоке водорода (цинк).

Система  $\text{Ga}-\text{AsCl}_3-\text{H}_2$ . В этой системе в качестве источника используют металлический галлий, а газообразный хлористый мышьяк, поступающий в систему в потоке водорода [158] (или аргона

<sup>1</sup> Specifications Semiconductor Manufacturing Equipment. Type F-2132, Kokusai Electric Co., Tokyo, 1970.

[159]), служит источником и мышьяка, и транспортирующего агента. Найдт и сотрудники [158], впервые предложившие эту систему для эпитаксиального выращивания GaAs, применили горизонтальный реактор с тремя температурными зонами. В зоне I происходит реакция восстановления мышьяка



равновесие которой при температурах, превышающих  $425^\circ\text{C}$ , сдвинуто вправо. Образовавшийся хлористый водород в потоке водорода поступает в нагретую до температуры  $\sim 800^\circ\text{C}$  зону II, где взаимодействует по реакции (4-49) с жидким галлием, находящимся в лодочке. Затем газовый поток, содержащий, в частности, GaCl и As<sub>4</sub>, проходит через зону осаждения III, где происходит кристаллизация GaAs на подложке, описываемая реакцией (4-25) [160, 161], если газ-носителем является водород, или реакцией (4-26) [161], если в качестве носителя используют аргон. Система Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> нашла самое широкое применение для автоэпитаксии арсенида галлия [162—165] и его гетероэпитаксии [40]. На практике была обнаружена столь высокая скорость протекания реакции (4-51), что от зоны I отказались и газовый поток AsCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> поступал непосредственно в зону галлия.

Парциальное давление пара AsCl<sub>3</sub> в потоке газа-носителя, поступающем в реактор, регулируют путем изменения температуры барбatera с жидким AsCl<sub>3</sub>, через который проходит газ-носитель. Температурная зависимость давления пара над жидким AsCl<sub>3</sub> описывается уравнением [161, 166]

$$\lg P_{\text{AsCl}_3} (\text{мм рт. ст.}) = 8,7 - \frac{2300}{T}. \quad (4-52)$$

Температура барбatera обычно составляет  $20^\circ\text{C}$ , т. е. парциальное давление пара AsCl<sub>3</sub> в потоке, поступающем в реактор, равно приблизительно  $10^{-2}$  ат. Давление пара мышьяка, образовавшегося в результате реакции восстановления AsCl<sub>3</sub>, над жидким галлием составляет  $10^{-3}$  ат. В то же время равновесное парциальное давление пара мышьяка над жидким раствором Ga—As при температуре  $\sim 800^\circ\text{C}$  равно приблизительно  $10^{-6}$  ат (см. рис. 2). В таких условиях мышьяк должен образовать пересыщенный раствор в жидком галлии и в лодочке появится твердая фаза GaAs. Действительно, в ряде работ [160, 161, 167, 168] на поверхности жидкого галлия была обнаружена твердая корка GaAs. В частности, Хеммерлинг [160] исследовал в газовой фазе величину отношения концентрации GaCl, образующегося в результате реакции взаимодействия источника и HCl, к концентрации HCl, вступающего в реакцию, в зависимости от температуры источника. При этом в качестве источника он использовал насыщенный (в условиях, аналогичных экспериментальным в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>) раствор Ga—As, а также твердую пластину GaAs. Полученные им результаты представлены на рис. 80. Представленные температурные зависимости [GaCl] / [HCl] аналогичны для обоих источников и согласуются с данными работы

[97], полученными с использованием твердого GaAs, и работы [161], определенными для насыщенного раствора Ga—As в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>.

Термодинамические расчеты парциальных давлений паров компонентов в зависимости от температуры источника в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> [106, 160, 161] и от температуры подложки [161] проводили с учетом возможного взаимодействия компонентов газовой фазы: GaCl, As<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl и GaCl<sub>3</sub>, а также с твердым GaAs (см. табл. 3).

На рис. 80 представлена рассчитанная [161] зависимость отношения [GaCl]/[HCl] от температуры источника, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными. Парциальное давле-

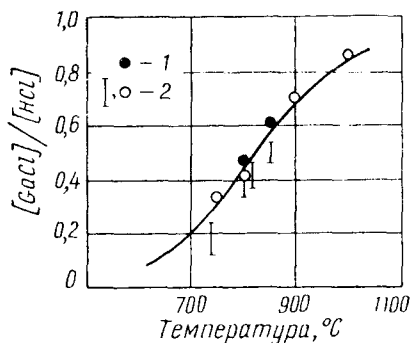


Рис. 80. Зависимость эффективности образования GaCl от температуры для различных источников:

1 — насыщенный источник галлия [160];  
2 — твердый GaAs [160]

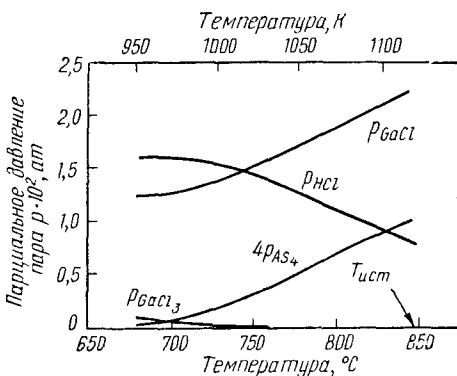


Рис. 81. Равновесные парциальные давления паров компонентов в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> в зависимости от температуры [161]

ние пара  $P_{AsCl_3}^0$  в исходном потоке водорода принято равным  $10^{-2}$  ат. Авторы [161] рассчитали для  $P_{AsCl_3}^0 = 1 \cdot 10^{-2}$  ат парциальные давления паров GaCl, GaCl<sub>3</sub>, HCl и As<sub>4</sub> в зависимости от температуры зоны осаждения (рис. 81), предполагая длину последней бесконечно большой, т. е. для равновесных условий. Конечная точка справа на каждой кривой соответствует равновесию над зоной источника, температуру которой приняли равной 1120° К. Парциальное давление пара As<sub>2</sub> оказалось пренебрежимо малым, что соответствует данным Фергюссона и Габора [106]. Парциальное давление пара GaCl<sub>3</sub> при температурах выше 1030° К также становится пренебрежимо малым. Это указывает на то, что концентрация GaCl в газовой фазе (см. рис. 80) соответствует содержанию всего галлия, поступающего в зону осаждения. Уменьшение парциального давления пара GaCl при снижении температуры обусловлено не реакцией диспропорционирования GaCl<sub>3</sub> (см. табл. 3), а увеличением парциального давления пара HCl. И, наконец, происходит снижение парциального давления пара As<sub>4</sub> при уменьшении температуры зоны осаждения, что приводит к резкому увеличению отношения концентраций [Ga]/[As] в области подложки. На рис. 82 показана

рассчитанная для квазиравновесных условий номограмма, связывающая величину отношения  $[Ga]/[As]$  в газовой фазе в зоне осаждения с температурой этой зоны для различных температур источника. Расчет проведен при условии  $P_{AsCl_3}^0 = 10^{-2}$  ат. Каждая кривая справа ограничена выбранной температурой источника, т. е. пунктирная линия, проведенная через эти предельные точки, описывает зависимость  $[Ga]/[As]$  в зоне источника от температуры последнего при равновесных условиях. Из данных, приведенных на рис. 82, следует, что отношение  $[Ga]/[As]$  в газовой фазе в области подложки резко увеличивается при разности температур источника и подложки, не превышающей  $100^\circ C$ .

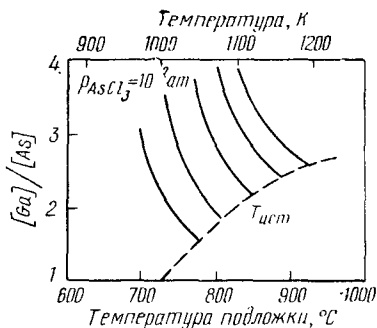


Рис. 82. Отношение равновесных концентраций Ga/As в газовой фазе в зависимости от температуры подложки для различных температур источника галлия в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> [161]

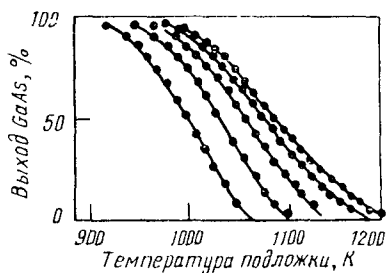


Рис. 83. Зависимость отношения количества кристаллизующегося GaAs к общему содержанию мышьяка в газовой фазе от температуры подложки при различных температурах источника. Температура источника соответствует пересечению кривых с осью абсцисс [161]

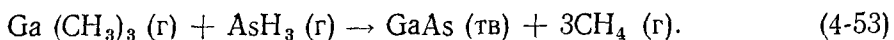
Последнее обстоятельство, не позволяющее произвольно изменять величину отношения  $[Ga]/[As]$  в широких пределах и полностью исключая случай  $[Ga]/[As] < 1$ , является, по-видимому, основным недостатком использования системы Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>.

На рис. 83 приведена термодинамически рассчитанная для исходного значения  $P_{AsCl_3}^0 = 1 \cdot 10^{-2}$  ат зависимость величины отношения  $[GaAs]$ , кристаллизующегося в зоне осаждения, к общему содержанию  $[As_4]$  в газовой фазе от температуры зоны осаждения при различных температурах источника. Каждая кривая начинается с оси абсцисс в точке, обозначающей температуру источника, которой эта кривая соответствует. Видно, что для увеличения выхода осаждаемого GaAs температуры источника и подложки должны максимально различаться. В то же время это приведет к резкому обогащению газовой фазы в области подложки молекулами GaCl, что может уменьшить скорость осаждения из-за кинетики процесса кристаллизации на подложке (см. рис. 78). Действительно, в работе [161] экспериментально определенная зависимость скорости роста от температуры подложки имела максимум при  $\sim 750^\circ C$ . При температуре подложки  $< 750^\circ C$  скорость роста резко уменьшалась, причем энергия активации процесса на поверхности (100) состав-

ляла 40 ккал/моль. Это уменьшение находилось в хорошем соответствии с данными Шо [148, 169], однако противоречило результатам, полученным Секи с сотрудниками [167, 170]. Последние, рассмотрев термодинамику процесса осаждения в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>, сделали вывод о монотонном увеличении скорости роста с понижением температуры подложки и получили подтверждающие этот вывод экспериментальные данные.

В связи с широким применением системы Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> в технологии выращивания эпитаксиальных слоев GaAs [171—173] потребовалось создание промышленного оборудования. Фирма «Kokusai Electric» (Япония) выпускает, например, промышленные установки, позволяющие проводить одновременную эпитаксию на шести подложках диаметром до 26 мм каждая<sup>1</sup>. Конструкция кварцевого вертикального реактора с внутренним диаметром 100 мм во многом сходна с реактором, применяемым в системе Ga—AsH<sub>3</sub>—HCl—H<sub>2</sub>. Держатель подложек диаметром 90 мм вращается со скоростью 1—10 об/мин. Температура зоны источника поддерживается равной 850 ± 2° С, а подложки 750° С. Легирующие примеси подаются потоком водорода в газообразном состоянии.

*Система галлийорганическое соединение — AsH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>.* Манасевит и Симпсон [22, 174] предложили при эпитаксии арсенида галлия использовать в качестве источника галлия пары галлийорганических соединений: триметилгаллия Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и триэтилгаллия Ga(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, а в качестве источника мышьяка — арсин. Это позволяет использовать только одну зону нагрева, куда поступают газообразные исходные вещества и где происходит синтез с одновременной эпитаксиальной кристаллизацией GaAs. Поток газа-носителя — водорода или гелия — барботирует через жидкий Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, находящийся при температуре 0° С, что соответствует парциальному давлению пара Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, равному 8 · 10<sup>-2</sup> ат. Концентрацию арсина изменяли от 5 до 10% в потоке водорода. В зоне осаждения при температуре ~700° С происходит взаимодействие Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и AsH<sub>3</sub>, описываемое уравнением



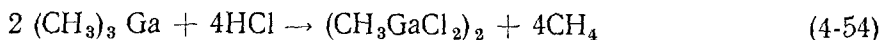
Этот способ позволяет выращивать пленки различных галлийсодержащих соединений: GaAs, GaP, GaSb и их твердых растворов в процессе автоэпитаксии и гетероэпитаксии [42, 175—177] на подложки из сапфира, окиси бериллия, окиси тория и шпинели.

При постоянной температуре подложки 725° С скорость выращивания GaAs на сапфировую подложку линейно зависела от объемной скорости потока Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и при величине последней 5,5 × 10<sup>-5</sup> моль/мин достигала 0,8 мкм/мин.

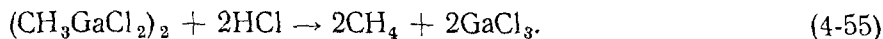
Добавление в систему AsCl<sub>3</sub> не позволило получить эпитаксиальный слой на изолирующей подложке [22], что, возможно, связано

<sup>1</sup> Specifications Semiconductor Manufacturing Equipment, Type F-2118B, Kokusai Electric Co., Tokyo, 1970.

с образованием HCl при взаимодействии AsCl<sub>3</sub> и водорода. В результате реакции



образуется соединение, которое затем разлагается



Присутствие HCl может препятствовать эпитаксиальному росту и в том случае, если скорость травления подложки превышает скорость роста GaAs.

Добавление в систему паров Cd (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или Zn (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> позволило выращивать монокристаллические слои GaAs *p*-типа проводимости [178], концентрация дырок зависела от температуры подложки и увеличивалась до величины 8·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> при снижении температуры подложки до 625°С. Подвижность дырок была выше, чем в объемных монокристаллах, легированных до аналогичных концентраций.

Поскольку Ga (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> химически очень активен (загорается в кислороде даже при температуре —76°С, а в смеси с воздухом взрывается при комнатной температуре) и взаимодействует со стеклом, то Линдеке с сотрудниками [179] предложил в качестве источника галлия при эпитаксии GaAs использовать диэтилхлорид галлия Ga (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cl, который медленно гидролизуется даже в 0,1-н. NaOH.

Заканчивая рассмотрение процессов, происходящих в реакторе при выращивании эпитаксиальных пленок GaAs по методу химических транспортных реакций или гетерогенного синтеза, следует еще раз отметить, что термодинамические расчеты этих процессов носят во многом приближенный характер. Все подобные оценки основаны на предположении о достижении равновесия или квазиравновесия в каждой температурной зоне реактора. В то же время реактор является динамической системой, в которой установившиеся условия могут отличаться от равновесных. Кроме этого, предполагается, что в системе действительно происходят приведенные выше реакции взаимодействия, причем о протекании реакции судят по прибыли или убыли масс исходных и конечных продуктов, а также по изменению общего давления в системе. Такая оценка является косвенной и не может указывать на все реакции, происходящие в газовой фазе. И, наконец, термохимические константы для расчета равновесия различных реакций при высоких температурах часто неточны и определяются из экспериментальных данных в предположении действительного протекания этих реакций (см. табл. 3).

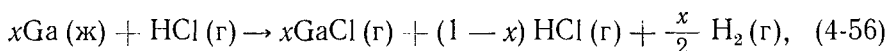
Поэтому большой интерес представляет работа Бана [180], в которой дана непосредственная информация о процессах, происходящих в газовой фазе в реальных условиях эпитаксии GaAs (и GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>). Для этой цели реактор для выращивания эпитаксиальных кристаллов соединяли с масс-спектрометром и исследовали состав газовой фазы в зависимости от температуры и скоростей по-

тока в системе для следующих реакций: переноса галлия хлористым водородом, термического разложения арсина (фосфина и их смеси) и осаждения кристаллов GaAs ( $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ).

Используемая установка имела три зоны нагрева. В первой зоне ( $t \sim 750^\circ \text{C}$ ) хлористый водород взаимодействовал с жидким галлием с образованием газообразного хлорида галлия. Во второй зоне ( $t \sim 850^\circ \text{C}$ ) происходило термическое разложение арсина (и фосфина). В третьей зоне ( $t \sim 725^\circ \text{C}$ ) хлористый галлий взаимодействовал в газовой фазе с молекулами, содержащими мышьяк (и фосфор), с образованием кристаллов GaAs ( $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ).

В реактор вводили капилляр, через который анализируемая газовая фаза попадала в масс-спектрометр. Изменяя температурный профиль реактора и передвигая лодочку, содержащую галлий, или изменяя длину трубки подачи арсина (и фосфина), у входа в капилляр создавали условия, характерные для любой из трех зон. Это позволило исследовать процессы, происходящие в каждой температурной зоне.

При изучении процесса переноса галлия хлористым водородом газовый поток, состоящий из водорода (1 л/мин), смешанного с хлористым водородом (3—5 см<sup>3</sup>/мин), пропускали над кварцевой лодочкой, содержащей жидкий галлий при температуре около  $750^\circ \text{C}$ . Результаты масс-спектрального анализа газовой фазы показали, что при этих условиях протекает реакция



где  $x$  — мольная доля взаимодействующего хлористого водорода; это согласуется с реакцией (4-49), использованной выше в термодинамических расчетах.

Во всех экспериментах монохлорид галлия был единственным компонентом газовой фазы, содержащим галлий. Величину  $x$  определяли по отношению сигналов HCl в присутствии и отсутствии галлия в системе. При типичных условиях выращивания кристаллов величина  $x$  составляла приблизительно 0,80. Температурная зависимость  $x$  в интервале  $400\text{—}800^\circ \text{C}$  при расходе газа 1 л/мин и скорости потока 5 см/с приведена на рис. 84. Эффективность конверсии галлия в GaCl<sub>3</sub> уменьшается при снижении температуры. Была обнаружена также существенная зависимость величины  $x$  от расхода газа при фиксированных значениях температуры лодочки с галлием и исходного парциального давления пара HCl (рис. 85). Это указывает на неравновесность условий протекания реакций взаимодействия в реакторе. Экстраполяция к нулевой скорости показала, что 96%-ная HCl может конвертироваться при  $800^\circ \text{C}$ . Таким образом, экспериментальные данные подтверждают термодинамические оценки [105, 160, 161], свидетельствующие о пренебрежимо малом содержании GaCl<sub>3</sub> в газовой фазе. Причем реакция (4-23) не может определять присутствие HCl в спектре масс [180], так как замена водорода гелием в качестве газа-носителя не привела к заметному изменению эффективности конверсии HCl.

Поскольку данные, приведенные на рис. 80, получены при малом расходе газа (например, 0,17 л/мин [160]), то существенные различия данных, представленных на этом рисунке и рис. 84, не связаны с кинетикой протекания реакции (4-56). Причиной расхождения этих данных являются, по-видимому, особенности протекания реакции (4-51).

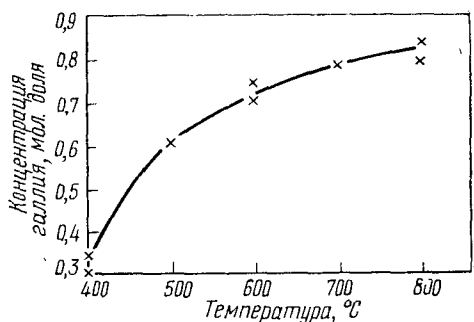


Рис. 84. Зависимость концентрации галлия, взаимодействующего по реакции (4-56), от температуры [180]

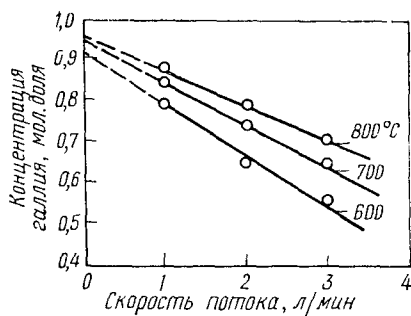
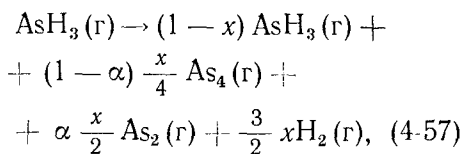


Рис. 85. Зависимость концентрации галлия, взаимодействующего по реакции (4-56), от скорости потока при различных температурах [180]

При экспериментальном исследовании процесса термического разложения арсина (и фосфина) температуру второй зоны реактора изменяли в диапазоне 400—850° С, а величина газового потока составляла 1,2 л/мин при парциальном давлении арсина  $1,6 \cdot 10^{-2}$  ат. Масс-спектральный анализ состава газовой фазы показал, что процесс разложения можно описать уравнением



где  $x$  — мольная доля диссоциирующего  $\text{AsH}_3$ ;

$\alpha$  — степень диссоциации молекул  $\text{As}_4$ . При температуре 850° С величины  $x$  и  $\alpha$  равны 0,9 и 0,5 соответственно.

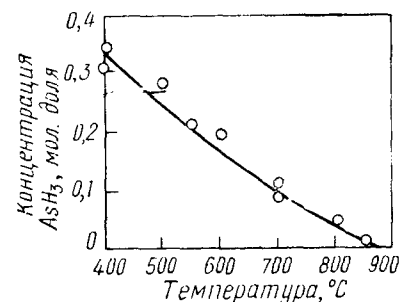


Рис. 86. Зависимость концентрации арсина, не вступившего в реакцию (4-57), от температуры [180]

Мольная доля  $(1-x)$  неразложившегося арсина приведена на рис. 86 в зависимости от температуры. Экспериментальные данные показывают присутствие больших концентраций двухатомных молекул мышьяка (и фосфора), парциальные давления которых даже превышают значения парциальных давлений паров четырехатомных молекул. Это не соответствует данным термодинамического анализа, приведенным выше. Неожиданным экспериментальным результатом явилось обнаружение в газовой фазе молекул  $\text{As}_x\text{P}_y$



(где  $x$  и  $y$  изменяются от 1 до 3 и  $x + y = 4$  или  $x + y = 2$ ) при использовании смеси арсина и фосфина для выращивания твердых растворов  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ . Термодинамическим расчетом невозможно было определить возможность существования молекул  $\text{As}_x\text{P}_y$ , поскольку для них отсутствуют какие-либо термодинамические константы.

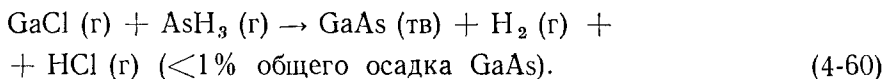
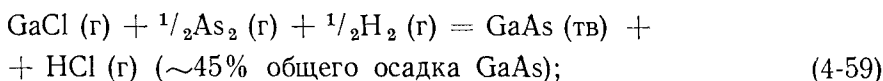
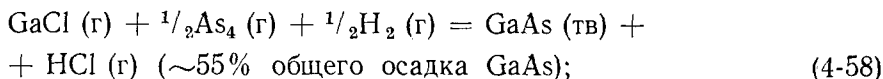
В табл. 4 приведены парциальные давления паров различных частиц, полученные с помощью масс-спектральных измерений состава газовой фазы в системах:  $\text{Ga—HCl—H}_2$ ,  $\text{AsH}_3\text{—H}_2$ ,  $\text{PH}_3\text{—H}_2$  и  $\text{AsH}_3\text{—PH}_3\text{—H}_2$ . Там же представлены аналогичные данные, рассчитанные с учетом термодинамических констант. Экспериментально измеренные значения парциальных давлений паров различных компонентов отличаются от рассчитанных более высокими величинами для  $\text{HCl}$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  и  $\text{As}_2$  и существованием частиц  $\text{As}_x\text{P}_y$ . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что действительное поведение компонентов в газовой фазе намного сложнее, чем это следует из используемых теоретических моделей, рассмотренных выше.

Т а б л и ц а 4

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОПРЕДЕЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ С РАССЧИТАННЫМИ РАВНОВЕСНЫМИ ВЕЛИЧИНАМИ В РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ  $P_{\text{H}_2} = 1$  ат и  $t = 850^\circ \text{C}$

Система	Компонент газовой фазы	$P_{\text{эксп}}$ , ат	$P_{\text{равнов}}$ , ат	Исходное давление пара компонентов, ат
$\text{Ga—HCl—H}_2$	$\text{HCl}$ $\text{GaCl}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$ $4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ $5,0 \cdot 10^{-3}$	$P_{\text{HCl}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{AsH}_3\text{—H}_2$	$\text{As}_4$ $\text{As}_2$ $\text{AsH}_3$	$2,2 \cdot 10^{-3}$ $3,5 \cdot 10^{-3}$ $1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$ $7,0 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-8}$	$P_{\text{AsH}_3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{PH}_3\text{—H}_2$	$\text{P}_4$ $\text{P}_2$ $\text{PH}_3$	$1,8 \cdot 10^{-3}$ $3,9 \cdot 10^{-3}$ $1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-3}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$	$P_{\text{PH}_3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{AsH}_3\text{—PH}_3\text{—H}_2$	$\left. \begin{array}{l} \text{As}_4 \\ \text{As}_2 \end{array} \right\}$ $\left. \begin{array}{l} \text{PH}_3 \\ \text{P}_4 \\ \text{P}_2 \end{array} \right\}$ $\left. \begin{array}{l} \text{AsP} \\ \text{As}_3\text{P} \\ \text{As}_2\text{P}_2 \\ \text{AsP}_3 \end{array} \right\}$	$\sum P_{\text{As}_x} = 0,7 \cdot 10^{-3}$ $\sum P_{\text{P}_x} = 0,7 \cdot 10^{-3}$ $\sum P_{\text{As}_x\text{P}_y} = 2,4 \cdot 10^{-3}$	$\sum P_{\text{As}_x} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ $\sum P_{\text{P}_x} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ Расчет невозможен	$P_{\text{PH}_3} = P_{\text{AsH}_3} = 0,8 \cdot 10^{-2}$

Бан [180] с помощью масс-спектрального анализа идентифицировал также реакции осаждения твердого GaAs (и  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ). С этой целью в реакторе рядом с капилляром он помещал подложки GaAs, на которые осуществлялась эпитаксиальная кристаллизация. Температуру подложек изменяли в интервале  $680\text{--}720^\circ\text{C}$ . Поскольку состав поступающего газа известен из оценки парциальных давлений паров компонентов в уравнениях (4-56) и (4-57), то с учетом известного твердого продукта можно полностью описать реакции осаждения, в которых участвуют двух- и четырехатомные молекулы мышьяка и неразложившийся арсин. Удельный вклад этих реакций в процессе осаждения твердого GaAs оценивается следующим образом:



Экспериментальные данные подтверждают важную роль реакции (4-25) в процессе осаждения GaAs, однако на практике большое значение имеет и реакция взаимодействия с участием  $\text{As}_2$ . При кристаллизации твердых растворов  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  все частицы типа  $\text{As}_x\text{P}_y$  также участвуют во взаимодействии с GaCl (г).

Таким образом, результаты экспериментального исследования процессов, происходящих в системе Ga—As—Cl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> при эпитаксиальной кристаллизации GaAs, заметно отличаются от результатов термодинамических оценок. Причиной этого может быть более сложная природа взаимодействия компонентов, а также важная роль кинетических факторов, обуславливающих отклонение системы от равновесия. Последние, в частности, обуславливают зависимость эффективности конверсии HCl от скорости потока, приведенную на рис. 85. Поэтому ниже мы рассмотрим кинетические факторы процессов, происходящих при эпитаксии GaAs из газовой фазы.

### *Кинетика процессов, происходящих при эпитаксии из газовой фазы*

При химических транспортных реакциях, а также при эпитаксии путем гетерофазного синтеза (кинетику этих процессов мы рассмотрим совместно ввиду их качественного подобия), скорость выращивания кристалла может лимитироваться кинетикой:

- а) массопереноса в газовой фазе;
- б) гетерофазовой реакции в зоне источника;
- в) реакции взаимодействия в газовой фазе;
- г) гетерофазовой реакции осаждения на подложке.

*Массоперенос в газовой фазе.* Выше мы рассмотрели парциальные давления паров компонентов, соответствующие равновесным условиям протекания реакций в зонах источника и подложки. Величины этих давлений определяют термодинамическую эффективность процесса кристаллизации. Однако для реального протекания процесса эпитаксиального выращивания необходимо осуществить транспорт веществ от источника к подложке.

Шефер [94] определил, что в интервале величин давлений  $10^{-3}$ —3 ат в закрытой системе определяющую роль в процессе переноса играет диффузия компонентов в газовой фазе. При более низких давлениях преобладают молекулярные потоки, а при более высоких — конвекция. Эти величины приблизительны и могут несколько изменяться для конкретных систем с различной геометрией. Расчет массопотока при химическом транспорте в случае диффузионного переноса, основанный на уравнении Гершфельдера—Кертиса, которое является аналогом уравнения Фика для многокомпонентных газовых смесей, подробно описан в работах [94, 181, 182] и в обзорах Ф. А. Кузнецова [4, с. 323—340; 8, с. 183—191].

Некоторые полуколичественные зависимости скорости роста кристалла от условий массопереноса в газовой фазе могут быть получены из простых оценок характера поведения граничного слоя у фронта кристаллизации, как это сделал Рид с сотрудниками [183].

Пусть компонент  $A$  кристаллизуется из газовой фазы  $A + B$ . Поскольку при кристаллизации равновесная концентрация  $A$  в газовой фазе над подложкой меньше, чем в зоне подложки, то у фронта кристаллизации газовая фаза обеднена  $A$  относительно всей системы. Тогда поток к поверхности подложки определится скоростью диффузии в граничном слое и из уравнения материального баланса на растущей поверхности можно написать

$$J = f\rho/M = D (dC/dx)_i, \quad (4-61)$$

где  $J$  — количество материала, попадающего на единицу поверхности подложки в единицу времени;

$f$  — линейная скорость роста кристалла вещества  $A$  с молекулярной массой  $M$  и плотностью  $\rho$ ;

$D$  — коэффициент диффузии компонента  $A$  в газовой фазе;

$(dC/dx)_i$  — градиент концентрации  $A$  в газовой фазе в граничном слое.

Из уравнения (4-61) следует, что скорость роста кристалла можно выразить как

$$f = MD (dC/dx)_i / \rho. \quad (4-62)$$

Это уравнение является основным при оценке скорости роста кристалла  $A$  при температуре  $T_i$  в системе, где источник находится при температуре  $T_s$ . Как обычно, предполагается мгновенное установление равновесия гетерогенных реакций, т. е. над подложкой при температуре  $T_i$  равновесная концентрация  $A$  составляет  $C_i$ .

С помощью уравнения (4-62) рассмотрим вначале процесс роста первичных кристаллитов вещества  $A$  в тот краткий промежуток времени, который следует непосредственно за моментом зародышеобразования<sup>1</sup>. В это время скорость конденсации  $A$ , по-видимому, столь велика, что транспортом кристаллизующегося компонента  $A$  в газовой фазе, содержащей  $A + B$ , можно пренебречь. Пусть первоначальная концентрация  $A$  в газовой фазе в момент начала кристаллизации равна  $C_\infty$ , причем последняя пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией  $A$  в твердом теле. Для расчета скорости роста кристаллита, его можно представить как сферу радиуса  $r_i$ , растущую в бесконечно большом объеме газовой фазы. В этот начальный отрезок времени концентрация компонента  $A$  в газовой фазе на расстоянии  $r$  от центра кристаллита описывается уравнением [183]:

$$C = C_\infty - r_i(C_\infty - C_i)/r, \quad (4-63)$$

где  $C_i$  — равновесная концентрация  $A$  в газовой фазе над кристаллитом при температуре роста  $T_i$ .

Дифференцирование уравнения (4-63) и подстановка полученной величины  $(dC/dx)_i$  в уравнение (4-62) приводит к уравнению, описывающему скорость роста:

$$\dot{r} = MD(C_\infty - C_i)/\rho r_i = KD/r_i, \quad (4-64)$$

где  $K = (C_\infty - C_i)M/\rho$  — отношение концентрации компонента  $A$  в газовой фазе к его концентрации в твердом.

Интегрируя уравнение (4-64), получаем

$$r_i = (2KDt)^{1/2}. \quad (4-65)$$

При типичных условиях выращивания из газовой фазы  $K = 10^{-5}$  и  $D = 10^{-1}$  см<sup>2</sup>/с после 50 с  $r_i$  составляет  $10^{-2}$  см и скорость роста кристалла равна  $\sim 3$  мм/ч.

Рост кристаллита сопровождается увеличением радиуса границы газообразного слоя  $r_b$ , в котором концентрация компонента  $A$  значительно меньше  $C_\infty$ . Поскольку компоненты, образующие кристаллит, удаляются из окружающей его газовой фазы, то отношение объемов кристаллита и граничного слоя газовой фазы имеет порядок  $K$ , т. е. отношение  $r_i/r_b \approx K^{1/2}$ . Для выбранных выше значений  $K$  и  $D$  через 50 с после образования зародыша величина  $r_b$  может достигнуть 5 мм. Снижение концентрации компонента  $A$  уменьшает

<sup>1</sup> Здесь мы не рассматриваем механизм зародышеобразования в пленках, который подробно обсужден в ряде недавно опубликованных монографий [14, 184, 185]. Отметим только, что Борисова и Желиховская [23, с. 12—15] изучали кинетику кристаллизации GaAs переохлажденного расплава и из температурной зависимости линейной скорости роста сделали вывод об образовании двухмерных зародышей. Экспериментальные исследования Л. Н. Александрова с сотрудниками [65, с. 21—28; 186—188] начальной стадии роста эпитаксиальных слоев GaAs в открытых системах GaAs—I<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> и Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> с помощью электронной микроскопии показали, что образуются монокристаллические трехмерные зародыши GaAs.

вероятность появления новых зародышей в этой области. Эта оценка относится к случаю роста кристаллита малого размера на поверхности другого материала<sup>1</sup>. При увеличении размеров кристаллита ( $>1$  мм) или при эпитаксиальном процессе выращивания размеры граничного слоя становятся соизмеримыми с геометрическими размерами реактора и необходимо учитывать перенос от источника.

Рассмотрим, как влияет характер этого переноса (диффузионный и принудительный) на размеры граничного слоя в газовой фазе и тем самым на скорость роста эпитаксиального слоя. Пусть источник и подложка расположены параллельно на расстоянии  $l$  друг от друга. При диффузионном переносе градиент концентрации между двумя плоскостями можно принять постоянным для малых значений разности температур  $(T_s - T_i)$ . Поэтому производную  $(dC/dx)_i$  в уравнении (4-62) можно заменить отношением  $(C_s - C_i)/l$ , где  $C_s$  — концентрация  $A$  в зоне источника, определяемая равновесным парциальным давлением пара  $A$  при температуре  $T_s$ , в результате

$$\dot{f} = MD (C_s - C_i)/\rho l. \quad (4-66)$$

Если принять  $K = (C_s - C_i)/\rho = 10^{-5}$ ,  $D = 10^{-1}$  см<sup>2</sup>/с и  $l = 200$  мкм (что справедливо для сэндвич-метода), то скорость роста кристалла составит 2 мм/ч. Экспериментальные данные показывают, что диффузионный массопоток в газовой фазе обычно обуславливает диапазон скорости роста кристалла  $10^{-2}$ —2 мм/ч [65, с. 51—60; 121; 189] в зависимости от значений коэффициентов диффузии и градиентов концентрации компонентов. При использовании сэндвич-метода в закрытой системе GaAs—I<sub>2</sub> была получена максимальная скорость роста кристалла 2,5 мм/ч [65, с. 51—60].

Однако лимитирующей стадией процесса выращивания являлась кинетика гетерогенной реакции на подложке, о чем свидетельствовал вицинальный характер поверхности слоев.

В открытых системах, где скорость газового потока, поступающего в реактор, задает оператор, а также при конвекционных потоках в закрытой системе толщина граничного слоя у фронта кристаллизации, где массоперенос осуществляется с помощью диффузии, уменьшается. При этом скорость роста определяется уравнением

$$\dot{f} = MD (C_s - C_i)/\rho \delta, \quad (4-67)$$

где  $\delta$  — толщина граничного слоя.

Конвективный или принудительный перенос в газовой фазе приводит к такому же эффекту, как и размещение источника  $A$  на расстоянии  $\delta$  от подложки, поскольку на этом расстоянии концентрация  $A$  в газовой фазе равна  $C_s$ . Строгий расчет величины  $\delta$  для конвекционного перемешивания — сложная задача и требует детального анализа взаимодействия массопотока, тепловых полей

<sup>1</sup> Исследуя зародышеобразование при автоэпитаксии GaAs в [65, с. 21—28], обнаружили, что скорость роста зародышей при температуре 1000° С достигала 0,3 мм/ч. Однако плотность зародышей на поверхности подложки была столь велика, что спустя 5 с после появления зародыши соединились, образуя монокристаллический слой.

и других условий эксперимента. При принудительном переносе величину  $\delta$  можно связать со скоростью газового потока  $v$ . При этом толщина  $\delta_m$  граничного слоя для передачи импульса от газа к поверхности роста описывается уравнением

$$\delta_m = B (v/v)^{1/2}, \quad (4-68)$$

где  $B$  — константа, учитывающая геометрические особенности системы;

$\nu$  — кинематическая вязкость газа.

С достаточной точностью можно принять  $v = D$  и, следовательно,  $\delta_m = \delta$ .

Поэтому

$$\delta = B (D/v)^{1/2}. \quad (4-69)$$

Подставляя уравнение (4-69) в (4-67), получаем

$$f = \frac{M(C_s - C_i)}{\rho B} (Dv)^{1/2}. \quad (4-70)$$

Таким образом, при принудительном переносе в газовой фазе в открытой системе скорость роста кристалла пропорциональна разности равновесных концентраций (или давлений пара) компонента в зонах источника и подложки, а также корню квадратному из скорости потока и коэффициента диффузии. Эта зависимость находится в соответствии с экспериментальными данными по выращиванию кристаллов иода и камфары [183].

Однако при исследовании зависимости скорости роста эпитаксиальных кристаллов GaAs от скорости потока были получены данные, противоречащие уравнению (4-70). Так, в работе [23, с. 51—54] скорость кристаллизации GaAs на подложке при температуре 850° С в открытой системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> была максимальной при потоке водорода, равном 500 см<sup>3</sup>/мин, а при меньших и больших значениях скорости потока уменьшалась. Наиболее систематические исследования этого эффекта провел Шо [169]. Полученная им зависимость скорости автоэпитаксии GaAs на {001} поверхность подложки от температуры последней для различных скоростей общего потока в открытой системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> приведена на рис. 87.

Парциальное давление пара AsCl<sub>3</sub>, поступающего в систему, во всех экспериментах было постоянным, равным 2,4 · 10<sup>-3</sup> ат. Данные рис. 87 показывают, что в интервале температур подложки ~740—~780° С зависимость скорости кристаллизации от скорости потока проходит через максимум. При больших температурах подложки увеличение скорости потока приводит к уменьшению скорости роста, а при меньших температурах скорость роста практически не зависит от скорости потока.

Поскольку уравнение (4-70) справедливо для равновесных или квазиравновесных условий, то противоречие между экспериментальными данными и уравнением свидетельствует о несоблюдении этих условий в процессе автоэпитаксии GaAs в открытой системе. Поэтому необходимо рассмотреть кинетику гетерофазных процессов и в зоне источника, и в зоне подложки.

Многие исследователи, например Шефер [94], Джеффес [95], Гудив [190] и другие, утверждают, что кинетика гетерогенных химических реакций при температурах выше  $500^{\circ}\text{C}$  не может быть

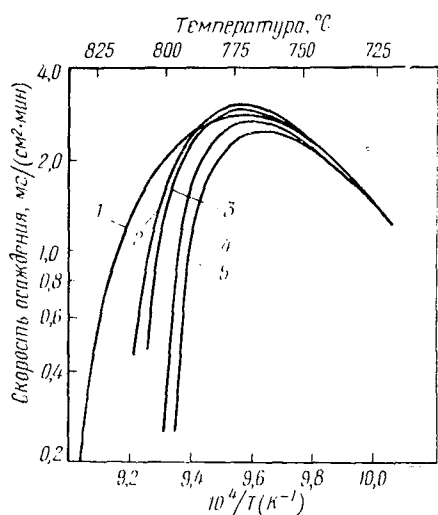


Рис. 87. Скорость автоэпитаксиального роста GaAs на поверхности {001} в зависимости от температуры подложки для различных скоростей потока,  $\text{см}^3/\text{мин}$ , при  $25^{\circ}\text{C}$  [169]:

1 — 260; 2 — 395; 3 — 525; 4 — 655; 5 — 790

Теоретический анализ скорости диффузионного переноса при отсутствии гетерогенного равновесия в зоне источника или подложки в общем случае был сделан Левером [191]. Ниже мы рассмотрим природу кинетических процессов в зоне источника и подложки в системах, наиболее важных для практики эпитаксии GaAs.

**Кинетика процессов в зоне источника.** Как мы отмечали, в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> над жидким галлием развивается парциальное давление пара мышьяка, превышающее равновесное. Это приводит к растворению мышьяка в галлии и образованию твердой фазы GaAs. Кинетику этого процесса с помощью прямых измерений исследовал Шо [169]. Он разработал методику, позволяющую непрерывно измерять изменение массы галлия, нагретого до температур  $725\text{—}850^{\circ}\text{C}$ , в атмосфере H<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>+AsCl<sub>3</sub>, т. е. в условиях, имитирующих условия зоны источника в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>. На рис. 88 приведена временная зависимость скорости изменения массы галлия.

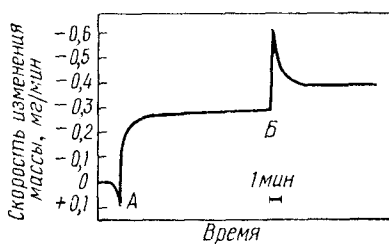


Рис. 88. Скорость изменения массы источника галлия в зависимости от времени при  $\sim 825^{\circ}\text{C}$  в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>:

А — впуск в систему H<sub>2</sub> + AsCl<sub>3</sub>; Б — начало образования корки твердого GaAs

Температурный режим эксперимента заключался в нагреве образца галлия в потоке водорода до  $825^{\circ}\text{C}$ , после чего в систему подавали  $\text{H}_2 + \text{AsCl}_3$  (парциальное давление пара последнего составляло  $6,0 \cdot 10^{-6}$  ат). Положительный пик в точке А (см. рис. 88) связан с эффектом пуска  $\text{H}_2$  через барбатер с  $\text{AsCl}_3$  и может быть началом отсчета времени взаимодействия  $\text{H}_2$ ,  $\text{AsCl}_3$  и Ga, в результате которого начинается немедленное уменьшение массы галлия со скоростью  $\sim 0,295$  мг/мин. В течение этого периода от точки А до точки В (рис. 88) мышьяк, образующийся в результате реакции (4-49), растворяется в источнике и одновременно происходят реакции взаимодействия  $\text{HCl}$  и галлия с образованием летучего монохлорида галлия по реакции (4-56). Визуальные наблюдения показывают, что во время насыщения А—В поверхность жидкого источника остается блестящей, однородной. В момент времени В, когда концентрация мышьяка в жидкости перестает повышаться, скорость потери массы резко увеличивается и одновременно на поверхности образуется корка твердого GaAs, которая затем полностью покрывает поверхность источника. После этого устанавливается новое стационарное состояние. Расчет, выполненный с учетом наблюдаемой скорости изменения массы, теплоемкости галлия и теплоты кристаллизации GaAs, показал, что толщина корки GaAs составляет  $\sim 25$  мкм. После охлаждения до комнатной температуры ее толщина достигала 60 мкм, что находилось в соответствии с расчетом, если учесть изменение растворимости GaAs в галлии в этом интервале температур.

В условиях температурного градиента в контейнере с галлием толщина корки неравномерная, причем в более горячих участках корка растворяется с одновременной кристаллизацией в более холодных. Время, необходимое для образования корки GaAs на всей поверхности источника, зависит от температурных полей в жидком источнике и от его размеров. Если температура вдоль источника длиной 5 см изменяется в пределах  $870\text{—}840^{\circ}\text{C}$ , то корка образуется приблизительно за 1,5 ч. При прекращении подачи  $\text{AsCl}_3$  в области высокой температуры корка растворяется полностью, а в участках с меньшей температурой становится толще. Все это непосредственно следует из  $P\text{—}T\text{—}X$  диаграммы состояния системы Ga—As и экспериментально наблюдали в [169].

Поскольку в процессе насыщения источника (до образования корки GaAs на всей поверхности) большая часть мышьяка, поступающего в систему, растворяется в галлии, то в этот период процесс эпитаксиального выращивания практически не происходит.

Однако роль кинетики процессов взаимодействия конденсированного источника с газовой фазой при эпитаксии GaAs в системе Ga— $\text{AsCl}_3$ — $\text{H}_2$  не ограничивается нестационарным периодом насыщения источника. Даже после образования на поверхности источника твердой корки GaAs в зоне источника не устанавливаются равновесные или квазиравновесные условия. Об этом, в частности, свидетельствуют приведенные на рис. 89 результаты экспериментального исследования скорости уменьшения массы источника в зависимости от скорости общего потока  $\text{H}_2 + \text{AsCl}_3$  при постоянном



парциальном давлении пара  $\text{AsCl}_3$ ,  $2,4 \cdot 10^{-3}$  ат и температуре  $880^\circ \text{C}$  [169]. При повышении скорости потока более  $300 \text{ см}^3/\text{мин}$  (что соответствует линейной скорости  $340 \text{ см}/\text{мин}$ ) скорость переноса почти не зависит от потока. Причиной этого явления может быть, по-видимому, реакция взаимодействия источника с газовой фазой, скорость протекания которой определяет перенос источника. О том же свидетельствует и зависимость скорости переноса материала источника от величины парциального давления пара  $\text{AsCl}_3$  в поступающем в реактор потоке. В приближении квазиравновесности эта зависимость должна быть линейной, а экспериментальные результаты показывают, что скорость переноса пропорциональна  $P_{\text{AsCl}_3}^{0,7}$  [169].

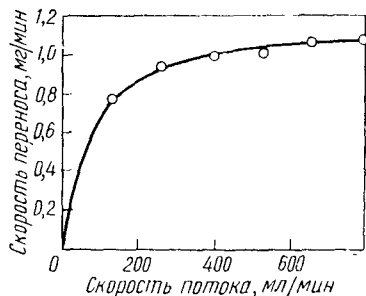


Рис. 89. Скорость переноса источника в зависимости от скорости потока (измерен при  $25^\circ \text{C}$ ) в системе  $\text{Ga}-\text{AsCl}_3-\text{H}_2$ . Температура источника  $880^\circ \text{C}$ , парциальное давление пара  $\text{AsCl}_3$ ,  $2,4 \cdot 10^{-3}$  ат [169]

Кинетическими ограничениями гетерофазной реакции в зоне источника можно объяснить и приведенные на рис. 87 зависимости скорости роста от скорости газового потока; при увеличении последнего скорость роста  $\text{GaAs}$  уменьшается. Концентрации исходных компонентов в газовом потоке поддерживали постоянными. Такое «аномальное» поведение может быть связано с тем обстоятельством, что эффективность реакции (4-25) осаждения  $\text{GaAs}$  на подложке уменьшается при увеличении содержания  $\text{HCl}$  в газовой фазе.

Поэтому увеличение скорости потока над источником приводит к уменьшению доли  $\text{HCl}$ , вступающего в реакцию с источником и, следовательно, снижает скорость роста в зоне осаждения. Увеличение длины источника с галлием от 5 до 10 см привело к уменьшению доли  $\text{HCl}$ , непрореагировавшего с источником, и повысило скорость осаждения [169].

Влияние кинетики гетерофазного взаимодействия в зоне источника на процесс эпитаксиального выращивания  $\text{GaAs}$  не ограничивается, конечно, системой  $\text{Ga}-\text{AsCl}_3-\text{H}_2$ . Приведенные на рис. 85 экспериментальные данные показывают, что степень протекания реакции (4-56) взаимодействия  $\text{Ga}$  и  $\text{HCl}$  (т. е. наиболее широко распространенного на практике источника, например в системах  $\text{Ga}-\text{As}-\text{HCl}-\text{H}_2$ ,  $\text{Ga}-\text{AsH}_3-\text{HCl}-\text{H}_2$  и др.) также зависит от скорости газового потока.

Скорость растворения источника  $\text{GaAs}$  в открытой системе  $\text{GaAs}-\text{HI}-\text{H}_2$  [192] и при  $650$ , и при  $800^\circ \text{C}$  также зависела от скорости потока, причем экстраполяция к нулевой скорости приводила к величине скорости испарения, совпадающей с термодинамически рассчитанной.

*Кинетика процессов на подложке.* Из термодинамических оценок эффективности процесса эпитаксиального выращивания  $\text{GaAs}$  (см. выше) следует, что линейная скорость роста кристалла должна возрастать по мере уменьшения температуры подложки. В то же

время экспериментальные исследования зависимости скорости роста от температуры подложки (при прочих равных условиях) показывают, что уменьшение температуры подложки действительно приводит к ускорению процесса роста, однако при низких температурах обнаружен обратный эффект [97, 112, 159, 161]. Это явление подробно исследовал Шо [169, 193], который с помощью разработанной им методики непрерывного взвешивания подложки в процессе кристаллизации определил, в частности, зависимость скорости роста от температуры подложки, скорости газового потока через систему и концентрации компонентов в газовой фазе.

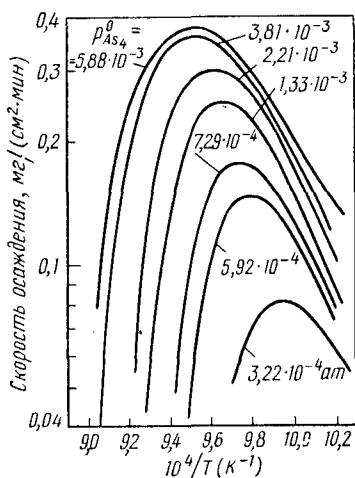


Рис. 90. Скорость автоэпитаксиального роста GaAs в зависимости от обратной температуры подложки при различных парциальных давлениях пара мышьяка в системе Ga—As—HCl—H₂ [193]

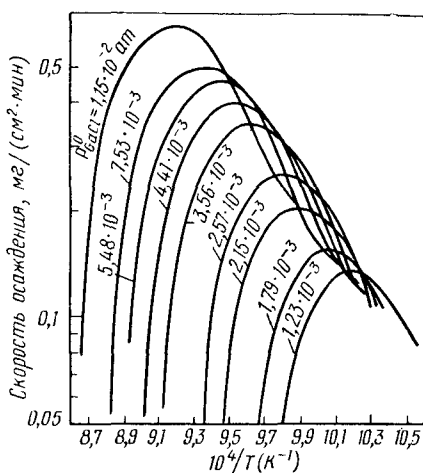


Рис. 91. Скорость автоэпитаксиального роста GaAs в зависимости от обратной температуры подложки при различных парциальных давлениях пара GaCl в системе Ga—As—HCl—H₂ [193]

На рис. 90 даны результаты экспериментального исследования [193] автоэпитаксиального роста GaAs в открытой системе Ga—As—HCl—H₂ на поверхности {001} подложки в зависимости от ее температуры при различных величинах парциального давления пара As₄\* и постоянных значениях P<sub>GaCl</sub><sup>0</sup> = 3,46·10⁻³ ат и P<sub>HCl</sub><sup>0</sup> = 9,75·10⁻⁴ ат. Аналогичные зависимости, полученные при постоянных значениях P<sub>As₄</sub><sup>0</sup> = 2,14·10⁻³ ат и P<sub>HCl</sub><sup>0</sup> = 9,66·10⁻⁴ ат, для различных величин парциального давления пара GaCl приведены на рис. 91. Все кривые на рис. 90 и 91 имеют одинаковый характер и обладают максимумом. Значение температуры, соответствующее максимальной скорости роста, является границей двух режимов эпитаксии. При более высоких температурах процесс эпитаксии

\* Давление пара мышьяка определяли по потере массы конденсированной фазы мышьяка в предположении четырехатомных молекул в газовой фазе. В действительности (см. например, табл. 4), в газовой фазе присутствуют и молекулы As₂.

согласуется с термодинамическими оценками, а при более низких — находится в противоречии с ними, так как скорость роста снижается с уменьшением температуры подложки. Температура, соответствующая максимальной скорости роста, смещается в область более высоких значений при увеличении парциального давления компонентов:  $As_4$  или  $GaCl$ . Интересная особенность полученных данных состоит в том, что в области высоких температур повышение парциального давления паров компонентов приводит, как и следовало ожидать, к увеличению скорости роста. Однако в области низких температур такая зависимость справедлива только для давления пара мышьяка (рис. 90), а для давления паров  $GaCl$  — изменяется на обратную, т. е. повышение величины последнего приводит к уменьшению скорости роста. Такие же две области режимов процесса роста были обнаружены Шо [169] при исследовании автоэпитаксии  $GaAs$  в открытой системе  $Ga-AsCl_3-H_2$  (рис. 87). Выше мы отмечали, что влияние скорости общего потока на скорость роста кристаллов при высоких температурах связано с кинетическими факторами процессов в зоне источника. Однако на рис. 87 видно, что при температурах подложки, меньших температуры, соответствующей максимальной скорости роста, влияние скорости потока на скорость роста уменьшается и при  $t \leq 740^\circ C$  практически исчезает. Все это указывает на то, что при низких температурах скорость процесса эпитаксии определяется кинетикой гетерофазной реакции на подложке. Эту область режимов назовем условно «кинетической областью». В координатах логарифм скорости роста — обратная абсолютная температура подложки все кривые в кинетической области имели одинаковый наклон. Это позволило определить величину энергии активации этой реакции, которая оказалась равной  $48,7 \pm 3,5$  ккал/моль при выращивании на подложку (001) в системе  $GaAs-HCl-H_2$  [193] и  $49,1 \pm 4,4$  ккал/моль при кристаллизации  $GaAs$  на подложку такой же ориентации в системе  $Ga-AsCl_3-H_2$  [169]. Полученная в работе [161] величина 40,0 ккал/моль согласуется с этими значениями.

Природа гетерофазных процессов на подложке, определяющих скорость эпитаксиальной кристаллизации, пока неясна. Шо [193] для объяснения характера зависимости скорости роста от давления пара  $GaCl$  в кинетической области (рис. 91) предположил, что на подложке в процессе выращивания происходят два конкурирующих процесса адсорбции. Во-первых, адсорбируется моноатомный мышьяк, который предварительно в газовой фазе диссоциирует на двухатомные молекулы. Во-вторых, при адсорбции  $GaCl$  часть ионов хлора занимает центры адсорбции мышьяка. Если процесс адсорбции описывается моделью Лангмюра, то доля поверхности подложки, покрытая атомами мышьяка, подчиняется уравнению

$$Q_{As} = \frac{\beta_{As_2}^{1/2} P_{As_2}^{1/2}}{(1 + \beta_{As_2}^{1/2} P_{As_2}^{1/2} + \beta_{GaCl} P_{GaCl})}, \quad (4-71)$$

где  $\beta_{As_2}$  и  $\beta_{GaCl}$  — соответствующие коэффициенты адсорбции.

Если в кинетической области скорость роста связана с количеством мышьяка, адсорбированного на поверхности, то увеличение парциального давления GaCl должно уменьшать скорость роста при

$$\beta_{\text{GaCl}} P_{\text{GaCl}} > 1 + \beta_{\text{As}_2}^{1/2} P_{\text{As}_2}^{1/2}. \quad (4-72)$$

Однако подобное качественное объяснение носит частный характер и не позволяет, например, трактовать экспериментально полученную зависимость скорости автоэпитаксиального роста GaAs в открытой системе GaAs—HCl—H<sub>2</sub> на поверхности подложки, ориентированной в полярных направлениях (111), от соотношения молей галлия и мышьяка в зоне осаждения [139], которая приведена на рис. 92. Можно видеть, что при кристаллизации на поверхности, ориентированной (111)-As, повышение отношения [Ga]/[As] увеличивает скорость роста, а на поверхности (111)-Ga наблюдается обратный эффект. При этом существует диапазон значений отношения [Ga]/[As], в котором скорость роста слоя GaAs остается постоянной, однако скорость роста на (111)-Ga поверхности выше, чем на (111)-As. Результаты, полученные для процесса роста на подложке (100), соответствуют рассмотренным выше данным (рис. 78).

Таким образом, скорость роста GaAs (рис. 92) обнаруживает анизотропное поведение. Этот эффект связан, по-видимому, с тем, что явление эпитаксии из газовой фазы включает в себе не только химическое взаимодействие компонентов с образованием GaAs (которое мы подробно изучали выше), но и элементарные процессы роста монокристаллического слоя на подложке. Последние представляют собой адсорбцию атомов или молекул из газовой фазы на поверхность подложки с последующим упорядочением их расположения, соответствующим порядку кристаллической решетки GaAs. Если предположить, что гетерофазная реакция происходит достаточно быстро и лимитирующей стадией (в кинетической области) являются элементарные процессы роста, то анизотропия скорости роста является следствием анизотропности этих элементарных процессов. (Зависимость процесса роста от ориентации рассмотрена в гл. 5). Однако в таком случае масса осадка GaAs на подложках различной ориентации должна быть постоянной. Различие масс эпитаксиальных слоев может свидетельствовать о каталитическом влиянии подложки на гетерофазные реакции. Экспериментальные данные, полученные разными авторами при исследовании анизотропии ско-

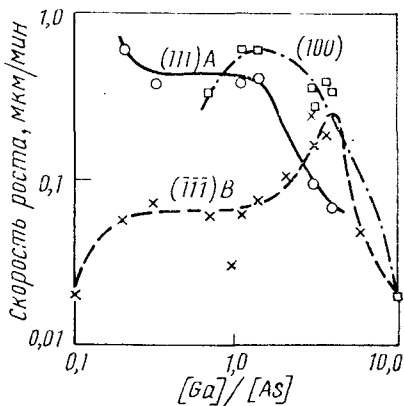


Рис. 92. Скорость автоэпитаксиального роста GaAs в зависимости от величины отношения молярных концентраций Ga/As при температуре 780° С на различных ориентировках подложки [139]

рости автоэпитаксиального роста арсенида галлия, приведены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaAs ОТ ОРИЕНТАЦИИ ПОДЛОЖКИ

Номер пп.	Система	Результат	Литературный источник
1	Открытая: GaAs—I <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) B > (111) A$	[112]
2	GaCl <sub>3</sub> —As—H <sub>2</sub>	$\{110\} > (111) A =$ $= (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) B > \{100\}$	[194]
3	GaAs—As—HCl—H <sub>2</sub>	$(111) A \gg (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) B$	[195]
4	Ga—AsCl <sub>3</sub> —H <sub>2</sub>	10 град от (111) A > > 7 град от (110) > > (110) > (100) > 10 град от ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) B > 5 град от (111) A > > (111) A > ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) B	[159]
5	GaAs—HCl—H <sub>2</sub>	$\{110\} > \{100\} >$ > (111) A > ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) B	[97]
6	Ga—AsCl <sub>3</sub> —H <sub>2</sub>	$(111) A > \{110\} =$ $= \{100\} > (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) B$	[162]
7	GaAs—I <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	$(\bar{1}\bar{1}\bar{2}) > (\bar{1}\bar{1}\bar{3}) > (\bar{1}\bar{1}\bar{5}) > (100) =$ $= (\bar{1}\bar{1}\bar{5}) > (\bar{1}\bar{3}\bar{5}) = (\bar{1}\bar{1}\bar{2}) >$ > (111) B	[123, с. 40—45]
8	GaAs—HCl—H <sub>2</sub>	$\{100\} > (111) A > \{110\} >$ > (111) B	[196]
9	Ga—AsCl <sub>3</sub> —H <sub>2</sub>	$(111) A > (\bar{1}\bar{1}\bar{2}) > (\bar{1}\bar{1}\bar{3}) >$ > ( $\bar{1}\bar{1}\bar{4}$ ) > ( $\bar{1}\bar{1}\bar{5}$ ) = ( $\bar{1}\bar{1}\bar{5}$ ) = = ( $\bar{1}\bar{1}\bar{4}$ ) > (100) = ( $\bar{1}\bar{3}\bar{3}$ ) > > ( $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ ) > (111) B	[23, с. 186—187]
10	Ga—As—I <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	$\{110\} > \{111\} > \{100\}$	[4, с. 346—354]
11	Закрытая GaAs—HCl	$\{100\} = \{110\} = (111) A =$ $= (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) B$	[96]

Существенное несоответствие между данными, полученными в разных работах, связано, по-видимому, с двумя вопросами, на которые авторы не всегда обращали внимание:

1. Соответствуют ли условия на подложке кинетической области?
2. Какова величина отношения концентраций галлия и мышьяка в зоне осаждения?

Влияние ориентации поверхности подложки на скорость автоэпитаксии GaAs было подробно исследовано в [35, с. 50] с использованием открытой системы Ga—As—HCl—H<sub>2</sub>. В газовую фазу до-

бавляли небольшое количество свободного  $\text{HCl}$ , что исключало возможность появления твердого  $\text{GaAs}$  на стенках реактора в зоне осаждения. Температура подложки составляла  $750^\circ\text{C}$ , что соответствовало кинетической области. Особое внимание уделяли стабилизации парциальных давлений  $\text{GaCl}$  и  $\text{As}_4$ , которые поддерживали равными  $7,9 \cdot 10^{-3}$  и  $3,7 \cdot 10^{-3}$  ат соответственно.

Воспроизводимость величины скорости роста в разных экспериментах составляла  $\pm 5\%$ , что определили, помещая каждый раз наряду с исследуемой подложкой эталонную, ориентированную по плоскости  $\{001\}$  или  $\{110\}$ . Перед началом кристаллизации подложки травили непосредственно в реакторе в атмосфере  $\text{HCl}$ . Скорость роста не зависела от времени по крайней мере в течение 90 мин. Полученные результаты приведены на рис. 93 в виде номограммы, где по окружности обозначены ориентации поверхности подложки, а скорость роста на подложке соответствующей ориентации представлена как расстояние от центра круга до точки пересечения радиуса, проведенного через эту ориентацию, со сложной фигурой.

Верхняя половина круга соответствует плоскостям полярности  $A$ , т. е. в составе их преобладают атомы галлия, а нижняя половина — плоскостям полярности  $B$  с избытком атомов мышьяка.

Приведенные данные показывают, что эпитаксия на плоскостях  $A$  происходит с большей скоростью. С наименьшей скоростью эпитаксиальные слои  $\text{GaAs}$  растут на подложках, ориентированных по плоскости  $\{111\}$   $B$ , причем по мере приближения ориентации к ближайшим плоскостям  $\{001\}$  и  $\{110\}$  скорость увеличивается. Эти результаты можно объяснить, предположив, что скорость роста на  $\{111\}$   $B$  ограничивается процессом зародышеобразования поверхностного слоя, который затем распространяется тангенциально по поверхности. Поэтому при слабом отклонении ориентации подложки от поверхности  $\{111\}$   $B$  возникают ступени, распространяющиеся по поверхности слоя, что увеличивает скорость роста.

Между плоскостями  $\{111\}$   $B$  и  $\{001\}$  наибольшую теоретическую плотность ступеней имеет поверхность  $\{113\}$   $B$ . Экспериментальные данные рис. 93 подтверждают этот вывод, поскольку скорость роста на поверхности этой ориентации максимальная.

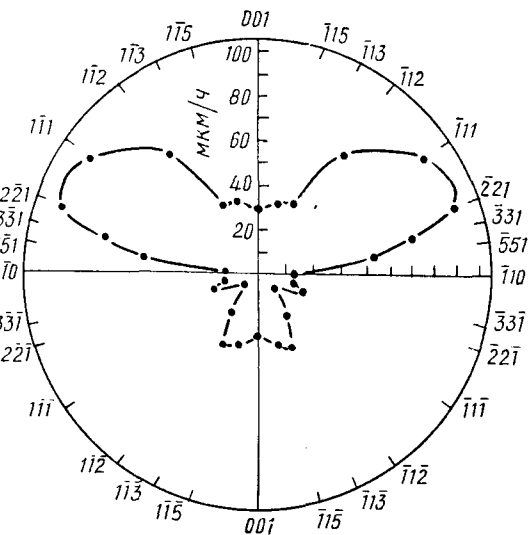


Рис. 93. Зависимость скорости автоэпитаксиального роста  $\text{GaAs}$  от ориентации подложки в системе  $\text{Ga}-\text{As}-\text{HCl}-\text{H}_2$  [35, с. 50]

В отличие от скорости роста на плоскости  $\{111\} B$  скорость роста на  $\{111\} A$ , возможно, не ограничена скоростью зарождения ступеней, так как скорость эпитаксии уменьшается при отклонении ориентации подложки от  $\{111\} A$  в сторону  $\{001\}$ . Если ориентация отклоняется от  $\{111\} A$  в сторону  $\{110\}$ , то скорость слабо увеличивается. Затем при дальнейшем отклонении за  $\{221\} A$  скорость начинает резко уменьшаться, поскольку там значительное влияние оказывает плоскость  $\{110\}$  — плоскость медленного роста. Отклонение ориентации поверхности подложки на 8 град от  $\{110\}$  в сторону  $\{551\} A$  приводит к трехкратному увеличению скорости роста, однако отклонение на 13 град от этой же плоскости в противоположную сторону ( $\{331\} B$ ) практически не изменяет скорость роста эпитаксиального слоя. Это указывает на необходимость тщательного ориентирования поверхности подложки.

Следует особо отметить, что все минимумы скорости роста соответствуют ориентациям подложек с низкими индексами:  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\} B$ . Исключение составляет поверхность, ориентированная  $\{113\} A$ . Плоскость  $\{113\}$  является плоскостью благоприятного роста для кристаллов арсенида галлия. Однако из экспериментальных данных рис. 93 следует, что это относится только к плоскости  $\{113\} B$ , которой соответствует максимальная для поляры  $B$  скорость роста. Абсолютные значения скоростей роста на поверхностях подложки, ориентированных  $\{113\} A$  и  $\{113\} B$ , практически равны.

Выращивание эпитаксиальных слоев GaAs в системе Ga—As—HCl—H<sub>2</sub> на сферическую подложку привело к появлению граней, ориентированных по кристаллографическим плоскостям  $\{111\} B$ ,  $\{110\}$ ,  $\{001\}$  и  $\{113\} A$ , которые соответствовали минимальным скоростям роста (рис. 93).

Таким образом, эпитаксиальный рост GaAs на подложке может происходить в двух режимах — кинетическом и квазиравновесном (или равновесном), возникновение которых обусловлено в первом приближении температурой подложки. При низких температурах скорость роста определяется кинетикой гетерофазной реакции на подложке, которая зависит от ориентации подложки и соотношения концентраций галлия и мышьяка в газовой фазе. Однако высокая энергия активации этой гетерофазной реакции на подложке приводит к тому, что при температурах выше 700—800° С (в зависимости от условий в реакторе) в системе Ga—As—HCl—H<sub>2</sub> и выше 750—790° С в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> эта реакция перестает лимитировать скорость роста. При этих температурах скорость автоэпитаксии определяется скоростью транспорта взаимодействующих компонентов к подложке и процесс выращивания описывается в приближении квазиравновесных или равновесных условий.

Кинетика процессов, происходящих в источнике и на подложке, не только определяет скорость эпитаксиального наращивания, но и во многом влияет на свойства выращиваемого слоя. Рассмотрим это влияние на примере одной из наиболее распространенных в технологии арсенида галлия систем Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>.

*Влияние кинетики  
процесса выращивания на свойства  
эпитаксиальных слоев GaAs*

*Влияние кинетики процессов, происходящих в источнике*

При автоэпитаксии слоев GaAs в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> было обнаружено аномальное явление — на границе раздела эпитаксиального слоя и подложки возникала область более высокого, чем у слоя сопротивления [39, 197, 198]. Как правило, эта область, концентрация носителей тока в которой была приблизительно на порядок меньше, чем в слое, появлялась при автоэпитаксии нелегированных или слаболегированных слоев на нелегированную или легированную кремнием или оловом подложку. Вольф с сотрудниками [39] предположил, что высокоомная область возникает в результате обратной диффузии атомов кремния из подложки в растущий слой, где они размещаются в подрешетке мышьяка и оказывают компенсирующее действие.

Однако появление высокоомной области, по-видимому, вызвано не автолегированием растущего слоя или диффузией в него примесей подложки. Так, Хасегава и Саито [198], например, обнаружили, что такая область появляется, если во время выращивания эпитаксиального слоя с обычными свойствами временно прекратить подачу AsCl<sub>3</sub> в систему. Выше мы рассмотрели нестационарный период процессов, происходящих в источнике галлия в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>, в течение которого жидкий галлий насыщается мышьяком и на его поверхности образуется корка GaAs. При прекращении подачи AsCl<sub>3</sub> следует ожидать начала растворения твердого GaAs, появления открытой поверхности жидкого галлия и, следовательно, создания условий, аналогичных условиям начального нестационарного периода процесса. Таким образом, эксперименты [198] позволяют в первом приближении формальной причиной появления высокоомной области считать нестационарность условий в зоне источника галлия.

Высокоомная область исчезает, если в начальный период процесса выращивания в газовую фазу зоны осаждения ввести высокую концентрацию мышьяка из дополнительного независимого источника [199]. Таким источником был конденсат мышьяка высокой чистоты, полученный путем термического разложения AsCl<sub>3</sub>. Температуру зоны дополнительного источника изменяли от 300 до 470° С, что соответствовало диапазону изменения давления пара мышьяка от  $3 \cdot 10^{-2}$  до 30 мм рт. ст. соответственно.

Таким образом, опыты Саито и Хасегавы [199] были проведены в условиях, позволяющих исключить влияние нестационарного периода процессов в источнике на свойства растущей эпитаксиальной пленки. Для управления величиной концентрации носителей тока в эпитаксиальном слое GaAs в источник галлия добавляли олово.

Без добавления мышьяка из независимого источника в пленках, концентрация носителей тока в которых не превышала  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>,



были обнаружены высокоомные области. При концентрации носителей тока в слое  $10^{14}$  и  $10^{15}$  см $^{-3}$  толщины высокоомных областей составляли 8 и 3 мкм соответственно, причем концентрация носителей тока в них была на порядок меньше, чем в слое. При этом в течение первых  $\sim 20$  мин процесса выращивания продолжался нестационарный период в источнике, на что непосредственно указывает зависимость толщины слоя от времени осаждения, которая описывается прямой линией только спустя 20 мин после начала роста.

Повышение давления пара мышьяка из дополнительного источника до 1,0 мм рт. ст. позволило уменьшить различие концентраций носителей тока в эпитаксиальном слое и в высокоомной области. При величинах давлений пара мышьяка 6,0 и 30,0 мм рт. ст. удалось полностью исключить высокоомную область.

Использование полуизолирующих подложек GaAs, легированных хромом, концентрация носителей тока в которых составляла приблизительно  $10^7$  см $^{-3}$  при комнатной температуре, позволило обнаружить новый эффект. В слое, выращенном в обычных условиях, появлялась высокоомная область. При парциальном давлении пара мышьяка из дополнительного источника 0,03 мм рт. ст. между высокоомной областью и подложкой возникала низкоомная область. Концентрация носителей тока в последней была выше, чем в основном объеме пленки, выращенной в стационарных условиях. Повышение парциального давления пара добавленного мышьяка до 1,0 мм рт. ст. уменьшало высокоомную область и увеличивало низкоомную область. Наконец, при давлении пара добавленного мышьяка 6,0 и 30,0 мм рт. ст. в эпитаксиальном слое на границе с подложкой оставалась лишь низкоомная область толщиной 1 мкм; значения концентраций носителей тока в этой области и в эпитаксиальном слое составляли  $4 \cdot 10^{16}$  и  $7 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$  соответственно.

Если предположить, что: а) высокоомная и низкоомная области возникают при нестационарных режимах роста, т. е. когда изменяется отношение концентраций  $[Ga]/[As]$  в зоне подложки, причем при большей величине отношения  $[Ga]/[As]$  растет высокоомная область, а при меньшей величине — низкоомная, и б) при стационарных условиях роста, т. е.  $[Ga]/[As] = \text{const}$  растет слой, концентрация носителей тока в котором определяется уровнем легирования источника, то экспериментальные данные [199] можно объяснить следующим образом.

Кинетика процесса взаимодействия галлия с HCl, образующимся по реакции (4-51), приводит к тому, что квазиравновесное парциальное давление паров соединений, содержащих галлий (преимущественно GaCl),  $P_{Ga}$  устанавливается спустя некоторое время после начала процесса выращивания. Поскольку во время первоначального нестационарного периода образующийся по реакции (4-51) мышьяк растворяется в источнике, то квазиравновесное парциальное давление его пара  $P_{As}$  устанавливается в реакторе (в частности, в зоне осаждения) несколько позже, чем для галлия. Это показано на рис. 94, а. При отсутствии дополнительного источника мышьяка давление пара GaCl в зоне осаждения всегда превышает парциальное

давление пара мышьяка (см. рис. 81). В рамках принятых допущений во время нестационарного периода должна кристаллизоваться высокоомная область *Б* эпитаксиального слоя, а затем в квазиравновесных условиях — слой *В* с постоянной концентрацией свободных носителей тока.

При добавлении в реактор (с помощью дополнительного источника) мышьяка, давление пара которого  $p_{As}^{доб}$  меньше  $p_{As}^{ист}$  (рис. 94, б), на начальном этапе нестационарного периода  $p_{As}^{общ} > p_{Ga}$  кристаллизуется низкоомная область *А* эпитаксиального слоя, а затем области *Б* и *В*.

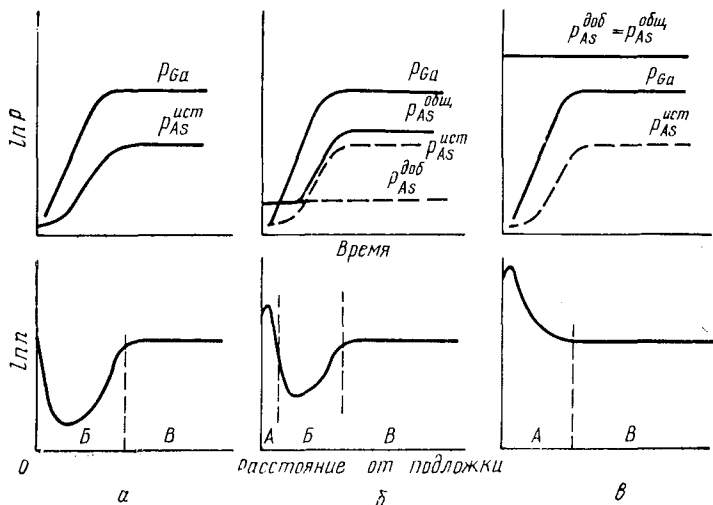


Рис. 94. Соотношение величин давлений паров галлия и мышьяка над подложкой и свойств автоэпитаксиальных слоев, выращенных в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>:

*а* — обычный режим процесса; *б* — добавлено немного мышьяка из независимого источника; *в* — добавлено много мышьяка из независимого источника; *А* — низкоомная область; *Б* — высокоомная область; *В* — постоянная концентрация носителей тока при стационарных условиях роста

Если в реакторе с помощью дополнительного источника создать столь высокое давление пара мышьяка, что  $p_{As}^{доб} > p_{Ga}$ , то во время нестационарного периода в источнике на подложке кристаллизуется низкоомная область *А* эпитаксиального слоя, а затем область *В* (рис. 94, в), т. е. при добавлении в зону осаждения достаточно высокой концентрации пара мышьяка можно исключить влияние кинетики процесса растворения мышьяка в источнике галлия и образования на поверхности последнего корки GaAs в процессе кристаллизации, что приводит к исчезновению высокоомной области в эпитаксиальном слое.

Авторы [199] обнаружили, что после достижения стационарного периода роста эпитаксиального слоя GaAs с постоянной концентрацией носителей тока  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  резкое (со скоростью более 2,5 град) увеличение температуры подложки от 750 до 800° С и затем снижение

до  $750^\circ\text{C}$  приводит к появлению высокоомной области  $n = 2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Этот эффект также можно объяснить с помощью предложенной гипотезы. Поскольку отношения равновесных концентраций  $[\text{Ga}]/[\text{As}]$  при температуре подложки  $750^\circ\text{C}$  выше, чем при  $800^\circ\text{C}$  (см. рис. 82), то резкий нагрев подложки вызывает нестационарность условий, причем  $p_{\text{Ga}} > p_{\text{As}}$ . Это приводит к кристаллизации высокоомной области.

Несколько сложнее объяснить появление в эпитаксиальном слое низкоомной области, если температуру подложки медленно (со скоростью не выше  $0,08$  град/с) увеличивать от  $750$  до  $800^\circ\text{C}$ , а затем уменьшать до  $750^\circ\text{C}$  [199]. Концентрация носителей тока при этом повышается от  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в стационарном состоянии до  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  в низкоомной области, а затем снова составляет  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Возможно, это обстоятельство связано не с нарушением стационарности условий в газовой фазе, а с уменьшением скорости роста слоя при увеличении температуры подложки. Вольф с сотрудниками [35, с. 43—49], например, также наблюдали увеличение переноса слоя от источника галлия к слою, растущему на  $\{100\}$  поверхности при температуре  $740^\circ\text{C}$ , при уменьшении скорости роста. Поскольку этот эффект носит анизотропный характер, его можно связать с кинетикой процессов адсорбции на подложке.

Хасегава [200] также отмечает возможную определяющую роль точечных дефектов структуры при образовании высокоомной области эпитаксиального слоя. Например, термообработка GaAs в потоке GaCl—As<sub>4</sub>—H<sub>2</sub> (режим отсутствия роста) привела к резкому увеличению удельного сопротивления в приповерхностной области образца.

Однако нельзя не учитывать и влияния примесей на электрические свойства слоя, особенно если поведение примесей при кристаллизации в нестационарных условиях имеет характерные особенности. В связи с этим представляет интерес работа Блокера с сотрудниками [201], в которой с помощью метода сканирующей электронной микроскопии поперечного скола вафли после селективного травления [202] показано, что толщина аномальной области, локализованной у границы раздела, составляет  $\sim 0,5$  мкм. В то же время методом измерения вольт-емкостных характеристик барьеров Шоттки [203] толщина высокоомной области определена равной  $\sim 2,5$  мкм; концентрация носителей тока в этой области составляет  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$  по сравнению  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в остальном эпитаксиальном слое. Причина такого расхождения, как указывает Кеннеди с сотрудниками [204], состоит в том, что метод вольт-емкостных измерений позволяет определить концентрацию носителей тока, а не разностную концентрацию доноров и акцепторов в материале. С использованием компьютера были численно решены уравнения диффузии электронов [205] для случая  $n^+$  — высокоомная область —  $n^-$ , где  $n^+$  и  $n^-$  — концентрации  $N_D - N_A$  в подложке и эпитаксиальном слое, равные  $5 \cdot 10^{17}$  и  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , соответственно, а высокоомная область толщиной  $\sim 0,5$  мкм. Результаты расчета показывают, что для резкого уменьшения концентрации носителей тока в высокоомной области на тол-

щине 0,5 мкм величина  $N_D - N_A$  должна быть отрицательной, т. е. в этой области должны преобладать акцепторные центры. Возможно, такие акцепторные центры появляются в эпитаксиальном слое в течение нестационарного периода в результате генерации акцепторных вакансий мышьяка, загрязнения поверхности подложки медью или из-за перераспределения амфотерной примеси (например, кремния) между подрешетками галлия и мышьяка.

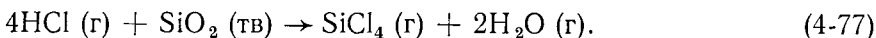
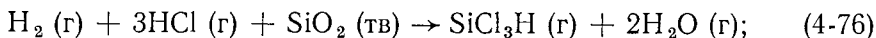
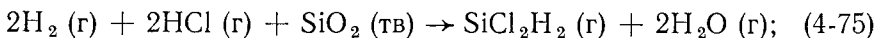
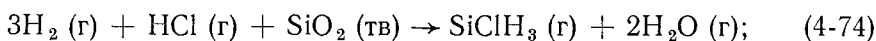
Акцепторное действие вакансий мышьяка, существенно изменяющих концентрацию носителей тока на поверхности кристаллов GaAs после их термообработки в вакууме, обнаружено в [200, 206, 207].

Присутствие меди в высокоомных областях эпитаксиальных не легированных слоев GaAs обнаружено в [199, 208]. В результате двенадцати последовательных циклов резкого изменения температуры подложки была выращена высокоомная пленка толщиной 16,2 мкм. Температурная зависимость удельного сопротивления образца в координатах  $\lg \rho = f(1/T)$  описывалась прямой линией с наклоном  $\sim 0,5$  эВ, что соответствовало одному из энергетических уровней, обнаруженных в объемных монокристаллах GaAs, легированных медью. Исследования спектра фотолюминесценции не легированных эпитаксиальных слоев GaAs также показали присутствие меди в областях, прилегающих к подложке. Накаджима и Хирао [209] выращивали автоэпитаксиальные слои GaAs в открытой системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> на подложках, легированных кремнием или теллуром и ориентированных по плоскости (100), а затем с помощью химического травления удаляли последовательно слои толщиной несколько микрометров и изучали после каждого удаления фотолюминесценцию от поверхности образца при 77 и 4,2 К. Профиль распределения носителей тока по толщине эпитаксиальных слоев определяли с помощью дифференциального вольт-емкостного метода [204]. Полученные результаты показали, что в спектре фотолюминесценции высокоомной области эпитаксиального слоя, выращенного на подложку GaAs : Te, присутствуют полосы 1,215 и 1,332 эВ, обусловленные комплексами [Te—V<sub>Ga</sub>] [210] и [Te—Cu] [211] соответственно. В спектре фотолюминесценции, примыкающей к подложке области слоя, выращенного на GaAs : Si подложку, была обнаружена полоса 1,26 эВ. Последняя, по-видимому, связана с комплексом [Si—Cu], поскольку аналогичная полоса 1,27 эВ присутствовала в спектре объемных монокристаллов GaAs : Si после диффузии меди. И, наконец, в спектре фотолюминесценции высокоомной области GaAs, полученной при временном прекращении подачи AsCl<sub>3</sub> в процессе выращивания эпитаксиального слоя на подложке GaAs : Te, также присутствовала полоса 1,356 эВ, приписываемая влиянию акцепторных центров меди [211]. Загрязнение медью происходит, по-видимому, от кварцевой трубы реактора, так как обработка в реакторе подложки GaAs : Te при 800° С в течение 20 мин в потоке водорода привела к появлению в спектре фотолюминесценции поверхности подложки полосы, связанной с рекомбинацией с участием энергетического уровня меди. Эти данные указывают

на то, что медь может концентрироваться на фронте кристаллизации во время нестационарного периода условий выращивания.

Ди Лоренцо с сотрудниками [131, 212] обнаружил сильное обогащение высокоомной области кремнием. Он исследовал с помощью ионного микроанализатора примесный профиль в эпитаксиальных слоях GaAs, легированных германием или селеном до концентрации  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , выращенных на подложках, легированных кремнием или селеном в диапазоне концентраций  $6 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в открытой системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>. Степень чистоты Ga и AsCl<sub>3</sub> составляла 99,9999 и 99,99999% соответственно. Наряду с записью спектра масс компонентов по толщине эпитаксиального слоя с помощью метода, основанного на измерении вольт-емкостных характеристик барьера Шоттки, записывали и распределение концентрации свободных электронов по толщине слоя. Оказалось, что эпитаксиальные пленки *n*-типа проводимости, легированные до концентрации  $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в высокоомной области ( $n < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), содержат до  $1,8 \cdot 10^{21} \text{ ат. Si/см}^3$ . При этом концентрация кремния в подложке составляла  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В высокоомной области концентрируются также примеси калия, натрия и кальция. Содержание других примесей не обнаружило корреляции с расположением высокоомной области.

Высокую концентрацию кремния в высокоомной области наблюдали и в эпитаксиальных слоях, выращенных на подложках GaAs, легированных селеном или оловом, т. е. источник загрязнения эпитаксиального слоя кремния лежит вне образца. Одна из наиболее вероятных причин этого загрязнения — процессы взаимодействия компонентов системы Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> с кварцевой аппаратурой. В реакторе возможны следующие реакции взаимодействия кварцевых стенок с газовой фазой с образованием летучих соединений кремния:

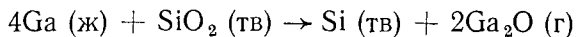


Свободные энергии  $\Delta F^0$  и константы равновесия  $K$  при температуре  $850^\circ \text{C}$  реакций (4-73)—(4-77) соответственно равны [131]:

Номер реакции	(4-73)	(4-74)	(4-75)	(4-76)	(4-77)
$\Delta F^0$ , ккал/моль	80,2	80,5	79,5	70,8	56,5
$K$ . . . . .	$3,9 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$4,1 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$

Термодинамические оценки показывают, что определяющую роль в процессе загрязнения системы кремнием могут играть реакции (4-76) и (4-77).

Расчет константы равновесия реакции взаимодействия кварцевого контейнера с жидким источником галлия при  $850^\circ\text{C}$



показал, что при  $\Delta F^0 = +87,4$  ккал/моль величина  $K$  составляет  $9,2 \cdot 10^{-18}$ . Это свидетельствует о второстепенной роли кварцевого контейнера при загрязнении системы летучими соединениями кремния.

К такому же выводу пришел и Вайнер [213] в результате подробного термодинамического анализа различных реакций взаимодействия компонентов в открытой системе, содержащей Ga,  $\text{SiO}_2$ , HCl и  $\text{H}_2$ . Он показал, что перенос кремния через газовую фазу увеличивается во время нестационарного периода в источнике, когда открыта поверхность жидкого галлия. Однако расчеты, выполненные в приближении термодинамического равновесия между различными фазами, не позволяют объяснить появление высокоомной области  $>10^{21}$  ат/см<sup>3</sup> в твердом растворе. Вейнер отметил, что  $\text{SiO}_2$  при высоких температурах может находиться в газовой фазе в виде тонкодисперсных частичек, которые при меньших температурах выделяются на подложке. Действительно, в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>— $\text{H}_2$ , с помощью рентгеновского микроанализа были обнаружены выделения, идентифицируемые как Si или  $\text{SiO}_2$  [214].

Вероятно, в работе [212] кремний в эпитаксиальных слоях также находился в основном в виде включений.

Имеются, по крайней мере, четыре обстоятельства, противоречащие тому, что кремний при такой высокой концентрации — до  $1,8 \cdot 10^{21}$  ат/см<sup>3</sup> — может находиться в твердом растворе в GaAs:

1. Полоса, связанная с кремнием, не была обнаружена в спектре фотолюминесценции высокоомной области эпитаксиального слоя GaAs [209].

2. Кремний вносит в запрещенную зону GaAs мелкий донорный или сравнительно мелкий акцепторный уровень (подробнее об этом см. гл. 6), однако энергия ионизации уровня в высокоомной области составляла 0,5 эВ [199].

3. Слои отличались высокой подвижностью носителей тока.

4. Изменение парциальных давлений паров компонентов в нестационарный период должно сдвигать состав твердого раствора GaAs : Si в границах области гомогенности, и, следовательно, изменять степень компенсации кристаллов. При высокой концентрации кремния это должно приводить к сильным изменениям концентрации носителей тока, что не обнаружено экспериментально.

Однако независимо от механизма возникновения высокоомной области причина этого явления связана с нестационарностью условий выращивания. Это экспериментально показали Нораки и Саито [215], предложившие для предотвращения образования высокоомной области метод травления подложки. С этой целью используют два ввода газовой смеси. Через первый ввод после нагрева подложки до рабочих температур впускают поток  $\text{H}_2$ —AsCl<sub>3</sub> в зону источника

галлия. После насыщения источника через второй ввод впускают поток  $H_2 + AsCl_3$  в зону подложки, что приводит к замедлению роста, его прекращению и, наконец, к травлению подложки. Удалив таким образом с поверхности подложки слой толщиной 1 мкм, второй ввод закрывают и на подложке немедленно начинается рост в стационарных условиях. В результате был получен резкий  $n^+ - n$ -переход: концентрация свободных электронов изменялась от  $2 \cdot 10^{18}$  (в подложке) до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (в слое) на толщине  $< 1$  мкм, и высокоомная область отсутствовала.

### *Влияние кинетики процессов, происходящих на подложке*

Выше были рассмотрены экспериментальные данные, показывающие, что при достаточно низких температурах скорость роста эпитаксиального слоя лимитирована кинетикой гетерофазных реакций на подложке, которые обнаруживают анизотропный характер и, по-видимому, связаны с адсорбционными процессами на подложке. Такого рода процессы должны, вероятно, влиять и на электрические свойства эпитаксиальных слоев прежде всего на величину концентрации носителей тока.

Вильямс [196] выращивал в открытой системе GaAs—HCl— $H_2$  автоэпитаксиальные слои GaAs на поверхности подложек, ориентированные (111) B, (110) и (111) A. К сожалению, он не сообщает температуру подложки, однако обнаруженная им анизотропия скорости роста (см. табл. 5) свидетельствует о том, что процесс выращивания осуществляли в кинетической области режимов. В табл. 6 полученные результаты приведены в виде отношения концентраций носителей тока в эпитаксиальных слоях, выращенных на поверхности подложек различной ориентации, при использовании разных легирующих примесей и для нелегированных образцов. Легирующие примеси вводили в виде лигатур в источник GaAs или добавляли в зону источника в элементарном виде.

Т а б л и ц а 6

ОТНОШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА  $n$   
В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ, ВЫРАЩЕННЫХ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ОРИЕНТАЦИЯХ ПОДЛОЖКИ  
И ЛЕГИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Легирующая примесь	Ориентировка		
	$\frac{n(111) B}{n(100)}$	$\frac{n(111) B}{n(111) A}$	$\frac{n(111) B}{n(110)}$
Нелегированный образец	11,0 (6)	15 (1)	23 (1)
Zn	0,43 (7)	0,20 (1)	0,45 (2)
Te	7,4 (8)	~20 (3)	~15 (1)
Se	6,3 (3)	—	4,4 (1)
Sn	2,3 (2)	—	—
S	1,4 (2)	—	—

П р и м е ч а н и е. В скобках приведено число экспериментов.

Из данных табл. 6 следует, что электрические свойства эпитаксиальных слоев GaAs и легированных, и нелегированных, выращенных на поверхности подложек с различной ориентацией, сильно различаются. При этом холловская концентрация электронов в образцах, выращенных на поверхности (111) *B*, выше, чем в слоях, осажденных на поверхности других ориентаций, а концентрация свободных дырок в пленках, легированных цинком, свидетельствует об обратной зависимости от ориентации подложки. Для каждой донорной примеси эффект проявляется в различной степени и при *n* (111) *B*/*n* (100) ослабевает в ряду  $Te > Se > Sn > S$ . Для нелегированных пленок, имеющих *n*-тип проводимости, эффект был аналогичен случаю легирования донорными примесями. Результаты, полученные Вильямсом, не обнаружили корреляции между ориентационными зависимостями скорости роста пленки (см. табл. 5) и степени ее легирования (см. табл. 6). В отличие от этого в [23, с. 46—50] при исследовании автоэпитаксиальных нелегированных слоев GaAs, выращенных в открытой системе GaAs—I<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> (температуры источника иода, источника GaAs и подложки равны 70, 830 и 770° С соответственно), пришли к выводу, что степень загрязнения<sup>1</sup> эпитаксиальных пленок уменьшается в ряду ориентаций поверхности подложки (112) < (115) < (113). Для объяснения этого ряда использовали модель, согласно которой атомы примеси адсорбируются растущей поверхностью и путем двумерной диффузии по поверхности попадают на ступени и изломы ступеней роста, где и встраиваются в решетку аналогично атомам основных компонентов. Поэтому наиболее чистыми должны расти кристаллы в тех ориентациях, которым соответствуют минимальная плотность ступеней и максимальная скорость роста, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.

Ди Лоренцо [216] провел аналогичное исследование с использованием открытой системы Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> в условиях, позволяющих получать эпитаксиальные слои с электрическими свойствами, близкими к рекордным. Выращивание осуществляли на полуизолирующих подложках GaAs : Сг на поверхностях, ориентированных по плоскостям {100} + 2 град. в сторону {110}, {111} *A*, {211} *A*, {211} *B*, {311} *A* и {311} *B* при прочих равных условиях: температуры источника и подложки составляли 820 и 702—707° С соответственно, и мольная доля AsCl<sub>3</sub> в водороде поддерживалась равной 0,012—0,016. Эксперименты вели с насыщенным источником галлия, чтобы исключить появление высокоомной области. Было обнаружено, что скорость роста уменьшалась в ряду {111} *A* > {211} *A* > {211} *B* > {311} *B* ≈ {311} *A* > {100} + 2 град.; это согласуется с данными Шо [35, с. 50], полученными при температуре подложки 750° С (см. рис. 93).

<sup>1</sup> При этом концентрации донорных и акцепторных центров, рассчитанные из температурной зависимости коэффициента Холла, имели одинаковый характер ориентационной зависимости.



Таблица 7

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ GaAs,  
ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ РАЗЛИЧНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

Номер опыта	Ориентация подложки	Концентрация носителей тока $n \cdot 10^{-14}$ , см $^{-3}$		Подвижность носителей тока см $^2$ /(В·с)		Коэффициент компенсации $\left(\frac{N^+ + N^-}{n}\right)$
		при 300 К	при 77 К	при 300 К	при 77 К	
1	{100} + 2 град {211} A	2,40	2,44	6440	85 320	7,0
		6,02	5,94	8270	88 920	3,0
2	{100} + 2 град {211} A	0,821	0,806	8690	103 000	11,0
		4,51	4,71	8800	107 710	2,5
3	{211} A {311} B	1,3	1,4	8640	125 280	4,7
		24,5	21,7	7750	45 180	3,0
4	{211} A {311} A {311} B	2,5	2,3	7570	103 770	4,5
		0,53	0,47	9820	144 000	8,0
		33,0	27,0	7400	43 040	2,8
5	{100} + 2 град {311} A	0,43	0,40	8620	149 000	9,0
		0,71	0,74	9020	152 000	5,0
6	{100} + 2 град {311} B	1,0	0,10	8180	126 750	~30,0
		14,0	13,0	8180	70 920	2,4
7	{100} + 2 град {111} A {211} B {311} A	0,25	0,30	8820	181 030	6,5
		24,0	17,0	5520	34 220	5,0
		54,0	22,0	7300	42 500	3,2
		44,0	26,0	6700	49 330	2,2
8	{100} + 2 град {211} B	0,44	0,47	8850	199 000	3,5
		17,0	15,0	7600	48 300	3,0

Результаты холловских измерений концентрации свободных электронов и их подвижности при 300 и 77 К в образцах, выращенных на подложках различной ориентации, представлены в табл. 7. В каждом опыте использовали несколько подложек одной или различных ориентаций. Там же приведены результаты расчета коэффициента компенсации, выполненные по методике [217].

Из данных табл. 7 видно, что концентрация носителей тока и общее содержание ионизованных центров может изменяться более чем на два порядка между образцами, выращенными на подложках различной ориентации.

Эпитаксиальные слои, выращенные на поверхности  $\{100\} + 2$  град., соответствующей ориентации наиболее медленного роста из исследованных, оказались более компенсированными, т. е. более грязными. Различия между величинами коэффициентов компенсации в слоях, выращенных на поверхностях, ориентированных по плоскостям  $\{211\}$  и  $\{311\}$ , незначительны.

Вольф с сотрудниками [218—220] показал, что высокая величина подвижности носителей тока в GaAs может быть связана с неоднородностью образцов. Однако приведенные в табл. 7 значения подвижности электронов не зависят от неоднородности эпитаксиальных пленок, поскольку при увеличении напряженности магнитного поля в процессе холловских измерений эти значения уменьшались. Таким образом, рассчитанные коэффициенты компенсации действительно можно рассматривать как критерий степени чистоты образцов.

## 2. ЭПИТАКСИАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ GaAs ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Условия проведения процесса кристаллизации эпитаксиальных слоев GaAs, легированного и легированного различными конкретными примесями, близкие к равновесным, можно определить с помощью диаграммы состояния соответствующей системы. Состав исходной жидкой фазы должен находиться в области первичной кристаллизации GaAs на поверхности ликвидуса. Интервал снижения температуры при выращивании в неизотермических условиях ограничен сверху температурой ликвидуса, а снизу температурой появления второй твердой фазы. Состав твердой фазы связан с составом жидкой конодами, которые определены для систем, образующих с GaAs непрерывный ряд твердых растворов. Все эти вопросы подробно описаны в гл. 1—3.

Поэтому здесь мы рассмотрим только основные методы эпитаксиального выращивания GaAs из жидкой фазы, режимы проведения процессов и принципы используемой аппаратуры.

Поскольку гетерофазное равновесие в системе Ga—As описывается моновариантной линией на  $P$ — $T$ — $X$  диаграмме состояния, то кристаллизацию GaAs из жидкой фазы можно осуществить, изменяя один из параметров: давление паров, концентрацию компонентов в жидкой фазе или температуру системы.

Применяемые на практике методы кристаллизации GaAs из жидкой фазы при температурах, меньших температуры конгруэнтного

плавления, можно разделить на два типа в зависимости от того, осуществляются они в изотермических или неизотермических условиях на фронте кристаллизации.

### *Изотермические условия на фронте кристаллизации*

Поскольку трехфазное равновесие твердое—жидкость—газ в системе Ga—As моновариантно, то произвольное изменение какого-либо одного параметра должно привести к изменению других параметров системы. При постоянной температуре на фронте кристаллизации пересыщение в жидкой фазе можно создать, увеличивая давление мышьяка над системой или его концентрацию в жидкой фазе. Очевидно, в моновариантной системе увеличение  $P$  приводит к увеличению  $x$ , и наоборот. При этом в результате изменения концентрации точечных дефектов должен измениться и состав твердой фазы GaAs. Однако при изотермическом выращивании нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs положение границ области гомогенности можно считать не зависящим от условий процесса в используемом на практике диапазоне изменений величин давлений пара и концентраций компонентов в жидкой фазе.

При выращивании легированных слоев GaAs число степеней свободы увеличивается до двух, область гомогенности (или область существования твердого раствора на основе GaAs) становится трехмерной в  $T$ — $X$ -координатах. Поэтому в изотермических условиях можно выращивать эпитаксиальные слои, состав которых существенно зависит от положения фигуративных точек исходных жидких растворов на изотерме ликвидуса. Подробно это рассмотрено в гл. 3.

В изотермических условиях на фронте кристаллизации пересыщение в жидкой фазе можно создать путем ее подпитки мышьяком из другой фазы. В общем случае такая фаза может быть газообразной, твердой или жидкой. Содержание мышьяка в подпитывающей фазе должно быть таким, чтобы в результате подпитки концентрация мышьяка на фронте кристаллизации превышала равновесное значение, соответствующее ликвидусу при выбранной температуре.

#### *Подпитка газообразным мышьяком*

Если над жидкой фазой Ga—As, находящейся в равновесии с твердым GaAs при температуре  $T$ , создать давление пара мышьяка, превышающее равновесие, то мышьяк из газовой фазы будет переходить в жидкую, создавать пересыщение и вызывать кристаллизацию GaAs, т. е. процесс кристаллизации осуществляется по механизму пар—жидкость—твердое, впервые обнаруженному Вагнером и Эллисом [221]. Позднее этот метод был использован для приготовления усов и дендритов GaAs [222, 223], а также пластин GaAs [224].

Необходимую величину парциального давления пара мышьяка над раствором можно поддерживать, регулируя температуру конденсата мышьяка в закрытой системе либо используя газообразные соединения мышьяка:  $AsCl_3$ ,  $AsH_3$  и др. Например, процессы, происхо-

дящие в источнике галлия в системе  $\text{Ga—AsCl}_3\text{—H}_2$ , в результате которых на поверхности источника образуется корка твердого GaAs, осуществляются по механизму пар—жидкость—твердое (см. п. 1).

К. И. Авдиенко и С. А. Строителев [225] выращивали эпитаксиальные слои GaAs по механизму пар—жидкость—твердое в запаянной кварцевой ампуле при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Давление пара мышьяка в системе составляло  $10^{-2}$  ат. Металлический галлий наносили на подложку GaAs распылением в вакууме, погружением подложки в жидкий галлий, или накладывая галлиевую фольгу на поверхность подложки.

С увеличением толщины слоя галлия толщина эпитаксиального слоя GaAs убывала. Максимальная скорость роста составляла  $\sim 5$  мкм/мин.

### *Подпитка твердым GaAs*

Для обеспечения изотермических условий на фронте кристаллизации наиболее удобно процесс подпитки жидкой фазы твердым GaAs осуществить по принципу сэндвич-метода, поместив тонкий слой галлия между параллельно расположенными плоскими подложкой и источником. При этом источник имеет более высокую температуру, чем подложка. В результате концентрация мышьяка в растворе у поверхности источника превышает концентрацию мышьяка у подложки. Это создает диффузионный поток мышьяка от источника к подложке, что приводит к пересыщению раствора и к кристаллизации эпитаксиального слоя GaAs на монокристаллической подложке. Поскольку растворение источника и кристаллизация происходят непрерывно, то жидкая зона движется от подложки к источнику. Процесс может закончиться после полного растворения источника. Этот способ выращивания получил название «метод движущегося растворителя» или «зонная плавка с температурным градиентом».

Тиллер [226] теоретически показал, что в консервативной системе скорость движения зоны прямо пропорциональна температурному градиенту и зависит от атомной кинетики процессов плавления источника и кристаллизации на подложке. Последние определяют характер зависимости скорости движения зоны от ее ширины. Если гетерогенные реакции на поверхностях источника и подложки происходят настолько быстро, что их влиянием можно пренебречь, то определяющим фактором становится диффузия компонентов между обеими поверхностями и, следовательно, скорость движения зоны не зависит от ее ширины. Если скорость движения зоны начинает изменяться в пределах ее ширины от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  см, то лимитирующим фактором является диффузия у границы раздела. Если это изменение наблюдается в диапазонах ширины  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  или  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  см, то процессом, определяющим скорость движения зоны, является соответственно зародышеобразование на винтовых дислокациях или двумерное зарождение. Поскольку скорость элементарных процессов роста обычно анизотропна и если скорость движения зоны лимитируется этими процессами, она также может быть анизотропной.

Однако консервативным можно рассматривать процесс выращивания эпитаксиальных слоев GaAs только в закрытой системе. Если система открыта, то преимущественное испарение мышьяка из жидкого раствора ведет к изменению его температуры ликвидуса, что в условиях постоянного температурного градиента вызывает изменение скорости движения зоны.

Поток  $I_v$ , испаряющийся с поверхности зоны, можно описать уравнением (4-4). Тогда скорость изменения концентрации растворителя в зоне в зависимости от этого потока и размеров зоны равна [227]

$$A = \pm (2M/r\rho) |I_v|, \quad (4-78)$$

где  $M$  — молекулярная масса испаряющихся частиц;

$r$  — радиус зоны;

$\rho$  — плотность жидкой зоны.

Поскольку испарение мышьяка приводит к понижению температуры ликвидуса в зоне, то в уравнении (4-78) следует использовать знак — «минус».

Предположив, что скорость диффузии достаточно велика, чтобы гомогенизировать состав расплава вдоль фронта кристаллизации, распределение компонентов по толщине зоны можно описать уравнением одномерной диффузии

$$D \left( \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} \right) + A = \frac{\partial x}{\partial t}, \quad (4-79)$$

где  $x(z, t)$  — концентрация компонента в растворе;

$t$  — время;

$Z$  — расстояние от фронта кристаллизации;

$D$  — коэффициент взаимной диффузии компонентов в расплаве, принятый не зависящим от температуры и состава расплава.

Для установившегося состояния распределение концентрации компонентов в зоне подчиняется уравнению [227]

$$x = x_\pi + [(x_0 - x_\pi)/l] + A l / 2D \ Z - A Z^2 / 2D, \quad (4-80)$$

где обозначения  $0$  и  $\pi$  относятся к поверхностям источника  $Z = 1$  и фронта кристаллизации  $Z = 0$ .

Пусть скорость движения зоны  $f$  описывается уравнением [226]

$$f = \mu (T^* - T) = m\mu (x^* - x), \quad (4-81)$$

где  $\mu$  — коэффициент атомной кинетики (обычно  $1 < \mu < 10^3$  см/(с·град);

$m$  — наклон линии ликвидуса (отрицательный);

$T^*$  и  $T$  — равновесная и действительная температуры у поверхностей зоны;

$x^*$  и  $x$  — равновесная и действительная концентрации растворителя у поверхностей зоны.

Тогда

$$f_0/m\mu_0 = x_0^* - x_0; \quad f_\pi/m\mu_\pi = x_\pi^* - x_\pi. \quad (4-82)$$

Из условия материального баланса растворенного компонента при  $Z = 0$  следует

$$f_\pi(1 - K_0)x_\pi = -D(dx/dZ)_\pi = -(D/l)[(x_0 - x_\pi) + (Al^2/2D)], \quad (4-83)$$

где  $K_0$  — коэффициент распределения растворителя.

Подстановкой  $(x_0 - x_\pi)$  из (4-82) в (4-83) получаем выражение, описывающее скорость движения фронта кристаллизации в зависимости от экспериментальных условий и физико-химических свойств системы

$$f_\pi = \frac{-[\varepsilon(G/m) - (\varepsilon A/2D)l]}{1 - (\varepsilon/lm)[(1/\mu_\pi) - (1/\mu'_0)]}, \quad (4-84)$$

где  $\varepsilon = -D/(1 - K_0)x_\pi$ ;  $\mu'_0 = \mu_0 f_\pi/f_0$ ;

$G$  — градиент температуры в зоне.

Поскольку при зародышеобразовании на винтовых дислокациях

$$f = \mu(T^* - T)^2 = m^2\mu(x^* - x)^2, \quad (4-85)$$

а при двумерном зарождении

$$f = \mu \exp[-A/(T^* - T)] = \mu \exp[-A/m(x^* - x)], \quad (4-86)$$

в котором

$$A = S\lambda\sigma_e^2 V_m T^*/kT \Delta H, \quad (4-87)$$

где  $S$  — геометрический фактор;

$\lambda$  — высота ступени роста;

$\sigma_e$  — поверхностная энергия края слоя;

$V_m$  — удельный объем;

$k$  — постоянная Больцмана;

$\Delta H$  — теплота плавления,

то в уравнение (4-83) вместо (4-82) следует подставлять (4-85) или (4-86), что изменит вид уравнения (4-84).

Млавский и Вейнстейн [228] выращивали монокристаллические эпитаксиальные слои GaAs из жидкой зоны толщиной от  $2,5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  см. Процесс роста осуществляли в вакууме и в атмосфере гелия. Движение зоны происходило при температурах не ниже  $800^\circ \text{C}$ . Повышение температуры не приводило к увеличению скорости движения зоны, так как в интервале температур  $800$ — $1050^\circ \text{C}$  градиент в жидкой зоне оставался постоянным и равным приблизительно  $80$  град/см.

Скорость движения зоны изменялась в интервале  $10^{-2}$  —  $4,5 \times 10^{-2}$  см/ч, причем была обнаружена линейная зависимость скорости роста от ширины жидкой зоны

$$f_\pi = a - bl, \quad (4-88)$$

где  $a \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$  см/с и  $b \approx 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Эти данные согласуются с теоретическим анализом при условии, что в уравнении (4-84)

$$\epsilon G/m = a, \quad (4-89)$$

$$\epsilon A/2D = b \quad (4-90)$$

$$(\epsilon/lm) [(1/\mu_\pi) - (1/\mu_0)] \leq 0,1. \quad (4-91)$$

Подстановка в (4-89) и (4-90) экспериментальных данных [228] и величин  $x_{Ga}$ ,  $m$  и  $A$ , рассчитанных из диаграммы состояния системы, показала соответствие их параметрам уравнения (4-88), т. е. наблюдаемая в [228] зависимость скорости роста от ширины зоны связана с испарением мышьяка.

А. И. Кеда и В. Н. Лозовский [229] выращивали эпитаксиальные слои методом движущегося растворителя галлия в атмосфере аргона, гелия или водорода. Полученная ими зависимость скорости роста от толщины жидкой зоны при  $l \geq 100$  мкм также описывается уравнением (4-88), где  $a = 5,3 \cdot 10^{-6}$  см/с,  $b = 5,5 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. При  $l < 100$  мкм скорость движения зоны уменьшалась.

Однако подпитку раствора твердым GaAs можно осуществлять не только при зонной плавке с температурным градиентом. Паниш с сотрудниками [230] помещал подложку GaAs на дно ванны с жидким галлием. Источник — твердый GaAs располагали по периферии ванны, подогреваемой извне печью сопротивления. Разность температур между источником и подложкой не превышала 3 град. В таких условиях при  $\sim 800^\circ$  С были получены монокристаллические эпитаксиальные слои GaAs толщиной до 1 мм. Однако продолжительность процесса составляла 4—5 дней.

Канг и Грин [35, с. 18] закрепляли источник твердого GaAs на дне тигля, содержащего  $\sim 30$  г галлия. Тигель помещали в вертикальную трубу, нагреваемую печью сопротивления таким образом, чтобы в жидкости температура увеличивалась сверху вниз. На поверхность галлия в атмосфере проточного водорода опускали подложку. Более подробно условия эксперимента не приводятся, сообщается лишь, что выращенные на подложке эпитаксиальные слои GaAs, легированные оловом и теллуrom, имели высокие электрические характеристики. Гудвин с сотрудниками [35, с. 36] располагали подложку на дне лодочки с жидким раствором, а температура в жидкости увеличивалась снизу вверх. Источником GaAs были кристаллики, полученные при взаимодействии жидкого галлия с AsCl<sub>3</sub>. Необходимое распределение температуры осуществлялось с помощью полуцилиндрического нагревателя сопротивления, расположенного над кварцевой трубой с помещенной в ней лодочкой. При температуре  $\sim 800^\circ$  С в течение 3 ч были выращены эпитаксиальные слои GaAs толщиной до 400 мкм. В процессе охлаждения раствора на подложку кристаллизовался дополнительный слой толщиной около 30 мкм.

## Подпитка жидким раствором

В основе этого метода подпитки раствора в процессе кристаллизации лежит следующее обстоятельство. Проекция изотерм поверхности ликвидуса поля первичной кристаллизации GaAs на концентрационный треугольник Ga—As — примесь (см. гл. 3) описывается кривыми, выгнутыми от фигуративной точки GaAs. Поэтому при смешении двух жидких растворов, составы которых соответствуют изотерме ликвидуса, получается жидкая фаза, концентрация мышьяка в которой выше, чем равновесная величина последней при этой температуре, т. е. фигуративная точка, соответствующая составу новой жидкой фазы, оказывается в двухфазной области диаграммы состояния и в результате происходит кристаллизация GaAs. Если составы смешивающихся жидкостей лежат на изотерме в поле первичной кристаллизации твердого раствора GaAs с каким-либо соединением галлия или мышьяка, то в результате пересыщения, происходящего при смешении, кристаллизуется соответствующий твердый раствор. Этот метод, впервые предложенный Вудаллом [231], получил название «метод кристаллизации при изотермическом смешении растворов». Лучше всего использовать этот метод для получения тонких слоев. Если температура процесса строго стабилизирована, то толщина слоя, кристаллизующегося при смешивании двух растворов, зависит от их составов (т. е. от положения их фигуративных точек на изотерме ликвидуса) и объемов. На рис. 95 приведена схема аппарата [60], позволяющего выращивать слои по методу изотермического смешения растворов [60]:

1 — корпус; 2 — держатель подложки; 3 — прокладка с отверстием; 4 — блок; 5 — колодцы для расплава; 6 — механизм вращения подложки

При вращении графитового держателя 2 подложка может приходиться в контакт то с одним, то с другим жидким источником. Графитовая прокладка 3 с отверстием обеспечивает перенос от каждого источника малого объема расплава. С помощью такого аппарата Вудаллу удалось получить структуры со сверхрешеткой на основе системы  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ . Структура состояла из 20 слоев толщиной  $1000 \text{ \AA}$  каждый. Выращивание осуществили на подложку, перемещаемую между двумя источниками, содержащими по  $10 \text{ г Ga}$ ,  $2 \cdot 10^{-2} \text{ г Te}$  и насыщенными арсенидом галлия. Различие составов растворов заключалось в том, что первый источник содержал  $1 \cdot 10^{-2} \text{ г Al}$ , а второй —  $2 \cdot 10^{-2} \text{ г Al}$ . Температуру поддерживали равной  $815 \pm 0,05^\circ \text{C}$ , а количество расплава, переносимое на подложку между источниками, составляло  $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$ .

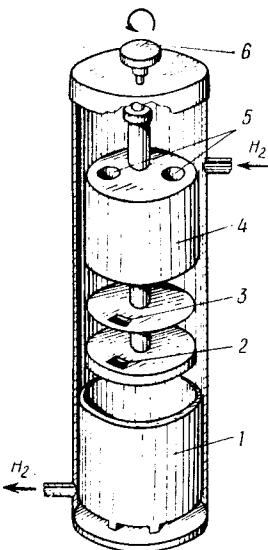


Рис. 95. Схема графитового аппарата, позволяющего выращивать слои по методу изотермического смешения растворов [60]:

1 — корпус; 2 — держатель подложки; 3 — прокладка с отверстием; 4 — блок; 5 — колодцы для расплава; 6 — механизм вращения подложки



## *Неизотермические условия на фронте кристаллизации*

Нелсон [232] предложил способ выращивания эпитаксиальных слоев полупроводников из жидкого раствора, заключающийся в том, что подложку при температуре  $T$  приводят в контакт с насыщенным расплавом, после чего температуру снижают. В результате в растворе создается пересыщение и на подложке происходит кристаллизация. Исключительная простота аппаратного оформления метода способствовала его широкому распространению в технологии полупроводниковых материалов и приборов.

При кристаллизации GaAs в неизотермических условиях снижение температуры раствора приводит к тому, что состав твердой фазы изменяется вдоль границы области гомогенности. Однако положение этой границы при температурах  $< 1000^\circ\text{C}$  слабо зависит от  $T$  (см. рис. 11). Поэтому можно допустить, что эпитаксиальные слои легированного GaAs, выращенные из раствора, имеют практически постоянную малую концентрацию точечных дефектов (см. гл. 1, п. 3).

При выращивании эпитаксиальных слоев GaAs, легированного какой либо примесью, область существования твердого раствора на основе GaAs расширяется и слои, кристаллизующиеся в неизотермических условиях, могут быть существенно неоднородны. Величина этой неоднородности в конкретных системах Ga—As — примесь связана с формой поверхности солидуса твердого раствора на основе GaAs (см. гл. 3).

Если подложка при температуре  $T_0$  находится в равновесии с раствором, содержание галлия в котором  $x_0$ , то при понижении температуры всей системы в процессе кристаллизации эпитаксиальной пленки слой жидкости, граничащий с подложкой, обедняется мышьяком (или обогащается галлием, поскольку  $x_{\text{Ga}} + x_{\text{As}} = 1$ ). Рассмотрим распределение равновесной концентрации компонентов в жидкости у фронта кристаллизации и скорость роста эпитаксиальной пленки при условии охлаждения системы с постоянной скоростью.

Уравнение одномерной диффузии в координатах, фиксированных на поверхности, растущей со скоростью  $f$ , обычно записывают в виде

$$D \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + f \frac{\partial x}{\partial z} = \frac{\partial x}{\partial t}. \quad (4-92)$$

[Обозначения см. в аналогичном уравнении (4-79)].

Поскольку мы рассматриваем одномерную диффузию компонента в направлении роста слоя, то уравнение справедливо только в условиях стабильности гладкого фронта кристаллизации (см. гл. 5, п. 5).

Толщина кристаллизующегося слоя намного меньше толщины слоя жидкого раствора. Это позволяет считать фронт кристаллизации неподвижным. Тогда уравнение (4-92) принимает вид

$$D \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = \frac{\partial x}{\partial t}. \quad (4-93)$$

При диффузионном переносе растворенного компонента справедливы следующие граничные условия:

$$\text{при } t = 0 \quad x = x_0 \text{ для всех значений } Z \quad (4-94)$$

$$\text{и при } Z = \infty \quad x = x_0 \text{ для всех значений } t, \quad (4-95)$$

т. е. раствор рассматривается полубесконечным по сравнению с толщиной выростного слоя и толщиной диффузионного слоя.

Третье граничное условие, описывающее изменение температуры подложки во времени

$$T_s = T_0 - \alpha t \quad (4-96)$$

представляет собой исходное допущение о снижении температуры от  $T_0$  с постоянной скоростью  $\alpha$  (град/с).

Равновесную температуру кристаллизации раствора  $T_e$  у фронта кристаллизации можно представить в виде

$$T_e = T_0 - m\Delta x_i, \quad (4-97)$$

где  $\Delta x_i$  — превышение равновесной при  $T_e$  величины концентрации галлия в растворе у границы раздела над  $x_0$ ;

$m$  — наклон линии ликвидуса.

Предполагая равновесие в системе, получаем

$$\Delta x_i = \alpha t / m. \quad (4-98)$$

Дифференциальное уравнение (4-93) было решено в [233] с учетом граничных условий (4-94), (4-95) и (4-98) в виде

$$x(Z, t) = x_0 + \frac{\alpha t}{m} 4i^2 \operatorname{erfc} \left( \frac{Z}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (4-99)$$

из которого следует

$$\left( \frac{\partial x}{\partial Z} \right)_{Z=0} = -\frac{2\alpha}{m} \sqrt{\frac{t}{\pi D}}; \quad (4-100)$$

и

$$\left( \frac{\partial T_e}{\partial Z} \right)_{l=0} = -m \left( \frac{\partial x}{\partial Z} \right)_{Z=0} = 2\alpha \sqrt{\frac{t}{\pi D}}. \quad (4-101)$$

Уравнение потока через элементарный слой жидкости  $\delta Z$  у границы раздела можно записать в виде [233, 234]

$$\left( \frac{dx}{dt} \right) \delta Z = -D \left( \frac{\partial x}{\partial Z} \right)_{Z=\delta Z} - fKx(0, t) + fx(\delta Z, T), \quad (4-102)$$

где  $K$  — коэффициент распределения.

При  $\delta Z \rightarrow 0$

$$D \left( \frac{\partial x}{\partial Z} \right)_{Z=0} = fx(0, t)(1 - K). \quad (4-103)$$

Поскольку  $\Delta x_i \ll x_0$  и  $K \ll 1$ , то скорость роста эпитаксиального слоя, кристаллизующегося в неизотермических условиях при охлаждении системы с постоянной скоростью, описывается уравнением

$$\dot{f} = \frac{2\alpha}{x_0 m} \sqrt{\frac{tD}{\pi}}. \quad (4-104)$$

Толщину слоя  $Q$ , осажденного за время кристаллизации  $t$ , можно найти следующим образом:

$$Q = \int_0^t \dot{f} dt = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{x_0 m} \sqrt{\left(\frac{D}{\pi}\right)} t^{3/2}. \quad (4-105)$$

В. В. Воронков и Б. Д. Лайнер [235], решая уравнение (4-93) при различных граничных условиях, определили в общем виде программу изменения режимов процесса выращивания (температуры подложки и концентрации компонентов на поверхности жидкой фазы), обеспечивающую заданное изменение скорости роста эпитаксиального слоя.

Широкое практическое применение эпитаксиального выращивания GaAs и твердых растворов на его основе путем снижения температуры жидкой фазы, находящейся в контакте с подложкой, привело к большому разнообразию способов осуществления этого процесса.

Как и при эпитаксиальной кристаллизации из газовой фазы все используемые установки можно разделить на два типа: закрытые системы и открытые системы.

Закрытая система представляет собой запаянную кварцевую ампулу [236—239], в которую помещена лодочка с исходными веществами в количествах, достаточных для образования насыщенного раствора при выбранной температуре  $T$ , и подложка. Насыщенный раствор приводят в контакт с подложкой при  $T$ , а затем температуру системы снижают по заданной программе на  $\Delta T$ . В результате на подложке кристаллизуется эпитаксиальный слой, толщина которого зависит при прочих равных условиях от интервала охлаждения  $T$ . После кристаллизации слоя требуемой толщины раствор от подложки удаляют, систему охлаждают и после извлечения подложки избыточный галлий на поверхности эпитаксиального слоя растворяют в горячей соляной кислоте.

Закрытую систему обычно используют для выращивания эпитаксиальных слоев GaAs или других соединений  $A^{III}B^V$ , сильно легированных примесями, имеющими высокую упругость пара. Системе присущ ряд недостатков, основной из которых — недостаточная стерильность процесса. При термостатировании кварцевой ампулы при высокой температуре происходит десорбция газов со стенок, что вызывает окисление подложки и препятствует ее надежному смачиванию расплавом. Загрязнение поверхности подложки возможно и при отпайке кварцевой ампулы. Кроме этого, работа с запаянной ампулой более трудоемка, герметизация ампулы затрудняет передачу внутрь ее механического движения и пр.

Поэтому в подавляющем большинстве случаев используют открытые системы. Принцип действия этих систем также заключается в насыщении раствора при  $T$ , приведении его в контакт с подложкой при этой температуре, последующем охлаждении системы на заданную величину  $\Delta T$  и затем в отделении раствора от подложки при  $(T - \Delta T)$ .

Конструкции аппаратов, используемых для жидкофазовой эпитаксии GaAs, отличаются простотой. Основное требование к установкам — прецизионность регулирования и стабилизация температуры. На рис. 96 приведена зависимость толщины слоя GaAs, кристаллизующегося при охлаждении на один градус из насыщенного раствора Ga—GaAs массой 1 г на 1 см<sup>2</sup>, от температуры. Очевидно, что для получения тонких слоев GaAs из жидкой фазы процесс выращивания следует проводить при более низких температурах, из растворов малого объема и при стабилизации температуры системы в пределах не более  $\pm 0,1^\circ \text{C}$ .

Процесс жидкофазовой эпитаксии постоянно совершенствуют, улучшая конструкцию используемой лодочки и программу управления температурным режимом.

По способу, которым удаляется раствор от подложки после процесса кристаллизации, все используемые в жидкофазовой эпитаксии аппараты можно разделить на два типа:

- а) аппараты со свободным сливом раствора;
- б) аппараты с принудительным удалением раствора.

#### *Аппараты со свободным сливом раствора*

Первая установка такого типа была предложена Нельсоном [232]. В один конец прямоугольной графитовой лодочки помещают подложку, а в другой конец — исходные материалы: GaAs и растворитель (галлий или олово). В процессе насыщения расплава в атмосфере проточного водорода печь должна быть наклонена так, чтобы подложка находилась в верхнем конце лодочки и не контактировала с расплавом. После насыщения раствора печь располагают горизонтально и жидкая фаза заливает подложку. Затем лодочку охлаждают до требуемой температуры и печь снова наклоняют (исходное положение) для слива оставшейся жидкой фазы с поверхности подложки.

Митсухата [240] расположил кварцевую лодочку по диаметру печи. Это позволило заливать расплав на подложку и удалять его, не наклоняя всю печь, а лишь слегка вращая лодочку с помощью параллельного оси печи стержня, выведенного наружу.

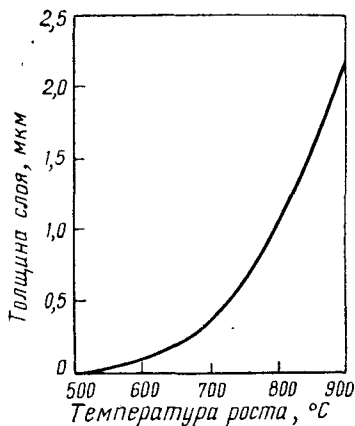


Рис. 96. Толщина слоя GaAs, кристаллизующегося из насыщенного раствора массой 1 г, на поверхность подложки 1 см<sup>2</sup> при охлаждении раствора на 1° C в зависимости от температуры

Донахо и Минден [241] для заливки и удаления раствора также использовали неподвижную печь, вокруг оси которой вращается лодочка. Цилиндрическая форма графитовой лодочки позволила вращать ее на любое число оборотов. Это расширило возможности применения различных перегородок и вкладышей, обеспечивающих управление температурным градиентом на фронте кристаллизации, а также объемом жидкой фазы, приводимой в контакт с подложкой. В установке Маруямы [242] графитовая цилиндрическая лодочка с закрепленной внутри подложкой перекачивается по направляющим при небольшом наклоне печи.

Однако все эти способы не позволяли полностью сливать расплав после процесса выращивания, что исключало возможность прецизионного управления толщиной выращенного слоя. В установках со свободным сливом раствора эту проблему легче решить, используя вертикальный реактор, в который помещают тигель с раствором. После насыщения раствора в тигель опускают подложку, охлаждают систему до требуемой температуры и подложку с выращенным эпитаксиальным слоем извлекают из жидкой фазы. При вертикальном расположении подложки с ее поверхности можно удалить практически весь жидкий раствор [45, с. 57]. Вудалл с сотрудниками [243] использовал метод «макания» для выращивания эпитаксиальных слоев твердого раствора  $Ga_{1-x}Al_xAs$ . В раствор одновременно опускали две подложки GaAs, прижатые к графитовому держателю. Расплав в кварцевом реакторе помещали в тигель из глинозема. Скорость охлаждения раствора после опускания в него подложек поддерживали равной  $\sim 0,5$  град/мин, поскольку это была максимальная скорость, при которой состав эпитаксиального слоя не зависел от условий охлаждения.

Рассмотрим подробнее вертикальную установку, предложенную Доусоном и Виланом [244]. Она имеет две особенности. Во первых, система автоматического управления позволяет поддерживать температуру на уровне  $\sim 800^\circ C$  с точностью  $\pm 0,01^\circ C$ . Во вторых, для получения насыщенного раствора используют независимый, расположенный над тиглем, вертикальный источник твердого GaAs, по которому жидкий галлий из специального контейнера медленно стекает в тигель. Таким образом, удавалось в тигле получить насыщенный раствор. После этого в тигель опускают вертикально расположенную подложку GaAs. При скорости охлаждения  $0,05—0,3$  град/мин скорость выращивания составляет  $0,6—3,6$  мкм/мин. Снижая температуру тигля на  $1—3$  град по сравнению с температурой насыщения, можно получить эпитаксиальные слои GaAs с заданной толщиной в пределах  $1—15$  мкм.

#### *Аппараты с принудительным удалением раствора*

Эти аппараты в последнее время применяют все шире в связи с тем, что для получения оптоэлектронных и других излучающих устройств необходимо выращивать многослойные эпитаксиальные структуры, толщина отдельных слоев в которых должна составлять несколько микрометров. В работе [245] описана графитовая лодочка,

позволяющая принудительно удалять раствор с подложки после процесса кристаллизации (см. рис. 97). В исходном положении (рис. 97, а) происходит насыщение раствора, при этом графитовый скребок (с кварцевым грузиком) из-за сил трения остается неподвижным. После насыщения раствора печь наклоняют и жидкость заливаает подложку, закрепленную в дно лодочки заподлицо. В этом положении печи (рис. 97, б) при снижении температуры лодочки происходит кристаллизация эпитаксиального слоя GaAs. По достижении

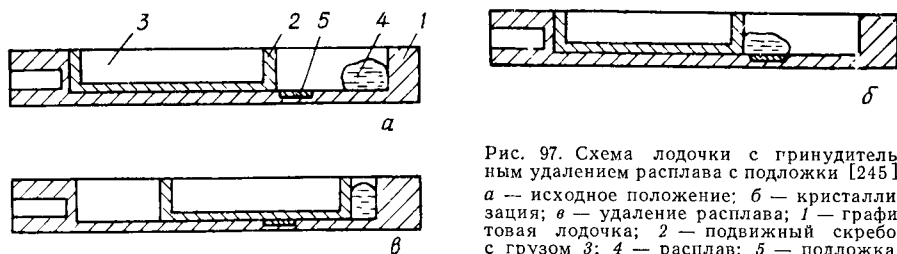
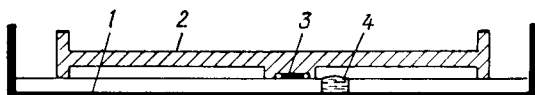


Рис. 97. Схема лодочки с принудительным удалением расплава с подложки [245]: а — исходное положение; б — кристаллизация; в — удаление расплава; 1 — графитовая лодочка; 2 — подвижный скребок с грузом 3; 4 — расплав; 5 — подложка

желаемой температуры печь снова наклоняют, при этом угол наклона так велик, что трение не может удержать скребок и он, двигаясь по лодочке, удаляет раствор с подложки. Другой вариант принудительного разделения подложки и раствора после процесса эпитаксиального выращивания основан на движении подложки по поверхности лодочки, имеющей колодец с жидким раствором [246] (рис. 98). Этот способ имеет некоторые преимущества, в период насыщения раствора поверхность подложки закрыта, в момент размещения под-

Рис. 98. Схема графитовой лодочки с подвижной подложкой [246]:

1 — лодочка; 2 — держатель подложки; 3 — подложка; 4 — расплав



ложки над насыщенным раствором с поверхности последнего удаляется окисная пленка. Особое значение это имеет при работе с системой Ga—Al—As. Лодочка, схема которой приведена на рис. 98, позволяла при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$  выращивать эпитаксиальные слои твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  толщиной 3—5 мкм [246].

Для получения многослойных тонких эпитаксиальных структур представляет интерес схема с подвижным графитовым блоком, имеющим несколько сквозных вертикальных колодцев для расплавов различного состава [49]. Подложка вмонтирована заподлицо в дно графитовой лодочки. При движении блока подложка последовательно является как бы дном колодцев. В результате на подложке кристаллизуются слои, состав которых обусловлен составом насыщенных жидких растворов в колодцах и температурой процесса выращивания. Такая схема позволила изготовлять инжекционный лазер с двойной гетероструктурой: подложка  $n = \text{GaAs}$  |  $p = \text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  (5 мкм) |  $p = \text{GaAs}$  (0,95 мкм) |  $p = \text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

(3,1 мкм). Лазер имеет низкое значение пороговой плотности тока (2300 А/см<sup>2</sup>) при комнатной температуре [49].

Аналогичный вариант, в котором блок с колодцами остается неподвижным, а перемещается подложка, был рассмотрен выше (см. рис. 95). Если из этой установки удалить прокладку 3, то подложка будет приходить в контакт то с одним, то с другим (или с большим числом) жидким источником различного состава, расположенным в камере 6.

Если процесс эпитаксиального выращивания осуществлять в кварцевой лодочке, то для удаления с подложки слоя жидкости можно использовать ампулу, конструкция которой предложена в [247, с. 3]. Насыщенный расплав заливают на подложку путем наклона

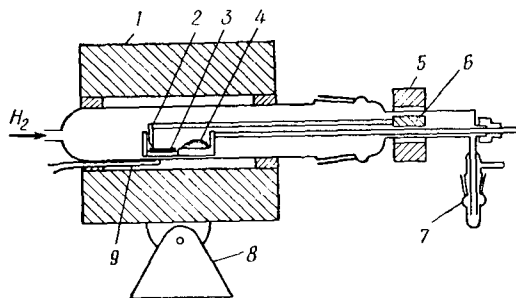


Рис. 99. Схема кварцевого аппарата с принудительным удалением раствора с подложки [247, с. 3]

1 — нагреватель; 2 — кварцевый скребок; 3 — подложка; 4 — расплав; 5 — магнит; 6 — железный сердечник в кварце; 7 — ловушка; 8 — станина; 9 — термомпара

печи, а удаляют с подложки после окончания кристаллизации с помощью «скребка», соединенного с запаянным в кварц кусочком железа (рис. 99). Скребок движется при перемещении магнита, расположенного вне реактора.

Программу снижения температуры раствора можно изменять с учетом различных конкретных систем, химического состава эпитаксиального слоя, его толщины и др. Однако в любом случае для получения резкого перехода между подложкой и эпитаксиальным слоем перед началом кристаллизации температуру системы повышают на несколько градусов. Это приводит к частичному подплавлению подложки и удалению слоя с возможным загрязнением и с нарушенной структурой. Скорость роста эпитаксиального слоя должна соответствовать условиям, исключающим концентрационное переохлаждение (см. гл. 5).

Представляют интерес сформулированные в [248] требования к воспроизводимому процессу эпитаксиального выращивания двойных лазерных гетероструктур с повышенной однородностью.

1. Прецизионность приготовления исходного расплава заданного состава и контроль (с точностью  $\pm 1^\circ \text{C}$ ) температуры контакта расплава с подложкой.

2. Малая скорость охлаждения ( $\leq 0,5$  град/мин) для поддержания условий в реакторе, близких к равновесным.

3. Постоянство режимов процесса: положение лодочки в реакторе, расход водорода, температурный профиль и пр.

4. Контроль (с точностью  $\pm 0,05^\circ \text{C}$ ) за скоростью снижения температуры, когда раствор находится в контакте с подложкой, для получения заданной толщины эпитаксиальных слоев.

5. Во избежание загрязнения системы предварительно в установке должен быть создан сверхвысокий вакуум.

Все рассмотренные выше способы создания пересыщения у фронта кристаллизации основаны на том, что твердая фаза и прилегающий к ней слой жидкой фазы постоянно находятся в условиях, близких к равновесным.

В заключение рассмотрим способ выращивания тонких эпитаксиальных слоев GaAs в резко неравновесных условиях, причем после установления равновесия рост слоя прекращается [249]. Способ основан на том, что подложку погружают в расплав, насыщенный при температуре, которая превышает температуру подложки. В результате область жидкой фазы, прилегающая к подложке, охлаждается, что приводит к пересыщению раствора и к кристаллизации эпитаксиального слоя. При этом подложка нагревается до температуры объема расплава, пересыщение в жидкой фазе исчезает и рост прекращается. Например, при опускании в раствор Ga—As, насыщенный при  $800^\circ \text{C}$ , подложки GaAs, температура которой  $750^\circ \text{C}$ , в первые 60 с кристаллизуется эпитаксиальный слой толщиной 4 мкм. В последующие 30 с из-за установления равновесия в системе толщина слоя уменьшается до 3 мкм и затем в течение нескольких минут остается постоянной. Используемый Дейчем [249] вертикальный реактор может быть применен и для обычной жидкофазовой эпитаксии в неизотермических условиях.

Очень тонкие слои ( $\sim 1$  мкм) могут быть выращены и в обычных условиях медленного снижения температуры. Однако при этом процесс кристаллизации необходимо осуществлять из расплава малого объема. Для уменьшения объема жидкой фазы можно использовать различные способы. Например, в работе [250] предложено располагать две подложки параллельно с малым зазором. Из-за капиллярного эффекта между подложками, край которых помещен в расплав, возникает тонкий жидкий слой. При охлаждении системы кристаллизация происходит на обе подложки одновременно. Располагая плоскопараллельно несколько подложек, можно одновременно выращивать много тонких эпитаксиальных слоев, толщина которых при прочих равных условиях определяется расстоянием между подложками. Локвуд и Эттенберг [251] предложили для получения тонких эпитаксиальных слоев в установке, аналогичной описанной выше [49], уменьшать объем жидкой фазы, помещая на верхнюю поверхность раствора при комнатной температуре монокристаллическую пластину — источник арсенида галлия, затем графитовую прокладку и груз. При этом раствор массой 1 г имел толщину 1 мм. Затем систему нагревали до рабочей температуры, раствор вследствие растворения источника насыщался мышьяком, и подложку приводили в контакт с раствором. Кристаллизация при охлаждении происходила на источнике и подложке. В результате удавалось воспроизводимо получать эпитаксиальные слои толщиной доли микрометра.



### 3. ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaAs ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

Мы уже отмечали, что одним из основных преимуществ эпитаксиальных способов выращивания GaAs при температурах, существенно меньших температуры конгруэнтного плавления, является возможность повышения чистоты материала. GaAs высокой степени чистоты широко применяют в ряде областей радиоэлектроники (например, в генераторах Ганна). Кроме этого, стерильность процессов эпитаксиальной кристаллизации обеспечивает возможность воспроизводимого легирования GaAs в интервале концентраций носителей тока  $10^{13}$ — $10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

Значительное различие величин подвижностей электронов и дырок в GaAs (см. Введение) приводит к тому, что образцы высокой степени чистоты должны иметь *n*-тип проводимости. Обычными критериями, используемыми для оценки степени чистоты кристаллов GaAs, служат величины удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$ , измеренные при температурах 300 и 77 К. При 300 К подвижность электронов лимитируется рассеянием на ионизованных примесных центрах только при концентрации последних  $\geq 5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, поскольку при меньших концентрациях процесс рассеяния определяется колебаниями кристаллической решетки. При температуре 77 К вклад фононов в механизм рассеяния уменьшается и величина подвижности носителей тока более надежно позволяет оценить чистоту кристалла.

С учетом комбинации различных механизмов рассеяния: на полярных оптических фононах, пьезоэлектрических акустических фононах и акустических фононах потенциала деформации, на однократно заряженных ионизованных и нейтральных примесных центрах с учетом времени релаксации Вольф с сотрудниками [247, с.3] рассчитали зависимость подвижности носителей тока от величины  $(N_D - N_A)$  для коэффициентов компенсации  $(N_A/N_D)$ , равных 0; 0,5 и 0,9 при 77 К. Результаты расчета приведены на рис. 100. В некомпенсированном GaAs подвижность электронов при 77 К составляет  $2,4 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/(В·с), что согласуется с величиной  $2,96 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/(В·с), рассчитанной Роде [253] при аналогичных допущениях. Расчеты, выполненные без учета рассеяния на пьезоэлектрических акустических фононах [254, 255], по-видимому, нельзя считать строгими при температуре 77 К.

На рис. 100 приведены также наиболее высокие значения подвижностей носителей тока, измеренные при 77 К, в зависимости от концентрации  $(N_D - N_A)$  в эпитаксиальных слоях, выращенных из газовой фазы в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> [35, с. 59; 44; 45; 247; 256] и из жидкого раствора Ga—As [35, с. 11; 247; 257; 258; 259]. Сопоставление экспериментальных данных с теоретически рассчитанными концентрационными зависимостями подвижности носителей тока показывают, что практически все эпитаксиальные слои GaAs независимо от способа их выращивания являются компенсированными. В этой

связи особый интерес имеют полученные в широком интервале концентраций данные [247, с. 3; 259], которые обнаруживают приближительное постоянство коэффициента компенсации  $N_A/N_D$ , равного 0,5 [247, с. 3] и 0,65 [259], т. е. с увеличением концентрации донорных центров в нелегированных эпитаксиальных слоях GaAs увеличивается и концентрация компенсирующих акцепторов. Однако в качестве общей тенденции можно отметить некоторое увеличение степени компенсации образцов при снижении величины  $(N_D - N_A)$ . Экспериментально измеренная температурная зависимость величины

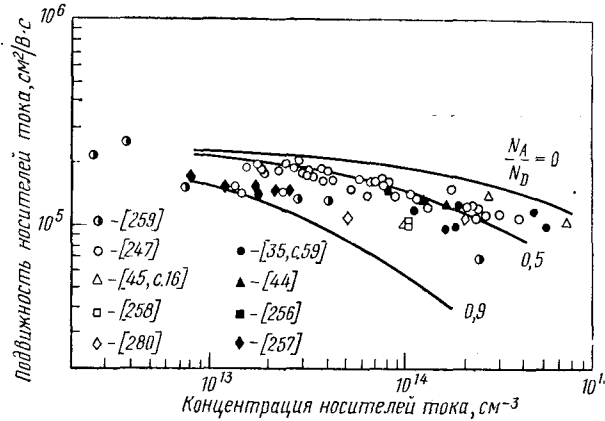


Рис. 100. Подвижность носителей тока в арсениде галлия при 77 К в зависимости от концентрации носителей тока. Кривые соответствуют рассчитанным величинам для различных коэффициентов компенсации [247, с. 3]

подвижности носителей тока в чистых кристаллах GaAs обычно имеет максимум при температуре 50 К. Это согласуется с расчетами [252], показывающими, что при этой температуре в некомпенсированном нелегированном GaAs подвижность достигает максимального значения  $300\,000\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Вольф с сотрудниками [219, 220] показали, что использовать высокое значение подвижности носителей тока при  $300^\circ\text{ К}$  в качестве единственного критерия чистоты GaAs нельзя, так как эта величина может быть связана с неоднородностью полупроводника. При температурах ниже 10 К подвижность носителей тока в более «грязном» образце ( $N_D = 1,9 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$  и  $N_A = 2,6 \times 10^{13}\text{ см}^{-3}$ ) выше, чем в более «чистом» ( $N_D = 4,6 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$  и  $N_A = 3,0 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$ ). Это связано с тем, что при низких температурах не все мелкие доноры ионизованы, поэтому в «грязном», но менее компенсированном образце ( $N_A/N_D = 0,14$ ), концентрация ионизованных примесных центров становится меньше, чем в «чистом» образце.

Температурные и концентрационные зависимости электрических свойств эпитаксиальных слоев GaAs хорошо согласуются с расчетами, выполненными в предположении, что, кроме однократно заряженных доноров  $N_D$  и компенсирующих акцепторов  $N_A$ , кристал-

Таблица 8

РЕЗУЛЬТАТЫ МАСС-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ

Номер пп.	$N_D, \text{см}^{-3}$	Донорные примеси, $\text{см}^{-3}$					$N_A, \text{см}^{-3}$
		O	Si	Sn	Te	Pb	
1	$1,8 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{17}$	—	$4 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{16}$	$8,0 \cdot 10^{14}$
2	$2,5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{17}$	—	—	—	—	$1,6 \cdot 10^{14}$
3	$1,0 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{15}$	—	$1 \cdot 10^{16}$	—	$9,0 \cdot 10^{13}$
4	$6,6 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{17}$	—	—	$2 \cdot 10^{16}$	—	$4,8 \cdot 10^{13}$
5	$4,6 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{17}$	—	—	$9 \cdot 10^{15}$	—	$3,0 \cdot 10^{13}$

лическая решетка не содержит каких-то других дефектов [247, с. 3; 260]. Поэтому неожиданными были результаты [43] масс-спектрального анализа нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных из газовой фазы в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> (табл. 8). Оказалось, что во всех образцах концентрации обнаруженных примесей на несколько порядков превышают концентрации донорных и акцепторных центров, рассчитанных из измерения электрических свойств. Объяснить причину такого несоответствия трудно. По-видимому, она связана с формой нахождения примесей в GaAs. Аналогичные результаты были получены при исследовании с помощью различных аналитических методов полупроводникового кремния высокой чистоты, в котором были обнаружены большие содержания кислорода, углерода и алюминия [261]. Последние, вероятно, образуют химические соединения и не участвуют в процессах генерации носителей заряда в кристалле.

Укажем основные требования, соблюдение которых необходимо при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs высокой чистоты.

#### *Выращивание чистых эпитаксиальных слоев GaAs из газовой фазы*

Рассмотрим на примере наиболее широко используемой системы Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> основные технологические факторы, важные при эпитаксиальной кристаллизации GaAs высокой степени чистоты из газовой фазы, предполагая в первом приближении, что критерием чистоты являются величины концентрации носителей тока и их подвижности.

#### *Чистота исходных материалов*

Ряд авторов считает, что чистота эпитаксиального слоя контролируется чистотой исходных Ga и AsCl<sub>3</sub> [35, с. 59; 39; 44; 97; 158]. В последнее время промышленность освоила выпуск Ga и AsCl<sub>3</sub> такой высокой степени чистоты, что без дополнительной их очистки удается получать эпитаксиальные слои с рекордными значениями подвижности носителей тока [247, с. 3].

СЛОЕВ АAs

Акцепторные примеси, $\text{см}^{-3}$					Предел чувствительности масс-спектрального метода $\text{см}^{-3}$	Подвижность носителей тока, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при температуре, К	
C	Fe	Cu	Zn	Cd		300	77
$3 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{15}$	7700	53 000
$8 \cdot 10^{17}$	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{15}$	8100	120 000
$8 \cdot 10^{17}$	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{15}$	7500	155 000
$1 \cdot 10^{18}$	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{15}$	8000	185 000
$5 \cdot 10^{17}$	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{15}$	8200	200 000

#### *Натекания кислорода в систему*

Для получения воспроизводимых свойств эпитаксиальных слоев необходимо полностью исключить возможность попадания в атмосферу реактора следов кислорода [39, 44]. При добавлении в систему паров воды при  $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$  мм рт. ст. эпитаксиальные слои имеют  $p$ -тип проводимости с концентрацией дырок  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При дальнейшем увеличении  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  удельное сопротивление слоев возрастало и при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20$  мм рт. ст. достигало  $10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  [262].

Здесь следует упомянуть о термодинамическом расчете Вейнера [213], который показал, что в результате взаимодействия абсолютно чистого водорода с кварцем при  $800^\circ \text{C}$  образуется вода, парциальное давление пара которой составляет  $\sim 10^{-8}$  ат. Взаимодействие HCl с SiO<sub>2</sub> при этой температуре приводит к давлению пара воды в газовом потоке  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  ат. Таким образом, осуществление газофазовую эпитаксию GaAs в кварцевой аппаратуре в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>, нельзя полностью исключить присутствия паров воды в газовой фазе.

#### *Ориентация подложки*

Выше мы рассмотрели зависимость чистоты эпитаксиальных пленок GaAs, выращенных в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>, от кристаллографической ориентации подложки (табл. 6 и 7). Для выращивания чистых эпитаксиальных слоев GaAs обычно используют подложки, поверхность которых ориентирована с отклонением 2—5 град от (100).

#### *Тип и концентрация легирующих примесей в подложке*

Легирующие примеси подложки могут в общем случае переходить в растущую эпитаксиальную пленку двумя способами: во-первых, это может быть диффузия из подложки в эпитаксиальный слой, и, во-вторых, переход примесей из подложки путем испарения

в газовую фазу с последующим попаданием в растущий слой. Последний эффект получил название «автолегирование» [263]. В результате влияния обоих эффектов загрязняется главным образом область, граничащая с подложкой. Диффузионные потоки из подложки не могут загрязнять объем эпитаксиальной пленки, так как их скорость на несколько порядков ниже скорости роста слоя. Влияние автолегирования в процессе выращивания уменьшается, потому что осаждающийся эпитаксиальный слой постепенно герметизирует подложку и препятствует дальнейшему взаимодействию газовой фазы с примесями подложки. Большую роль эффект автолегирования играет при использовании закрытых систем [119]. Однако при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs из газовой фазы в открытых системах на легированную подложку также обнаружено существенное увеличение концентрации свободных электронов в слое вблизи границы раздела с подложкой [45, с. 3; 10; 264; 265]. В большинстве случаев такое загрязнение слоев происходит при легировании подложки примесями VI группы Периодической системы: серой, селеном и теллуrom. Подробные исследования Хасегавы и Саито [197] показали, что толщина области с повышенной концентрацией носителей тока в нелегированных эпитаксиальных пленках GaAs, выращенных на подложках, легированных теллуrom или серой до  $n \approx (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , может достигать 4 мкм. Л. Н. Александров с сотрудниками [65, с. 29—35] обнаружил увеличение концентрации носителей тока на три порядка в области толщиной около 1 мкм в нелегированных слоях GaAs, выращенных на подложку, содержащую теллуr до концентрации  $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В то же время расчет примесного профиля в эпитаксиальном слое GaAs, выполненный с помощью уравнений, предложенных Райсом [266], показывает, что при диффузионном загрязнении слоя концентрация теллура в нем должна уменьшаться на пять порядков в области толщиной  $< 0,5$  мкм. Все это указывает на существенный эффект автолегирования примесями VI группы.

Примеси IV группы — кремний и олово, также являющиеся донорами в объемных монокристаллах GaAs, не участвуют в процессе автолегирования [197], поскольку у них меньше, чем у примесей VI группы, коэффициенты распределения между газовой и твердой фазами GaAs. Поэтому при необходимости получать нелегированные чистые слои GaAs на подложку с высокой концентрацией носителей тока следует выбирать подложки, легированные элементами IV группы.

Пользуясь тем, что условия нестационарного периода роста (см. п. 1) и эффект автолегирования противоположно влияют на концентрацию носителей тока в граничном слое, Мизуно с сотрудниками [267] предложил вести эпитаксиальное выращивание в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> на подложки, легированные двумя примесями: кремнием и теллуrom. При этом примесь кремния обеспечивает концентрацию носителей тока в подложке ( $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), а примесь теллура ( $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) приводит к более однородному профилю концентрации в нелегированных слоях GaAs.

## Состав газовой фазы

Шо [45, с. 10] при исследовании свойств автоэпитаксиальных нелегированных слоев GaAs, выращенных в открытой системе Ga—HCl—As—H<sub>2</sub>, обнаружил, что концентрация носителей тока изменяется в них в зависимости от величины отношения концентраций [Ga]/[As] в газовой фазе (рис. 101). Кэрнс и Фэрман [268] показали, что электрические свойства пленок, выращенных в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>, зависят от концентрации AsCl<sub>3</sub> в газовом потоке. Таким образом, возникла возможность изменять концентрацию носителей тока в слоях, не добавляя легирующую примесь. Это стимулировало интенсивные исследования обнаруженного эффекта [247,

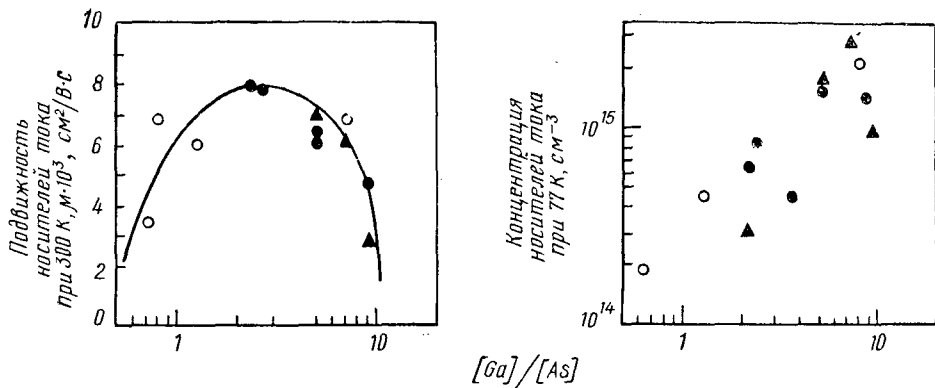


Рис. 101. Концентрация носителей тока и их подвижность при 77 К в автоэпитаксиальных слоях GaAs в зависимости от отношения концентрации Ga/As в зоне осаждения [45, с. 10]

с. 172, 208; 269—272]. Все авторы подтвердили результаты первого сообщения [268] об уменьшении концентрации свободных электронов при увеличении содержания AsCl<sub>3</sub> в водороде, однако количественные данные в разных работах различаются. Причина последнего обстоятельства, по-видимому, в сложной зависимости величины отношения концентраций [Ga]/[As] от условий эксперимента: температуры барботера, содержащего жидкий AsCl<sub>3</sub>, скорости потока водорода через барботер, температуры подложки и температуры источника. Неппетт [270] обнаружил, что количество мышьяка, покидающего барботер в единицу времени, существенно зависит от скорости потока водорода, проходящего через барботер. Например, изменение температуры барботера от 0 до 30°С приводит к увеличению количества испаряющегося мышьяка от ~0,2 до ~1 и от ~1 до ~6 условных единиц при скоростях потока водорода 50 и 250 см<sup>3</sup>/мин соответственно.

С увеличением содержания AsCl<sub>3</sub> в потоке водорода, поступающего в реактор, концентрация носителей тока в нелегированных эпитаксиальных слоях уменьшается. Однако этот эффект имеет определенные границы<sup>1</sup>. Верхний предел концентрации носителей тока

<sup>1</sup> Для получения эпитаксиальных слоев GaAs с концентрацией свободных электронов 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> и выше обычно используют легирующую добавку (олово), помещаемую в источник.

равен приблизительно  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и связан с тем, что при дальнейшем уменьшении содержания  $\text{AsCl}_3$  в потоке водорода его количество становится недостаточным для насыщения источника и, следовательно, для обеспечения установившихся условий роста. Нижний предел концентрации свободных электронов составляет примерно  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и обусловлен сильной компенсацией слоев, что приводит к появлению внутренних  $p$ — $n$ -переходов. Увеличение температуры источника (при постоянной температуре подложки) приводит к смещению кривой, описывающей зависимость  $n$  от  $[\text{AsCl}_3]$ , в область более высоких значений содержания  $\text{AsCl}_3$  в  $\text{H}_2$ , однако предельные значения  $n$  остаются неизменными [270]. Ди Лоренцо [273] обнаружил зависимость этого эффекта от ориентации подложки. При прочих равных условиях концентрация носителей тока в слоях, выращенных на поверхности  $\{311\} B$  и  $\{211\} B$ , меньше изменялась при увеличении мольной доли  $\text{AsCl}_3$  в газовом потоке, чем в слоях, выращенных на подложки  $\{100\}$ ,  $\{211\} A$  и  $\{311\} A$ . Это может быть связано с различной природой генерируемых центров. Регулируя температуру барботера с  $\text{AsCl}_3$ , Бэрри [247, с. 172] управлял концентрационным профилем нелегированного эпитаксиального слоя  $\text{GaAs}$ . Увеличение температуры от  $12$  до  $17^\circ \text{C}$  приводило к уменьшению концентрации электронов от  $1,5 \cdot 10^{15}$  до  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Участки эпитаксиального слоя, выращенные при постоянной температуре барботера, имели постоянную величину концентрации носителей тока. Все полученные результаты согласуются с выводами [45, с. 10] (см. рис. 101) об увеличении  $n$  при повышении  $[\text{Ga}]/[\text{As}]$ . При этом следует иметь в виду, что величина отношения  $[\text{Ga}]/[\text{As}]$  в условиях насыщения источника должна увеличиваться, если:

а) уменьшается скорость газового потока и концентрация  $\text{AsCl}_3$  в нем, поскольку это приводит к увеличению доли  $\text{HCl}$  в газовой сфере, взаимодействующей с галлием (см. рис. 85);

б) увеличивается температура источника (при постоянной температуре подложки);

в) уменьшается температура подложки (при постоянной температуре источника).

Два последних условия следуют из термодинамических оценок [161], приведенных на рис. 82. Характер номограммы указывает на то, что даже небольшие изменения температуры источника или подложки должны приводить к резким изменениям значения  $[\text{Ga}]/[\text{As}]$ . Это может существенно отразиться на величине  $n$ . Действительно, повышение температуры источника на  $30^\circ \text{C}$  при прочих равных условиях приводит к увеличению концентрации носителей тока на три порядка [270].

Природа зависимости величины  $n$  в нелегированных эпитаксиальных слоях  $\text{GaAs}$  от величины отношения  $[\text{Ga}]/[\text{As}]$  не вполне понятна. Возможно, что вакансии мышьяка в кристаллах, выращенных при больших значениях  $[\text{Ga}]/[\text{As}]$ , взаимодействуют с остаточными примесями с образованием комплексов  $[\text{V}_{\text{As}} - \text{примесь}]^+$ , обладающих донорным действием. Можно предположить и перераспределение остаточной примеси кремния между галлиевой и мышьяковой

подрешетками в эпитаксиальном слое в зависимости от величины  $[Ga]/[As]$ . В работе [272] экспериментально показано, что увеличение мольной доли  $AsCl_3$  в исходном газовом потоке приводит к уменьшению концентрации кремния в растущем слое. В [274] обнаруженное изменение степени компенсации эпитаксиального слоя в зависимости от температуры подложки также объясняется изменением соотношения атомов остаточного кремния на узлах галлия и мышьяка.

Ди Лоренцо [273] показал, что увеличение мольной доли  $AsCl_3$  в газовом потоке от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  приводит к уменьшению общей концентрации ионизованных центров в эпитаксиальном слое от  $3 \cdot 10^{16}$  до  $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Это, по-видимому, противоречит идее о перераспределении атомов кремния в решетке GaAs и указывает на генерацию каких-то новых центров рассеяния электронов, которыми также могут быть примесные атомы кремния. В работе [247, с. 172] влияние величины  $[Ga]/[As]$  на свойства слоя связывают с предположением (высказанном в [275, 276]) о донорном действии вакансий мышьяка и акцепторном — вакансий галлия.

### *Температура подложки*

Уменьшение температуры подложки от 750 до 710° С при прочих равных условиях приводит к снижению концентрации свободных электронов и суммарной концентрации ионизованных центров в эпитаксиальных слоях, выращенных в системе Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>, приблизительно на порядок [273]. Энергия активации процесса генерации носителей тока, рассчитанная из наклона прямой, описывающей зависимость  $\ln n = f(1/T)$ , составляет 5,5 эВ.

### *Выращивание чистых эпитаксиальных слоев GaAs из жидкой фазы*

Для получения GaAs высокой степени чистоты методом жидкофазовой эпитаксии процесс кристаллизации осуществляют обычно в открытой системе в неизотермических условиях. При этом необходимо учитывать ряд технологических факторов, определяющих свойства эпитаксиальных слоев.

### *Ориентация подложки*

В гл. 4, 5 мы подробно рассматриваем анизотропию процессов, происходящих на фронте кристаллизации. Очевидно, этот эффект должен проявляться и при жидкофазовой эпитаксии. Харрис<sup>1</sup> указывает, что более чистые слои при прочих равных условиях получают на поверхностях подложек, ориентированных по кристаллографическим плоскостям с большими индексами.

<sup>1</sup> Harris J. S. Частное сообщение. Цитируется по [247, с. 3].

### Чистота аппаратуры

Жидкофазовую эпитаксию GaAs проводят в кварцевых [35, с. 28; 257; 258] или графитовых [35, с. 11; 277—279] лодочках. Мики и Отсура [259] использовали лодочку из стеклоуглерода.

Хиккс и Грин [247, с. 92] провели термодинамическую оценку уровня возможного загрязнения GaAs кремнием в процессе жидкофазовой эпитаксии в кварцевом контейнере и показали, что концентрации кремния в жидкой фазе [Si] и паров воды [H<sub>2</sub>O] связаны уравнением

$$\lg \{[Si][H_2O]^2\} = -\frac{24,7 \cdot 10^3}{T} + 5,09. \quad (4-106)$$

Результаты экспериментального исследования концентрации кремния в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных в атмосфере H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O при добавлении навески кремния в источник жидкого галлия, находились в качественном соответствии с термодинамическим расчетом. Таким образом, при использовании кварцевых контейнеров возможно загрязнение эпитаксиальных слоев кремнием или кислородом.

Графитовые лодочки перед использованием отжигают в вакууме при температурах 1200—1400° С. Вилмс и Гэррет [278] нагревали новые графитовые контейнеры до температур более 2000° С в потоке галоидов, а затем в процессе эксплуатации изделия проводили периодическую термообработку при 950° С в потоке водорода.

### Чистота исходных материалов

Этот фактор — один из основных при получении чистых эпитаксиальных слоев GaAs. Обычно в качестве исходных материалов используют галлий, степень чистоты которого 99,99999% [259, 278, 279], и моно- или поликристаллы GaAs, выращенные по методу Бриджмена и имеющие концентрацию свободных электронов  $\sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Раствор арсенида галлия после насыщения выдерживают длительное время в реакторе перед началом процесса выращивания. Например, Мики и Отсура [259] насыщали раствор при температуре 800° С, а затем выдерживали 24 ч при 900° С. Такая термообработка позволяла снизить концентрацию носителей тока в эпитаксиальных слоях. В слое, выращенном непосредственно после насыщения при температуре 760° С, концентрации донорных и акцепторных центров составляли  $2 \cdot 10^{17}$  и  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> соответственно [278]. После термообработки этого раствора при 800° С в течение 0,5 ч в выращенном из него слое величины  $N_D$  и  $N_A$  уменьшились до  $4 \cdot 10^{15}$  и  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> соответственно. Для получения аналогичного эффекта выдержку раствора при 700° С следует проводить в течение 16 ч. По-видимому, термообработка жидкого раствора ведет к удалению из него летучих примесей. С целью еще большего повышения уровня чистоты предложили [278] проводить экстракцию примесей из источника GaAs жидким галлием при температуре 450° С в течение 96 ч. Затем этот источник растворяли в новой порции галлия и после термообработки



насыщенного раствора при  $700^\circ\text{C}$  в течение 16 ч выращивали эпитаксиальный слой, содержащий  $N_D$  и  $N_A$  в концентрациях  $10^{14}$  и  $8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  соответственно.

### Содержание $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{O}_2$ в водороде

Присутствие следов этих газов в водороде может приводить к увеличению концентрации донорных и акцепторных центров до  $10^{15}$ — $10^{16} \text{ см}^{-3}$  [278]. Концентрация свободных электронов в эпитаксиальных слоях линейно зависит от количества  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , добавленного в жидкий раствор [35, с. 11]. К такому же эффекту приводит и добавление паров  $\text{H}_2\text{O}$  в атмосферу реактора. Поэтому водород, поступающий в систему, должен быть тщательно очищен. Обычно очистку водорода проводят путем диффузии через нагретую палладиевую мембрану.

### Температура процесса выращивания

В условиях высокой стерильности процесса жидкофазовой эпитаксии, когда  $N_A \approx N_D \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , концентрация носителей тока в слоях зависит от температуры кристаллизации. При увеличении температуры подложки от  $700$  до  $800^\circ\text{C}$  концентрация акцепторных центров в эпитаксиальных слоях повышалась от  $2 \cdot 10^{14}$  до  $1,4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [278]. В координатах  $\lg N_A = f(1/T)$  эта зависимость описывалась прямой линией с наклоном, равным  $1,52 \text{ эВ}$ . Образующиеся акцепторные центры, возможно, связаны с точечными дефектами структуры слоя.

Таким образом, для получения высококачественных эпитаксиальных слоев процесс выращивания следует проводить при низких температурах. Однако нижний предел температуры жидкофазовой эпитаксии, который связан с условиями зародышеобразования и с величиной скорости роста, составляет  $\sim 650^\circ\text{C}$ .

Следует отметить, что в присутствии следов паров  $\text{H}_2\text{O}$  в водороде температуру процесса выращивания следует увеличить, так как при этом уменьшается загрязнение растущего эпитаксиального слоя.

### Список литературы

1. Вигдорович В. Н., Нашельский А. Я. — «Успехи химии», 1964, т. 33, с. 1085—1112 с ил.
2. Маслов В. Н., Картушина А. А. Кристаллизация полупроводников из растворов в расплавленных металлах. М., Цветметинформация, 1965. 24 с. с ил.
3. Маслов В. Н. — В кн.: Металлургия цветных и редких металлов. Серия «Итоги науки и техники». М., ВИНТИ АН СССР, 1971, с. 75—119 с ил.
4. Арсенид галлия. Томск, изд. ТГУ, 1968, 502 с. с ил.
5. Антелл Дж. Р. — В кн.: Полупроводниковые соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Под ред. Р. Виллардсона и Х. Гёринга. М., «Металлургия», 1967, с. 410—418 с ил.
6. Лишина А. В., Маслов В. Н., Сахаров Б. А. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 4, с. 609—612 с ил.
7. Dersin H. J., Sirtl E. — «Z. Metallkunde», 1964, Bd 55, S. 536.
8. В кн.: Процессы синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводниковых материалов. Новосибирск, «Наука», 1971.

9. Casey H. C. (Jr.), Thrumbo F. A. — «Mater. Sci. Engineering», 1970, v. 6, p. 69.
10. Foster L. M., Plaskett T. S., Seardefield J. E. — «IBM, J. Res. Develop.», 1966, v. 10, p. 114.
11. Saul R. N., Armstrong J., Hackett W. H. (Jr.) — «Appl. Phys., Letters», 1969, v. 15, p. 229, Hackett W. H. (Jr.), Saul R. H., Dixon R. W. et al. — «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, p. 2857.
12. Royer L. — «Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr.», 1928, v. 51, p. 7.
13. Pashley D. W. — «Advances in Phys.», 1965, v. 14, p. 327.
14. Палатник Л. С., Папиоров И. И. Ориентированная кристаллизация. М., «Металлургия», 1964. 392 с. с ил.
15. Чистяков Ю. Д. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 8. М., «Наука», 1968, с. 258—271 с ил.
16. Чистяков Ю. Д., Лайнер Б. Д. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 4. М., «Наука», 1964, с. 209—224 с ил.
17. Mugge O. — «Miner. B.», 1903, v. 16, p. 335.
18. Amick J. A. — «RCA Rev.», 1963, v. 24, p. 555; Kennedy J. K., Porter W. D. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 13/14, p. 315.
19. Gabor T. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, p. 817, № 7, p. 825.
20. Müller E. K. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 2, p. 580.
21. Holloway H. H., Wollman K., Joseph A. S. — «Phil. Mag.», 1965, v. 11, p. 263.
22. Manasevit H. M., Sympton W. I. — «J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, № 12, p. 1725.
23. Арсенид галлия. Томск, изд. ТГУ, 1969, 230 с. с ил.
24. Davis M. E., Zeidenbergs G., Anderson R. L. — «Phys. Stat. Sol.», 1969, v. 34, p. 385.
25. Ван дер Мерве Дж. X. — В кн.: Монокристаллические пленки. Пер. с англ. М., «Мир», 1966, с. 172—198 с ил.
26. Meieran E. S. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, p. 292.
27. Cooper A. S. — «Acta Cryst.», 1961, v. 15, p. 578.
28. Queisser H. I. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 17, p. 169.
29. Abrahams M. S., Weisberg L. R., Tietjen J. J. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 9, p. 3754.
30. Stringfellow G. B., Greene P. E. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 2, p. 502.
31. Saul R. H. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, p. 3273.
32. Etnenberg M., Paff R. J. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, p. 3926.
33. Alferov Z. I. — «J. Luminescence», 1970, v. 1—2, p. 869.
34. Light T. B., Berkenblit M., Reisman A. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 3, p. 77C, ab. 113, Feder F., Light T. B. — «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, № 7, p. 3114. Kishino S., Iida S. — «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, № 8, p. 1113. Brown A. S., Springthorpe A. J. — «Phys. Stat. Sol. (a)», 1971, v. 7, p. 495.
35. Gallium Arsenide, Proc. Second. Int. Symp. L. Inst. Phys. and Phys. Soc., 1969.
36. Tuch B. — «Phys. Chem. Sol.», 1969, v. 30, № 2, p. 285; Rozgonyi G. A., Saul R. H. — «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, p. 1186.
37. Aleksandrov L. N. (Александров Л. Н.). — «Phys. Stat. Sol.» (a), 1972, v. 11, p. 9.
38. Stewart C. E. E. — «Solid State Electron.», 1967, v. 10, p. 1199. Бакин Н. Н., Дедков В. Д., Пороховниченко Л. П. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972. т. VIII, вып. 8, с. 1364—1367. с ил.
39. Wolfe C. M., Foyt A. G., Lindley W. T. — «Electrochem. Technol.», 1967, v. 6, p. 208.
40. Bobb L. C., Holloway H., Maxwell K. H., et al. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, p. 4687.
41. Larssen P. A. — «Acta Cryst.», 1966, v. 20, p. 599.
42. Rai-Choudhury P. — «J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, № 12, p. 1745.
43. Wolfe C. M., Stillman G. E., Owens E. B. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 129.

44. Maruyama M., Kikuchi S., Mizuno O. — «J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, № 3, p. 413.
45. Gallium Arsenide. Proc. Int. Symp., L., Inst. Phys. and Phys. Soc., 1967.
46. Tietjen J. J., Weisberg L. R. — «Electronics», 1967, v. 40, № 23, p. 13.
47. Nhesse C. J., Gannon J. J., Dean R. H. et al. — «Solid State Electron.», 1972, v. 15, p. 81; Ladany I., Wand C. C. — «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, p. 236.
48. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Портной Е. Л. — ФТП, 1969, т. 3, вып. 8, 1328—1333 с. ил. Алферов Ж. И., Корольков В. И., Никитин В. Т. и др. — ФТП, 1972, т. 6, вып. 7, с. 1300—1305 с. ил.
49. Panish M. B., Hayashi I., Sumski S. — «Appl. Phys. Letters», 1970, v. 16, p. 326. Pinkas E., Miller B. I., Hayashi I. e. a. — «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, p. 2826.
50. Nuese C. J., Tietjen J. J., Gannon I. I. e. a. — «Trans. Met. AIME», 1968, v. 242, p. 400.
51. Glicksman R. — «Solid State Technology», 1970, v. 13, p. 29, 39.
52. Behruidt K. H. — «Solid State Electron.», 1971, v. 41, p. 191.
53. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Гарбузов Д. З. и др. — ФТП, 1970, т. 4, вып. 10, с. 1826—1831 с. ил.; Miller B. I. — Pinkas E., Hayashi I. et al. — «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, p. 2817.
54. Hayashi I., Panish M. B., Foy P. W. et al. — «Appl. Phys. Letters», 1970, v. 17, p. 109.
55. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Портной Е. Л. и др. — ФТП, 1969, т. 3, вып. 8, с. 1524—1529, с. ил. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Зимогорова Н. С. и др. — ФТП, 1969, т. 3, вып. 4, с. 541—545 с. ил.
56. Царенков Б. В., Акперов Я. Г., Верещак Н. И. и др. — ФТП, 1972, т. 6, вып. 5, с. 921—925 с. ил.
57. Kontrimas B., Blakeslee A. E. — «Electrochem. Technol.», 1968, v. 6, p. 78.
58. Esaki L., Tsu R. — «IBM J. Res. Develop.», 1970, v. 14, p. 61.
59. Blakeslee A. E., Aliotta C. F. — «IBM J. Res. Develop.», 1970, v. 14, p. 686.
60. Woodall I. M. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 12, p. 32.
61. Mehal E. W. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1966, v. 236, p. 263.
62. Tansch F. W., Lapierre A. G. — «I. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, № 6, p. 706. Iida Shi, Ito K. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 13/14, p. 336.
63. Shaw D. W. — «J. Electrochem. Soc.», 1968, v. 115, p. 777.
64. Von Münch W., Stätz H., Blakeslee A. E. — «Solid State Electron.», 1966, v. 9, p. 826.
65. Арсенид галлия. Томск, изд. ТГУ, 1970, 291 с. с. ил.
66. «Microelectronics», 1970, v. 3, p. 44.
67. Peters J. R., Stewart C. E. E. — «Radio Electr. Engineer», 1970, v. 39, p. 275.
68. «Jap. Chemical Week», 1971, v. 12, N 608, XII, p. 3—7.
69. Osamu N. — «Jap. Electron. Eng.», 1970, N 41, p. 28.
70. Burmeister R. A. (Jr.), Pighini G. P., Greene P. E. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1969, v. 245, p. 587.
71. Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. Пер. с англ. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963, 673 с. с. ил.
72. The Use of Thin Films in Physical Investigations. N. Y., Academic Press, 1966.
73. Richards J. L., Hart P. B., Gallone L. M. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, p. 3418.
74. Müller E. K., Richards J. L. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 4, p. 1233.
75. Farukhi M., Charlson E. J. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 13, p. 5361.
76. O'Neal J. E., Leonard F. W. — «J. Crystal Growth», 1968, v. 2, p. 80.
77. Thun R., Ramsey J. B. American Vacuum Soc. (Trans. 6th National Vac. Symp.) N. Y., Pergamon Press, 1969, p. 192.
78. Unvala B. A., Booker G. R. — «Phil. Mag.», 1964, v. 9, p. 691.

79. Jain V. K., Sharma S. K. — «Solid State Electron.», 1970, v. 13, p. 1145.
80. Knoll P., Zuleeg R. — J. Appl. Phys., 1968, v. 37, p. 5006.
81. Davey J. E., Pankey T. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 7, p. 2203.
82. Pankey T., Davey J. E. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 4, p. 1507.
83. Howson R. P. — «J. Phys.», 1964, v. 25, p. 212.
84. Nicol W. S. — «Rev. Sci Instruments», 1968, v. 39, p. 1221.
85. Cho A. Y. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 7, p. 2780.
86. Холлэнд Л. — В кн.: Пленочная микроэлектроника. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, с. 144—167 с ил.
87. Cho A. Y., Chem V. S. — «Solid—State Electron.», 1970, v. 8, p. 377.
88. Artur J. R. (Jr.) — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, p. 4032.
89. Cho A. Y., Hayashi I. — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 11, p. 4422.
90. Cho A. Y., Hayashi I. — «Solid State Electron.», 1971, v. 14, p. 125.
91. Hudock P. — «Trans. Metal. Soc. AIME», 1967, v. 239, p. 338.
92. Майсел Л. И. — В кн.: Физика тонких пленок. Под ред. Г. Хасса и Р. Э. Туна. Т. III. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, с. 58—74 с ил.
93. Molnar B., Flood J. J., Francombe M. H. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 12, p. 3554.
94. Шефер Г. Химические транспортные реакции. Пер. с англ. М., «Мир», 1964. 273 с с ил.
95. Jeffes J. N. E. — «J. Crystal Growth», 1968, v. 3—4, p. 13.
96. Moest R. R., Shupp B. R. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 11, p. 1061.
97. Effer D. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, p. 1020.
98. Weinstein M., Bell R. O., Menna A. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 6, p. 674.
99. Gutierrez W. A., Pommerreinig H. D., Jasper M. A. et al. — «Solid State Electron», 1970, v. 13, p. 1199.
100. Sedgwick T. O. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 12, p. 1381.
101. De Maria G., Malaspina L., Piacente V. — «J. Chem. Phys.», 1970, v. 52, p. 1019.
102. Araki H., Iwane G., Aoki T. — «Rev. Electrical Commun. Labr.», 1970, v. 18, p. 608.
103. Seki H., Araki H. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1965, v. 4, p. 645.
104. Seki H., Araki H. — «Denki Kagaku», 1966, v. 34, p. 397.
105. Kirwan D. J. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 11, p. 1572.
106. Fergusson R., Gabor T. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 5, p. 585.
107. Zeugel M. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, p. 1153.
108. Silvestri V. I., Lyons V. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 10, p. 963.
109. Wagman D. et al. «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», Nat. Bureau of Standards Techn. Note 270—3, 1965, p. 219.
110. Nagai H., Shibata T., Okamoto H. — «Jap. J. Appl. Phys», 1971, v. 10, p. 1337.
111. Antell G. R., Effer D. — «J. Electrochem. Soc.», 1959, v. 106, p. 509.
112. Магомедов Х. А., Шефталъ Н. Н. — «Кристаллография», 1964, т. 9, вып. 5, с. 902—906 с ил.
113. Магомедов Х. А., Шефталъ Н. Н. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 6. М., «Наука», 1965, с. 391—398 с ил.
114. Магомедов Х. А. — «Кристаллография», 1966, т. 11, вып. 4, с. 673—677, с ил.
115. Магомедов Х. А., Шефталъ Н. Н. — «Кристаллография», 1967, т. 12, вып. 2, с. 286—290 с ил.
116. Kasano H., Iida S. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1967, v. 6, p. 902.
117. Leonhardt H. R. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 3, p. 237.
118. Pizzarello F. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, № 10, p. 1059.
119. Silvestri V. J., Fang F. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 10, p. 1164.
120. Arizumi T., Nichinaga T. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1966, v. 5, p. 21.

121. Дорфман В. Ф., Пыпкин Б. Н. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 8, с. 1539—1545 с ил.
122. Rediker R. H. — «Solid State Electron.», 1964, v. 7, p. 621.
123. Алферов Ж. И. — ФТТ, 1964, № 6, с. 2353.
124. Frosch C. J., Thurmond C. D. — «J. Phys. Chem.», 1962, v. 66, p. 877.
125. Gottlieb G. E., Corboy J. F. — «RCA Rev.», 1963, v. XXIV, № 4, p. 585.
126. Michelitsch M., Kapallo W., Hellbardt G. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 11, p. 1248.
127. Stull D. R., Sinke C. C. — «Advan. Chem. Ser.», 1956, v. 18, p. 3.
128. Ковда А. В., Семилетов С. А. — «Кристаллография», 1967, т. 12, вып. 3, с. 468—471 с ил.
129. Lawley K. L. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 240.
130. Robinson P. H. — «RCA Rev.», 1963, v. XXIV, № 4 p. 574.
131. Di Lorenzo T. V. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 1645.
132. Kontrimas R., Blakeslee A. F. — «Electrochem. Technology», 1968, v. 6, p. 78.
133. Burd J. W. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1969, v. 245, p. 571.
134. Nicoll F. H. — «J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, № 11, p. 1165.
135. Flicker G., Goldstein B. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 34, p. 2959.
136. Сажин Н. П., Маслов В. Н. — ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 420—422 с ил.
137. Ladd G. O. (Jr.) Feucht D. L. — «Metallurg. Trans.», 1970, v. 1, p. 609.
138. Tausch F. W., Longo T. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 11, p. 70.
139. Ewing R. E., Greene P. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 11, p. 1266.
140. Finch W. F., Mehal E. W. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 7, p. 814.
141. Goldsmith N., Oshinsky W. — «RCA Rev.», 1964, v. 24, p. 546.
142. Rubenstein M., Myers E. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 365.
143. Bellonet Chr. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 13/14, p. 342.
144. Rai-Choudhury P. — «J. Cryst. Growth», 1971, v. 11, p. 113.
145. Merenda P. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 13/14, p. 331.
146. Манасевитч Н. М. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 13/14, p. 306.
147. Ing S. W., Mindin H. T. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 10, p. 995.
148. Shaw D. W. — «J. Electrochem. Soc.», 1968, v. 115, № 4, p. 405.
149. Cronin G. R., Conrad R. W., Borello S. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 12, p. 1336.
150. Conrad R. W., Reynolds R. A., Jeffcoat M. W. — «Solid State Electron», 1967, v. 10, p. 507.
151. Сидоров Ю. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 8, с. 1373—1378 с ил.
152. Tietjen J. J., Amick J. A., «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 7, p. 724.
153. Stewart C. E. E. — «J. Cryst. Growth», 1971, v. 8, p. 259.
154. Clough R. B., Tietjen J. J. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1969, v. 245, p. 583.
155. Allen H. A., Mehal E. W. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 8, p. 1081.
156. «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 10, p. 1417.
157. «Solid State Technol.», 1971, v. 14, p. 80.
158. Knight J. B., Effer D. E., Evans P. R. — «Solid State Electron.», 1965, v. 8, p. 178.
159. Taylor R. C. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, p. 410.
160. Hämmerling H. — «J. Crystal Growth», 1971, v. 9, p. 171.
161. Boucher A., Hollan L. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 7, p. 932.

162. Bobb L. C., Holloway H., Maxwell K. H., et al. — «J. Phys. Chem. Solids», 1966, v. 27, p. 1679.
163. Whitaker J., Bolger D. E. — «Solid State Communicat.», 1966, v. 4, p. 181.
164. Eddols D. V. — «Phys. Status Solidi», 1966, v. 17, p. 67.
165. Ржанов А. В., Лисенкер Б. С., Марончук И. Е. и др. — ФТП, 1968, т. 2, вып. 4, с. 593—596 с ил.
166. Matthews J. B., Summer J. F., Moelwyn-Hughes E. A. — «Trans. Faraday Soc.», 1950, v. 46, p. 797.
167. Seki H., Mori yama K., Asakama I. et al. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1968, v. 7, p. 1324.
168. Дьяконов Л. И., Маслов В. Н., Пепеляев В. Б. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1970, т. VI, вып. 12, с. 2102—2105, с ил.
169. Shaw D. W. — «J. Crystal Growth», 1971, v. 8, p. 117.
170. Seki H. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1967, v. 6, p. 785.
171. Minden T. T. — «Solid State Technol.», 1969, v. 12, p. 25.
172. Лисенкер Б. С., Марончук И. Е., Марончук Ю. Е. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1971, т. VII, вып. 5, с. 741—746. с ил.
173. Bradshaw A., Knappett J. E. — «Solid-State Technol.», 1970, v. 13, p. 45.
174. Manasevit H. M., Simpson V. I. — «J. Electrochem. Soc.», 1968, v. 115, № 3, 66с, Ab. 63.
175. Manasevit H. M. — «Appl. Phys. Letters», 1968, v. 12, p. 156.
176. Manasevit H. M., Thorsen A. C. — «Metallurg. Trans», 1970, v. 1, p. 623.
177. Thorsen A. C., Manasevit H. M. — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 6, p. 2519.
178. Manasevit H. M. — «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, p. 98.
179. Lindeke K., Sack W., Nickl J. J. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 9, p. 1316.
180. Van V. S. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 1473.
181. Lever R. F. — «IBM J. Res. Develop.», 1964, v. 8, p. 460.
182. Нечаев В. В., Воронин В. А., Сандулова А. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 4, с. 625—629 с ил.
183. Reed T. B., La Fleur W. J., Strauss A. J. — «J. Cryst. Growth», 1968, v. 3—4, p. 115.
184. Гретц Р. — В кн.: Осаждение из газовой фазы. М., Атомиздат, 1970, с. 135—139.
185. Хирс Дж., П., Моazed К. Л. Физика тонких пленок. Под ред. Г. Хааса и Р. Э. Туна. Пер. с англ. М., «Мир», 1970, с. 123—161 с ил.
186. Сидоров Ю. Г., Криворотов Е. А., Александров Л. Н. — В кн.: Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Новосибирск, «Наука», 1968, с. 389—397 с ил.
187. Криворотов Е. А., Сидоров Ю. Г., Александров Л. Н. — «Изв. АН СССР, Неорганич. материалы», 1971, т. VII, вып. 11, с. 1947—1962, с ил.
188. Александров Л. Н., Сидоров Ю. Г. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 8. М., «Наука», 1968, с. 241—249 с ил.
189. Hoss P. A., Murray L. A., Rivera I. I. — «J. Electrochem. Soc.», 1968, v. 115, № 5, p. 553.
190. Goodeve C. F. — «Discussions Farad. Soc.», 1948, v. 4, p. 14.
191. Lever R. F. — «J. Chem. Phys.», 1962, v. 37, p. 1174.
192. Helbardt D. J. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, p. 443.
193. Shaw D. W. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 5, p. 683.
194. Rubenstein M., Myers E. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 365.
195. Newman R. L., Goldsmith N. — «J. Electrochem. Soc.», 1961, v. 108, p. 1127.
196. Williams F. V. — «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 7, p. 886.
197. Hasegawa F., Saito T. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1968, v. 7, p. 1342.
198. Hasegawa F., Saito T. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1968, v. 7, p. 1125.

199. Saito T., Hasegawa F. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, p. 197.
200. Hasegawa F. — «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, p. 930.
201. Brocker T. G., Cox R. H., Hasty T. E. — «Solid State Commun.», 1970, v. 8, p. 1313.
202. Abrahams M. S., Buiocchi C. J. — «J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, p. 2855.
203. Copeland J. — «IEEE Trans. Electron. Devices», 1969, v. 10, p. 445.
204. Kennedy D. P., Murley P. C., Kleinfelder W., — «IBM J. Res. Develop.», 1968, v. 12, p. 399.
205. Hasty T. E., Stratton R., Jones E. L. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, p. 4623.
206. Munoz E., Snyder W. L., Moll J. L. — «Appl. Phys. Letters», 1970, v. 16, p. 262.
207. Harris J. S., Nannichi Y., Pearson G. L. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 12, p. 4575.
208. Fabre E. — «Phys. Status Solid (a)», 1972, v. 9, p. 259.
209. Nakashima H., Hiraio M. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1970, v. 9, p. 1495.
210. Williams E. W. — «Phys. Rev.», 1968, v. 168, p. 922.
211. Queisser H. J., Fuller C. S. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 12, p. 4895.
212. Di Lorenzo J. V., Marcus R. B., Lewis R. — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 2, p. 729.
213. Weiner M. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 119, p. 496.
214. Miki H., Ito M., Oda T. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1972, v. 11, № 10, p. 623.
215. Noraki T., Saito T. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1972, v. 11, № 1, p. 110.
216. Di Lorenzo J. V., Machala A. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 1516.
217. Rode D. L., Knight S. — «Phys. Rev.», 1971, B3, p. 2534.
218. Wolfe C. M., Stillman G. E. — «Appl. Phys. Letters», 1971, v. 18, p. 205.
219. Wolfe C. M., Stillman G. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, p. 250.
220. Wolfe C. M., Stillman G. E., Rossi J. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, 74 с, ab. 87.
221. Wagner R. S., Ellis W. C. — «J. Appl. Phys. Letters», 1964, v. 4, p. 89.
222. Barnes R. L., Ellis W. C. — «J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, p. 2296.
223. Dersin H., Sirtl E. — «Z. Metallk.», 1964, v. 55, p. 536.
224. Knoll P., Zuleeg R. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 12, p. 5006C.
225. Авдиенко К. И., Строитель С. А. — В кн.: Процессы роста и структуры монокристаллических слоев полупроводников. Новосибирск, «Наука», 1968, с. 557—560 с ил.
226. Tiller W. A. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, p. 2757.
227. Tiller W. A. — «J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, p. 261.
228. Mlavsky A. I., Weinstein M. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, p. 2885.
229. Кеда А. И., Лозовский В. Н. — Труды Новочеркасского политехнического института, 1971, т. 239, с. 131—143 с ил.
230. Panish M. B., Queisser H. J., Derik L. et al. — «Solid State Electron», 1966, v. 9, p. 311.
231. Woodall J. M. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 150.
232. Nelson H., «RCA Rev.», 1963, v. XXIV, № 4, p. 603.
233. Small M. B., Barnes J. F. — «J. Cryst. Growth», 1969, v. 5, p. 9.
234. Pohl R. G. — «J. Appl. Phys.», 1954, v. 25, p. 1170.
235. Воронков В. В., Лайнер Б. Д. — «Кристаллография», 1971, вып. 3, т. 16, с. 610.
236. Casey H. C. (Jr.). — «Solid State Electron.», 1972, v. 15, p. 617.
237. Casey H. C. (Jr.), Panish M. B., Wolfstirn K. B. — «J. Phys. Chem. Solids», 1971, v. 32, p. 571.
238. Saul R. H., Hockett W. H. (Jr.). — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117.
239. Shin K. K., Lorenz M. R., Foster L. M. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, p. 2747.

240. Mitsuhashi T. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1970, v. 9, p. 90.
241. Donahue J. A., Minden H. T. — «J. Cryst. Growth», 1970, v. 7, p. 221.
242. Maruyama S. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1972, v. 11, № 3, p. 424.
243. Woodall J. M., Rupprecht H., Reuter W. — «J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, p. 899.
244. Dawson L. R., Whelan J. M. — «Bull. Am. Phys. Soc.», 1968, v. 13, p. 375.
245. Rosztoczy F. E., Eрманis F., Hayashi I. et al. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 1, p. 264.
246. Panish M. B., Sumski S. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, v. 30, p. 129.
247. Gallium Arsenide and related Compounds. Proc. Int. Symp., L., Inst. Phys., 1971.
248. Miller B. I. — «Appl. Phys. Letters», 1971, v. 19, p. 340.
249. Deitch R. H. — «J. Crystal Growth», 1970, v. 7, p. 69.
250. Panish M. B., Sumski S. — «J. Cryst. Growth», 1971, v. 11, p. 101.
251. Lockwood H. F., Ettenberg M. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 15, p. 81.
252. Wolfe C. M., Stillman G. E., Lindley W. T. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 7, p. 3088.
253. Rode D. L. — «Phys. Rev.», 1970, B2, p. 1012.
254. Fortini A., Diguët D., Lugand J. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 7, p. 3121.
255. Rush J. D., Fawcett W. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 9, p. 3843.
256. Akasaki I., Hara T. Proc. 9th Int. Conf. Physics, Semicond., L., Nauka, 1968, p. 787.
257. Hicks B. B., Manley D. F. — «Solid State Commun.», 1969, v. 7, p. 1463.
258. Andre E., Le Duc J. M. — «Mater. Res. Bull.», 1968, v. 3, p. 1.
259. Miki H., Otsuro M. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, p. 509.
260. Wolfe C. M., Stillman G. E., Dimmock J. O. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 2, p. 504.
261. Haberecht R. R., Kern E. L. (eds.). Semiconductor Silicon. N. Y., Electrochem. Soc., 1969.
262. Гудз Э. С., Марончук И. Е., Марончук Ю. Е. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1971, т. 7, вып. 9, с. 1616—1617 с ил.
263. Grossman I. I. — «J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, № 10, p. 1065.
264. Moest R. R. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 2, p. 141.
265. Wilson O. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 7, p. 163С.
266. Rice W. — «Proceed. IEEE», 1964, v. 52, p. 3.
267. Mizuno O., Kikuchi S., Maruyama M. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1970, v. 9, p. 1544.
268. Cairns B., Fairman R. — «J. Electrochem. Soc.», 1968, v. 115, № 11, p. 327С; 1970, v. 117, p. 197С.
269. Di Lorenzo I. V., Moore G. E., Machala A. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 3, p. 102С.
270. Knappett J. E. — «Solid State Electron.», 1971, v. 14, p. 185.
271. Aoki T., Yamaguchi M. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, p. 953.
272. Di Lorenzo J. V., Moore G. E. (Jr.). — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 1823.
273. Di Lorenzo I. V. — «J. Cryst. Growth», 1972, v. 17, p. 189.
274. Дьячкова Н. Н., Иванютин Л. Н., Малинин А. Ю. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 2, с. 368—369 с ил.
275. Hwang C. J. — «Phys. Rev.», 1969, v. 18, p. 827.
276. Williams E. W., Elliot C. T. — «J. Phys. D.: Appl. Phys.», 1969, v. 2, p. 1657.
277. Harris J. S., Snyder W. L. — «Solid State Electron.», 1969, v. 12, p. 33.
278. Vilms V., Garrett J. P. — «Solid State Electron.», 1972, v. 15, p. 443.
279. Kang C. S., Greene P. E. — «Appl. Phys. Letters», 1967, v. 11, p. 171.



ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПРИМЕСЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ  
АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Исходя из общих представлений физики твердого тела, а также учитывая влияние примесей на свойства монокристалла и совершенство его структуры, неоднородное распределение легирующих примесей в объеме слитка можно классифицировать следующим образом.

1. Неоднородный твердый раствор. В кристалле существуют области, в которых содержание примеси отклоняется от среднего значения в ту или иную сторону. Негомогенное распределение легирующей примеси в пределах твердого раствора приводит к соответствующей неоднородности электрофизических, химических и других свойств кристалла, а также к колебаниям параметра элементарной ячейки.

2. Образование когерентных зародышей новой фазы. Примесь настолько сильно сегрегирует в объеме кристалла, что образуются участки с параметрами решетки, а иногда и с кристаллографической структурой и составом, значительно отличающимися от основной матрицы. В отличие от включений второй фазы эти области не имеют четкой границы раздела и их можно рассматривать как крайний случай неоднородного твердого раствора. Однако влияние легирующих примесей на основные свойства полупроводника при этом может значительно отличаться от обычного.

3. Наличие включений или выделений второй фазы, имеющих резко отличный от основного вещества состав и отделяющихся от монокристаллической матрицы поверхностью раздела. Как правило, легирующая примесь во включении не проявляет характерной для нее электрической активности, но само по себе наличие включений может сильно повлиять на характер переноса носителей тока в полупроводнике, его оптические, механические и другие свойства.

В реальных условиях далеко не всегда удается провести четкую границу между рассмотренными случаями сегрегации. Действительно, наличие когерентных зародышей новой фазы можно рассматривать не только как крайний случай неоднородного твердого раствора, но и как начальную стадию образования выделений. В большинстве практических случаев выращивания легированных монокристаллов сегрегация происходит в пределах твердого раствора. Однако в сильно легированных полупроводниках возможно проявление всех рассмотренных видов неоднородности. В понятие «сильно легированный» полупроводник мы вкладываем здесь несколько иной смысл, чем это принято при рассмотрении электрических свойств, когда критерием сильного легирования является слияние примесной зоны с зоной проводимости (для донорных примесей) или с валентной зоной (для акцепторных примесей) [1]. Учитывая особенности распределения примеси в монокристалле, сильно легированным следует считать такой полупроводник, в котором содержание примеси близко к пределу растворимости ее в данном материале или даже превышает его в определенном интервале температур. Эти критерии сильного легирования тождественны далеко не для всех примесей.

Характер распределения примесей в объеме выращенного монокристалла определяется, с одной стороны, особенностями процесса кристаллизации (сегрегация примеси по длине монокристалла, «слоистое» распределение примеси, проявление «эффекта грани», образование примесных субструктур и пр.), а с другой стороны — процессами, происходящими в самом кристалле при его охлаждении от температуры плавления (распад пересыщенных твердых растворов, взаимодействие примесных атомов со структурными дефектами, а также между собой и с атомами основного вещества и пр.). Определяющими факторами возникновения того или иного вида примесной неоднородности являются концентрация и природа легирующей примеси (прежде всего тип равновесной диаграммы состояния), а также механизм кристаллизации и условия выращивания монокристаллов.

При выращивании монокристаллов полупроводниковых соединений, к числу которых относится и арсенид галлия, из расплавов с близким к стехиометрическому составу возможным избыток одного из основных компонентов с учетом общих закономерностей кристаллизации и распределения также можно рассматривать как примесь с коэффициентом распределения, меньшим единицы.

Следует иметь в виду, что неоднородное распределение примесей в кристалле может быть источником возникновения в нем целого ряда других дефектов, например дислокаций, двойников и пр. Вместе с тем наличие в кристалле структурных дефектов типа дислокаций может существенно повлиять на характер распределения в его объеме самой примеси. Эту взаимосвязь всегда необходимо учитывать при исследовании сегрегации примесей в полупроводниках.

# 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИМЕСНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ

## *Классификация методов*

Методы исследования примесной неоднородности можно разделить на косвенные и прямые.

В основе *косвенных методов* исследования лежит изучение изменений свойств материала из-за флуктуаций состава. Косвенные методы можно разбить на группы, характеризующиеся различным подходом к изучению неоднородности: 1) электрофизические методы, основанные на тесной связи между содержанием примеси в кристалле и его электрическими, термоэлектрическими, оптическими и другими свойствами (измерение удельного сопротивления, эффекта Холла, термо-э. д. с., диффузионной длины, объемной фото-э. д. с., коэффициентов поглощения и отражения, фотолюминесценции в различных областях спектра и пр.); 2) структурные методы, основанные на изучении изменений в строении кристаллической решетки матрицы (рентгенография и рентгеновская микроскопия, электронография и электронная микроскопия, поляризационно-оптический метод и пр.); 3) металлографические методы, основанные на избирательном воздействии окружающей среды на участки кристалла с разным составом (избирательное анодное, термическое и химическое травления, электролитическое осаждение, окисление, рельефная полировка и пр.).

*Прямые методы* (химический, спектральный, масс-спектральный, рентгеноспектральный, активационный анализ, автордиография и пр.) позволяют непосредственно определить содержание примеси в образце. Большинство методов отличается достаточно высокой чувствительностью, но малой разрешающей способностью (при исследовании неоднородности в малых объемах). Большую разрешающую способность имеет метод локального рентгеноспектрального анализа, однако чувствительность его недостаточна. Большой разрешающей способности при высокой чувствительности можно добиться, используя масс-спектральный метод. Эти методы позволяют оценивать химический состав образца, однако, как правило, не дают непосредственной информации о форме нахождения примесей в кристалле.

Трудно отдать предпочтение какому-либо из перечисленных выше методов. Например, для электрофизических методов исследования характерна очень высокая чувствительность и в ряде случаев большая разрешающая способность, однако при этом далеко не всегда удается установить однозначную количественную связь между измеряемым свойством и содержанием примеси. Структурные методы позволяют исследовать форму нахождения примеси в образце. Преимущество металлографических методов — их простота и наглядность. Наиболее целесообразно, по-видимому, при исследовании примесной неоднородности в монокристаллах комплексно использовать прямые и косвенные методы.

Ниже мы кратко рассмотрим методы, получившие наибольшее распространение при исследовании примесных неоднородностей в арсениде галлия.

## Косвенные методы

### Металлографические методы

Металлографические методы выявления неоднородностей отличаются простотой методики, быстротой обнаружения и наглядностью получаемых картин. Несмотря на качественный характер данных, применение этих методов при исследовании особенностей распределения примесей в монокристаллах весьма эффективно.

Наибольшее распространение в применении к арсениду галлия получили методы избирательного травления [2—9].

По своему электрохимическому поведению в растворах электролитов арсенид галлия, как и другие полупроводники, в значительной мере отличается от металлов. Сравнительно небольшая и изменяющаяся в широких пределах концентрация носителей тока влияет на строение двойного электрического слоя, возникающего на границе полупроводник — раствор, приводя к значительному увеличению глубины слоя объемного заряда и ее зависимости от электрических свойств материала. Кроме того, в электрохимических реакциях на полупроводниках могут участвовать носители тока разных знаков, в частности, анодная реакция на арсениде галлия происходит с участием дырок [10]. В связи с этим поведение полупроводника при травлении в значительной степени зависит от его свойств, прежде всего от типа проводимости и концентрации носителей тока. По-видимому, трудно разработать какой-либо один универсальный метод травления, пригодный для выявления примесных неоднородностей во всех практических случаях выращивания монокристаллов арсенида галлия.

В настоящее время для этих целей используют методы анодного травления в режиме постоянного и импульсного нагружения, а также различные варианты химического травления (табл. 9).

Как показывают исследования, методы избирательного травления можно широко использовать для выявления периодических неоднородностей распределения примесей по полосам роста, примесных каналов, обусловленных проявлением эффекта грани, примесных ячеистых субструктур, включений второй фазы. Эти же методы успешно применяют для исследования формы фронта кристаллизации при выращивании монокристаллов.

При использовании металлографических методов следует иметь в виду, что при анодном травлении монокристаллов и электронного, и дырочного типа проводимости наиболее сильно травятся области, обогащенные примесью. При химическом травлении результат зависит от типа проводимости образца: в кристаллах  $p$ -типа сильнее травятся обогащенные примесью участки, а в кристаллах  $n$ -типа — наоборот. Эти результаты хорошо объясняются с позиций электрохимического механизма процесса избирательного химического травления кристаллов полупроводниковых материалов [11].

Изучение особенностей микрорельефа травленной поверхности и закономерностей пространственного распределения неоднородностей с последующей статистической обработкой полученных данных по-

Т а б л и ц а 9  
 ВЫЯВЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ  
 ПРИ ИЗБИРАТЕЛЬНОМ ТРАВЛЕНИИ

Метод травления	Состав электролита	Режимы травления			Область применения		Литературный источник
		плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	время травления	тип проводимости	концентрация носителей тока, см <sup>-3</sup>		
Анодное в режиме постоянного нагружения	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.): H <sub>2</sub> O = 1 : 1	5—15 200	15—5 мин 8—10 с	n	5 · 10 <sup>16</sup> —5 · 10 <sup>17</sup> 5 · 10 <sup>17</sup> —1 · 10 <sup>19</sup>	[3]	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> насыщ.)	5—15 100 10—15 100	10—5 мин 45—60 с 10—7 мин 1—2 мин	n	5 · 10 <sup>16</sup> —5 · 10 <sup>17</sup> 5 · 10 <sup>16</sup> —5 · 10 <sup>17</sup> 5 · 10 <sup>17</sup> —1 · 10 <sup>19</sup> 5 · 10 <sup>17</sup> —1 · 10 <sup>19</sup>		
	1-м. КОН + 0,01-м. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	200; длительность импульса 1000 мкмс, частота 50 Гц	40 мин	p	5 · 10 <sup>18</sup> —5 · 10 <sup>19</sup>		Данные авторов
Импульсное анодное	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (15—20%) : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5%) : H <sub>2</sub> O = 3 : 1 : 1 при дополнительном освещении	—	15—20 мин	n; p	≥ 2 · 10 <sup>18</sup>	То же	
	0,01-м. K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 0,3-м. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при дополнительном освещении	—	10 мин	n; p	4 · 10 <sup>14</sup> —5 · 10 <sup>18</sup> 5 · 10 <sup>16</sup> —1 · 10 <sup>18</sup>	[4]	
Химическое	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O = (2,2—0,7) : (0,1—0,3) : 100 при дополнительном освещении	—	10—20 мин	n	2 · 10 <sup>16</sup> —1 · 10 <sup>19</sup>	[9]	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : H <sub>2</sub> O = (1—3) : (0,1—0,5) : 100 при дополнительном освещении	—	10—20 мин	p	8 · 10 <sup>17</sup> —6 · 10 <sup>19</sup>	[9]	

зволяет использовать метод избирательного травления для получения полезной количественной информации, в частности, о характере слоистого распределения примесей в кристаллах [9].

### *Структурные методы*

Наибольший интерес в этой группе методов представляют рентгеновские методы, электронная микроскопия и трансмиссионная инфракрасная микроскопия.

В методе Гинье-Теневена [12, 13] используется полихроматическое рентгеновское излучение с последующей фокусировкой отдельных пятен получаемой лауэграммы. Деформация и разориентировка отражающих плоскостей или изменения параметра решетки, обусловленные примесью неоднородностью, приводят к размытию лауэпятен, по величине и характеру которого можно судить о дефектности решетки. Метод позволяет исследовать возникновение в кристаллах блочной или фрагментной структуры при чувствительности по величине разориентировки  $\sim 20''$ . Его используют, как правило, при исследовании сильно легированных монокристаллов [14].

Применение метода двухкристального спектрометра [15] основано на анализе получаемых при этом кривых «качания». Основные параметры этих кривых: полуширина, т. е. ширина кривой на половине ее высоты; процентное отношение «пиковой» интенсивности полученного излучения к интенсивности излучения, падающего на второй кристалл; коэффициент интегрального отражения. Неоднородное распределение примеси в монокристалле может приводить к изменению перечисленных характеристик. При уширении кривых качания метод позволяет выяснить, чем оно вызвано: внутренними напряжениями в кристалле или его блочностью. Наличие напряжений связано с изменением параметра решетки — в этом случае уширение зависит от угла дифракции. Уширение, обусловленное разориентировкой блоков, от угла дифракции не зависит [16]. Метод двухкристального спектрометра отличается большой разрешающей способностью (в ряде случаев можно фиксировать разориентировки в кристалле  $\sim 1''$ , погрешность в определении коэффициента интегрального отражения не превышает нескольких процентов) и его успешно используют при исследовании арсенида галлия [17, 18].

Широкое применение при исследовании особенностей распределения примесей в монокристаллах полупроводников находят методы дифракционной микрорентгенографии [19]. Особенно перспективны в этом отношении методы Ланга и Швутке [20, 21], а также метод Борманна [22]. В первых двух методах для выявления нарушений периодичности строения кристалла используют «экстинкционный контраст» — изображение нарушения возникает вследствие ослабления экстинкции полями напряжений, окружающих дефект. Благодаря этому дефект проектируется на фотопластинку в виде участка повышенной интенсивности. В методе Борманна используют контраст, обусловленный ослаблением аномального пропускания рентгеновских лучей на нарушениях кристаллической решетки — де-

фект проектируется на фотопластинку в виде участка пониженной интенсивности, т. е. контраст обратен экстинкционному. Методы дифракционной рентгеновской топографии отличаются большой наглядностью, достаточно высокой чувствительностью к нарушениям строения кристалла (выявляются области искаженной решетки размером до 3—5 мкм) и широко применяются для изучения неоднородностей в арсениде галлия [6, 7, 17, 18, 23—26].

Большое внимание в последние годы уделяется развитию электронномикроскопических методов исследования дефектов в кристаллах. При электронномикроскопических исследованиях практически любые смещения атомов в решетке, приводящие к нарушению ее периодичности (наличие областей предвыделения, когерентные и некогерентные выделения, дислокации и т. д.), вызывают на электронном изображении решетки кристалла дифракционный контраст, характер которого определяется конкретным видом нарушения [19, 27]. Благодаря большей жесткости электронных лучей по сравнению с рентгеновскими «чувствительность» электронов к небольшим искажениям в просвечиваемом кристалле примерно в 1000 раз меньше, чем рентгеновских лучей. Следовательно, поля напряжений чувствуются электронами только в непосредственной близости от дефекта. Это позволяет исследовать при очень больших увеличениях детали структуры несовершенных кристаллов с очень большой разрешающей способностью (до 3—5 Å).

Помимо трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), в настоящее время в практику исследования структуры полупроводников широко внедряется растровая электронная микроскопия (РЭМ), являющаяся очень эффективным методом исследования с высоким разрешением микрорельефа поверхности и обеспечивающая возможность визуализации распределения электрических и магнитных микрополей на поверхности объекта [28, 29]. Для построения изображения в данном случае могут быть использованы: эмиссия вторичных электронов, отраженные или прошедшие через тонкий образец электроны, ток через образец, катодолюминесценция, характеристические рентгеновские лучи.

Методы ТЭМ и РЭМ нашли широкое применение при исследовании тонких явлений сегрегации примесей в монокристаллах арсенида галлия [6, 7, 30—39].

Для исследования слоистого распределения примесей в монокристаллах арсенида галлия и для обнаружения в них примесных субструктур, включений и выделений второй фазы успешно применяют трансмиссионную инфракрасную микроскопию с использованием излучения на длине волны 1,1 и 3,39 мкм [40—42].

### *Электрофизические методы*

Электрофизические свойства полупроводников во многом зависят от содержания в них примесей. Поэтому электрофизические методы относятся к числу наиболее чувствительных методов исследования содержания и особенностей распределения примесей в монокристаллах, давая очень важную количественную информацию.

В связи с высокими переходными сопротивлениями на границе зонд—кристалл применение к арсениду галлия зондовых методов измерения удельного сопротивления (двух-, четырех- и однозондовые методы), широко используемых для определения концентрации носителей тока в германии и кремнии, встречает серьезные затруднения. Принципиально в данном случае пригодны бесконтактные СВЧ методы измерения удельного сопротивления, однако при этом не удается добиться высокой локальности измерения (обычно разрешение составляет  $\sim 1$  мм). Аналогичный недостаток характерен и для метода измерения эффекта Холла, широко используемого для определения концентрации носителей тока в монокристаллах арсенида галлия.

Из электрических методов при исследовании однородности арсенида галлия используют методы измерения сопротивления растекания [43] или напряжения пробоя в точечном контакте [9, 44, 45]. В последнем случае, как правило, строят рабочие градуировочные кривые, связывающие напряжение пробоя с концентрацией носителей тока в кристалле. Разрешающая способность этих методов может быть доведена до 10—15 мкм при точности измерения абсолютных значений концентраций 5—7%.

Эффективный метод определения пространственного распределения концентрации носителей тока в арсениде галлия — исследование с помощью тонкого термозонда. Как показывают исследования [46, 47], пространственное разрешение этого метода может быть доведено до нескольких десятков микрометров при малом усреднении по глубине образца (глубина проникновения теплового поля термозонда в образец не превышает 5 мкм).

Широкое распространение при исследовании однородности монокристаллов арсенида галлия нашли различные оптические методы. Для исследования особенностей распределения электронов в монокристаллах арсенида галлия *n*-типа успешно применяют магнитооптический эффект Фарадея [48—50]. В данном случае используют способность кристалла арсенида галлия, помещенного в магнитное поле, вращать плоскость поляризации света, проходящего в направлении магнитного поля. При вращении на свободных электронах наблюдается достаточно простая связь между углом вращения и концентрацией носителей тока. Метод может быть использован в диапазоне концентраций электронов  $(2 \div 3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , при этом пространственная разрешающая способность составляет  $\sim 50$  мкм при погрешности определения не более  $\pm 10\%$ .

При исследовании характера распределения концентрации носителей тока в кристаллах можно использовать и метод оптического отражения [51].

Для контроля оптической однородности достаточно сильно легированного арсенида галлия используют измерения оптического пропускания [52, 53] и теневой метод [54—56], позволяющий получать количественные оценки изменений коэффициента преломления. В обоих случаях при измерении на достаточно толстых образцах велика вероятность значительного усреднения результатов по объему, что снижает ценность получаемых количественных данных.



Кроме того, серьезные затруднения вызывает и переход от величины измеряемых оптических характеристик к концентрации носителей тока и присутствующих примесей.

Последний недостаток присущ и методам оценки однородности арсенида галлия с помощью измерения катодолуминесценции [30] и фотолуминесценции [57, 58], хотя при этом может быть достигнуто очень высокое пространственное разрешение (порядка единиц микрометров) при малой вероятности усреднения по толщине образца.

### *Прямые методы*

При микрорентгеноспектральном анализе используют рентгеновское излучение, генерируемое при бомбардировке поверхности исследуемого образца сфокусированным пучком электронов высокой энергии [59, 60]. Анализ формы и интенсивности рентгеновских спектров позволяет определять сорт и массовую концентрацию атомов в поверхностном слое толщиной 1—3 мкм с локальным разрешением по поверхности несколько квадратных микрометров. При этом чувствительность метода в большинстве случаев не превышает  $10^{19}$ — $10^{20}$  ат/см<sup>3</sup> при относительной погрешности определения ~2%. Наиболее рационально применять этот метод при исследовании однородности сильно легированных полупроводников, а также кристаллов твердых растворов. Так, метод успешно используют для идентификации включений вторых фаз в монокристаллах арсенида галлия [31, 61—63], изучения химической однородности распределения компонентов в кристаллах и эпитаксиальных слоях твердых растворов арсенида галлия с другими соединениями типа  $A^{III}B^V$ , в том числе в гетеропереходах [64, 65].

Достаточно высокой разрешающей способности можно добиться и при использовании лазерного эмиссионного микроспектрального анализа [66]. Облучение поверхности исследуемого образца лучом лазера приводит к сильному локальному разогреву и испарению вещества с исследуемого участка с образованием микроплазмы вблизи поверхности. Микроплазма с помощью зеркальной оптики проектируется на щель спектрографа. В отличие от электроннозондового микроанализа в данном случае не предъявляется высоких требований к подготовке поверхности, однако чувствительность метода по-прежнему не превышает  $10^{-2}$ — $10^{-3}\%$ .

Лазерный источник энергии для испарения вещества можно в принципе использовать и при проведении масс-спектрального анализа. При этом, сохраняя высокую разрешающую способность, удастся существенно повысить чувствительность определения примесей. В последнее время масс-спектральный анализ все шире применяют для целей локального определения примесей [67—69].

Одно из достижений количественного микроанализа — разработка ионного микроанализатора, представляющего собой сочетание ионного эмиссионного микроскопа с масс-спектрометром [70]. В методе ионного микроанализа разрешающая способность по поверхности не превышает 10—100 мкм, зато разрешающая способность по глубине может быть доведена до 10—100 Å. Чувствительность

ионного микроанализа в зависимости от природы исследуемого вещества и примесей составляет  $10^{-2}$ — $10^{-4}\%$ . Представляет интерес использовать этот метод для анализа распределения примесей по глубине тонких эпитаксиальных слоев.

Следует отметить и радиохимические методы, основанные на использовании специально вводимых в кристалл радиоактивных изотопов исследуемой примеси или радиоактивационного метода анализа.

## 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПО ДЛИНЕ И В ПОПЕРЕЧНОМ СЕЧЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ

### Коэффициенты распределения

Величина коэффициента распределения между кристаллом и расплавом — одна из важнейших характеристик примеси, определяющая ее поведение в процессе кристаллизации и особенности распределения в выращиваемом слитке.

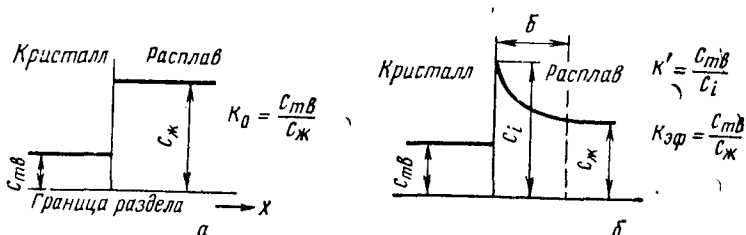


Рис. 102. Распределение примеси у границы раздела фаз при кристаллизации в равновесных (а) и неравновесных (б) условиях ( $K_0 < 1$ )

В условиях равновесия распределение примеси между жидкой и твердой фазами характеризуется величиной равновесного коэффициента распределения  $K_0 = C_{тв}/C_{ж}$  (рис. 102). Как показано выше, величину  $K_0$  можно легко определить, если известна соответствующая равновесная диаграмма состояния. В гл. 3 показано, что для описания поведения легирующей примеси при кристаллизации монокристаллов и пленок арсенида галлия необходимо рассматривать тройную диаграмму состояния галлий—мышьяк—примесь. Однако, если политермический разрез GaAs — примесь является квазибинарным, то систему, состоящую из эквимолярных количеств галлия и мышьяка и содержащую легирующую примесь, можно принять за двойную систему GaAs — примесь (см. гл. 2). Тогда, исходя из общих термодинамических представлений, зависимость коэффициента распределения от температуры и концентрации компонентов имеет вид [71]

$$\ln K_0 = \frac{\Delta H_{пл} + \Delta H_{ж} - \Delta H_{тв}}{RT} - \frac{\Delta S_{пл} + \Delta S_{ж} - \Delta S_{тв}}{R}, \quad (5-1)$$

где  $\Delta H_{пл}$  и  $\Delta S_{пл}$  — энтальпия и энтропия плавления растворителя;

$\Delta H_{ж}$ ,  $\Delta H_{тв}$ ,  $\Delta S_{ж}$  и  $\Delta S_{тв}$  — энтальпии и энтропии смешения компонентов в жидком и твердом состоянии соответственно.

Величины температуры и концентрации компонентов входят в соответствующие значения термодинамических величин, характеризующих свойства растворов.

Для идеальных растворов величины энтальпий и энтропий смешения равны нулю и тогда с учетом, что  $\Delta H_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}}$  и, предполагая независимость ее от температуры, получаем уравнение

$$\ln K_0 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right). \quad (5-2)$$

В области малых концентраций (см. гл. 3) для ряда примесей в арсениде галлия приближение идеальных растворов оказывается справедливым.

Для многих практически важных систем достаточно хорошим приближением является приближение регулярных растворов. Если твердый раствор — разбавленный, а жидкий раствор — регулярный, и парциальная энтальпия смешения компонентов  $\Delta \bar{H}$  не зависит от концентрации, то можно пользоваться уравнением

$$\ln K_0 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right) + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ж}}(1 - C_{\text{ж}})^2 - \Delta \bar{H}_{\text{ТВ}}}{RT}. \quad (5-3)$$

С учетом линейной температурной зависимости парциальной энтальпии смешения уравнение принимает вид

$$\ln K_0 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right) + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ж}}(1 - C_{\text{ж}})^2 - \Delta \bar{H}_{\text{ТВ}}}{RT} - \frac{(1 - C_{\text{ТВ}})^2}{R}. \quad (5-4)$$

Более подробно методы расчета равновесных коэффициентов распределения описаны в работе [72].

В ряде случаев для оценки значений  $K_0$  можно использовать эмпирические корреляционные зависимости между этой величиной и другими характеристиками примеси. Например, в [73] для многих примесей в германии и кремнии при температуре плавления установлена корреляционная связь  $K_0$  с величинами тетраэдрического радиуса и стандартной энтальпии сублимации примесных элементов, а в [74, 75] — с величиной предельной растворимости в твердом состоянии. В [76] на примере соединений типа  $A^{III}B^V$  обсуждается связь коэффициента распределения с величиной ионного радиуса примеси.

Для антимолида индия обнаружена зависимость величины  $K_0$  от стандартного электродного потенциала примеси при 25° С [77] и от величины ее поверхностного натяжения; последняя зависимость справедлива и для примесей в германии [78]. В основе такого рода корреляционных зависимостей лежит, по-видимому, более строгая зависимость между энергией связи атомов в элементарном состоянии и в твердом растворе. В этом отношении характерны результаты, полученные в работе [79]. Здесь на примере ряда систем четко показано, что существует периодическая зависимость величины коэффициента распределения от порядкового номера элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева, определяемая периодическими

изменениями энтальпий и энтропий плавления и смешения примесных элементов.

Анализ экспериментальных данных концентрационной зависимости коэффициентов распределения, выполненный для ряда систем в [80], показывает, что во многих практически важных случаях кристаллизации величина  $K_0$  существенно зависит от концентрации примеси. Характер этой зависимости определяется природой кристаллизующего вещества и примеси, возможным взаимодействием их между собой, а также присутствием сопутствующих примесей. В общем виде с позиций ассоционно-диссоционных представлений задача о концентрационной зависимости коэффициентов распределения в микроногокомпонентных системах решена в [80, 81].

Специфическая особенность большинства примесей в полупроводниках — присутствие их в кристалле в ионизованном состоянии, что существенно влияет на характер концентрационной зависимости коэффициента распределения [71, 82—84]. Рассмотрим для примера однозарядную донорную примесь  $D$ , образующую в кристалле раствор замещения и находящуюся в равновесии и с полупроводником, и с внешней фазой (расплавом), в которой ее активность постоянна. Реакцию перехода примеси из расплава в кристалл с учетом ионизации можно записать в виде



где  $V_B$  — вакансии в соответствующем узле решетки.

Константа равновесия суммарной реакции равна

$$K = K_1 K_2 = \frac{(D_{кр}^+)^n}{(D_p)(V_B)}. \quad (5-6)$$

Для собственного полупроводника, когда при температуре плавления выполняется условие  $(D_{кр}^+) \ll n_i$ , где  $n_i$  — концентрация собственных носителей:

$$(D_{кр}^+) = \frac{K(V_B)}{n_i} (D_p) \equiv K_3 (D_p). \quad (5-7)$$

При сильном легировании, когда при температуре плавления  $(D_{кр}^+) = n \gg n_i$ , из уравнения (5-6) получаем

$$(D_{кр}^+) = [K(V_B)]^{1/2} (D_p)^{1/2} \equiv K_4 (D_p)^{1/2}. \quad (5-8)$$

Так как большинство легирующих примесей в полупроводниках при температуре плавления практически полностью ионизовано, то в уравнениях (5-7) и (5-8)  $(D_{кр}^+) = (D_{кр})$ . Таким образом, при малой концентрации легирующей примеси между содержанием ее в кристалле и расплаве должна существовать линейная зависимость, а при сильном легировании — зависимость в степени  $1/2$ .

Соотношения (5-7) и (5-8) получены в предположении сильно разбавленных растворов. В ином случае в уравнение необходимо вводить

коэффициенты активности участвующих в реакции компонентов, однако, это не меняет общего результата. Аналогичные закономерности имеют место и для акцепторных примесей в кристаллах.

Если концентрация носителей тока, обусловленная введением легирующей примеси в кристалл, соизмерима или больше концентрации собственных носителей, то содержание примеси в слитке оказывает существенное влияние на положение уровня Ферми, а следовательно, и на степень ионизации самой примеси. Это должно влиять на величину растворимости и коэффициент распределения примеси. Для тройных систем этот эффект в широком диапазоне температур и составов рассмотрен в гл. 2. Здесь мы рассмотрим зависимость коэффициента распределения только от концентрации примеси, считая, что при выращивании объемных монокристаллов арсенида галлия температура кристаллизации расплава практически не зависит от уровня легирования (наклон ликвидуса в системе GaAs — примесь составляет  $\sim 10^{-20}$  град/см<sup>3</sup>). В качестве примера рассмотрим зависимости коэффициента распределения акцепторной примеси от концентрации свободных дырок и свободных электронов (при одновременном легировании до больших концентраций донорной примесью) в кристалле [85, 86].

Из закона действующих масс для реакции перехода электрически активной примеси из жидкой фазы в твердую следует:

$$K_A = K_{A_i} \frac{n}{n_i}; \quad K_A = K_{A_i} \frac{n_i}{p}, \quad (5-9)$$

где  $K_{A_i}$  — коэффициент распределения легирующей акцепторной примеси в собственном материале;

$n_i$  — собственная концентрация носителей тока при температуре плавления;

$K_A$  — коэффициент распределения акцепторной примеси при концентрации дырок  $p$  и концентрации электронов  $n$  в кристалле, т. е. величина коэффициента распределения однократно заряженного акцептора;  $K_A$  пропорциональна концентрации свободных электронов и обратно пропорциональна концентрации дырок  $p$ , поскольку

$$np = n_i^2. \quad (5-10)$$

При одновременном легировании двумя примесями противоположной природы в кристаллах  $n$ -типа проводимости

$$n - p = N'_D \quad (5-11)$$

и  $p$ -типа проводимости

$$p - n = N'_A,$$

где  $N'_D$  и  $N'_A$  — концентрации сопутствующих доноров и акцепторов в кристаллах соответственно.

Из (5-9) и (5-11) следует для кристаллов  $n$ -типа проводимости:

$$n_i = \frac{N_D'}{\frac{K_A}{K_{A_i}} - \frac{K_{A_i}}{K_A}} \quad (5-12)$$

и для кристаллов  $p$ -типа проводимости

$$n_i = \frac{N_A'}{\frac{K_{A_i}}{K_A} - \frac{K_A}{K_{A_i}}} \quad (5-13)$$

Решая (5-12) и (5-13) относительно  $K_A/K_{A_i}$ , получаем уравнения, описывающие изменение коэффициента распределения легирующей акцепторной примеси от содержания в кристалле сопутствующей донорной примеси:

$$\frac{K_A}{K_{A_i}} = \frac{N_D' + \sqrt{N_D'^2 + (2n_i)^2}}{2n_i} \quad (5-14)$$

или акцепторной примеси

$$\frac{K_A}{K_{A_i}} = \frac{2n_i}{N_A' + \sqrt{N_A'^2 + (2n_i)^2}} \quad (5-15)$$

Уравнение (5-15) описывает и концентрационную зависимость коэффициента распределения акцептора при отсутствии сопутствующих примесей.

Влияние электронно-дырочного равновесия на величину коэффициента распределения можно выразить и в более общем виде [83]:

$$K_0 = \frac{\gamma_{ж}}{\gamma_{н} F_{н}}, \quad (5-16)$$

где  $\gamma_{ж}$  — коэффициент активности примеси в расплаве;  
 $\gamma_{н}$  — коэффициент активности примеси в нейтральном состоянии;  
 $F_{н}$  — доля нейтральных атомов примеси;  
 для акцепторных примесей

$$F_{н} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp \frac{E_F - E_A}{kT}};$$

для донорных примесей

$$F_{н} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp \frac{E_D - E_F}{kT}};$$

здесь  $E_A$  и  $E_D$  — энергии ионизации акцепторной и донорной примесей соответственно;

$E_F$  — положение уровня Ферми в кристалле.

Положение уровня Ферми изменяется не только при изменении концентрации данной легирующей примеси, но и при введении в кристалл других легирующих примесей, в том числе и примесей противоположной природы. Введение примеси той же природы должно приводить к уменьшению ионизации и растворимости, а следовательно, и коэффициента распределения; введение же примеси противоположной природы будет оказывать обратное влияние [87]. Экспериментальное подтверждение этого положения на примере арсенида галлия получено в [85, 86]. Из (5-16) следует, что в общем случае концентрационная зависимость коэффициентов распределения примесей в полупроводниках определяется характером изменения  $\gamma_{ж}$  вдоль кривой ликвидуса,  $\gamma_n$  и  $F_n$  — вдоль кривой солидуса.

Другое следствие ионизации примесей в полупроводниках — возможность образования пар из ионов противоположного знака в случае одновременного их присутствия в кристалле [84]. Такого рода комплексообразование приводит к увеличению растворимости и коэффициентов распределения обеих примесей, что особенно ярко проявляется при эквимолярном соотношении легирующих компонентов противоположного типа в слитке [83].

К существенному изменению коэффициентов распределения примесей может, по-видимому, приводить взаимодействие примесей со структурными дефектами в кристалле, особенно, если последние заряжены.

При кристаллизации бинарных полупроводниковых соединений на величину коэффициента распределения заметное влияние может оказывать возможное отклонение состава расплава от стехиометрического [88, 89]. В этом отношении наиболее характерны разлагающиеся соединения. Рассмотрим реакцию (5-5) применительно к кристаллизации бинарного соединения  $AB$ , сохранив все сделанные ранее предположения. В этом случае выражение для равновесного коэффициента распределения легирующей примеси  $D$ , занимающей узел  $B$  решетки, можно записать в виде [см. (5-6)]

$$K_0(D_{B_{кр}}) = K_0(D_{B_{кр}}^+) = \frac{[D_{B_{кр}}^+]}{[D_\rho]} = \frac{K_5[V_B]}{n}. \quad (5-17)$$

Концентрация же вакансий в узлах  $B$  обратно пропорциональна давлению паров элемента  $B$  в системе;  $[V_B] \div 1/P_{B_x}^{1/x}$ , где  $x$  — число атомов  $B$  в молекуле пара. Отсюда

$$K_0(D_{B_{кр}}) = \frac{K_6}{nP_{B_x}^{1/x}}. \quad (5-18)$$

Если примесь  $D$  занимает узел  $A$  решетки, то

$$K_0(D_{A_{кр}}) = \frac{K_7}{nP_{A_x}^{1/x}} = \frac{K_8 P_{B_x}^{1/x}}{n}. \quad (5-19)$$

В качестве дополнительных допущений было принято:

- а) твердое соединение АВ имеет узкую область гомогенности;
- б) в решетке преобладают нарушения типа Шоттки.

Таким образом, коэффициенты распределения простых доноров и акцепторов, образующих в бинарных соединениях растворы замещения, должны зависеть от давления паров составляющих компонентов в системе. В интересующем нас случае разлагающихся полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  определяющим является давление паров легколетучего компонента соединения. Экспериментальное подтверждение влияния стехиометрии на величину коэффициента распределения легирующих примесей в полупроводниковых соединениях получено в [89, 90].

Целый ряд так называемых «амфотерных» примесей в полупроводниках, например примеси IV группы в соединениях  $A^{III}B^V$ , обладает способностью замещать атомы обоих компонентов соединения, играя в соответствующих случаях роль донора или акцептора. Для таких примесей зависимость коэффициента распределения от давления паров основных компонентов более сложна:

$$K_0(D_{A,B}) = \frac{[D_A] + [D_B]}{[D_p]} = \frac{K_9}{pP_{B_x}^{1/x}} + \frac{K_{10}P_B^{1/x}}{n}, \quad (5-20)$$

где  $p$  — концентрация дырок, обусловленных проявлением амфотерной примесью акцепторных свойств.

В данном случае отклонение от стехиометрии в ту или иную сторону может привести не только к изменению величины коэффициента распределения, но и к изменению характера влияния примеси на электрические свойства кристалла вследствие перераспределения примесных атомов, занимающих те или иные узлы в решетке соединения. Действительно, некоторые исследователи на примере арсенида галлия, легированного кремнием и германием, показали, что изменение давления мышьяка в системе (в ту или иную сторону от равновесного значения) при выращивании кристаллов или при термообработке связано с проявлением легирующей примесью донорных либо акцепторных свойств (см. например, [91—96]). Подробно этот эффект мы рассматривали в гл. 3, где отмечали, что изменение парциального давления пара мышьяка приводит к смещению состава твердой фазы вдоль соответствующей изотермы.

В реальных условиях рост кристалла определяется, с одной стороны, процессами переноса тепла и вещества в объеме расплава и кристалла, а с другой стороны, — свойствами поверхности раздела между фазами. Кинетику перехода примеси из расплава в кристалл можно рассмотреть с позиций гетерогенной химической реакции [71]. Если концентрация примеси  $D$  в жидкой фазе на поверхности раздела расплав — кристалл равна  $C_D^i$ , то скорость перехода ее в твердую фазу равна  $K_D^f C_D^i$ , где  $K_D^f$  — характеристическая скорость перехода примеси из расплава в кристалл. Скорость обратной реакции равна  $K_D^r C_D$ ; здесь  $C_D$  — концентрация примеси в кристалле на гра-



нице раздела фаз,  $K_D^r$  — характеристическая скорость перехода примеси из кристалла в расплав. В условиях равновесия

$$K_D^i C_D^i = K_D^r C_D. \quad (5-21)$$

Отсюда следует, что равновесный коэффициент распределения связан с отношением констант скорости уравнением

$$K_0 = \frac{C_D}{C_D^i} = \frac{C_D}{C_D^0} = \frac{K_D^i}{K_D^r}. \quad (5-22)$$

При кристаллизации скорость перехода примеси в кристалл превышает скорость обратной реакции. Если рост кристалла происходит со скоростью  $f$ , реальную скорость перехода примеси из расплава в кристалл можно выразить уравнением

$$C_D f = K_D^i C_D^i - K_D^r C_D. \quad (5-23)$$

В этом случае целесообразно вводить понятие о коэффициенте распределения примеси на границе раздела фаз  $K^*$  (рис. 102):

$$K^* = \frac{C_D}{C_D^i}. \quad (5-24)$$

С учетом уравнения (5-22) и принимая во внимание, что  $f = K_D^i - K_D^r$ , получаем

$$K^* = \frac{K_0}{1 + f/K_D^r}. \quad (5-25)$$

Таким образом, в общем случае коэффициент распределения на границе раздела фаз не равен равновесному коэффициенту распределения и является функцией скорости кристаллизации. Это обстоятельство далеко не всегда принимают во внимание.

Коэффициент распределения на границе раздела фаз является макроскопической характеристикой поверхности раздела и определяется структурой поверхности в атомном масштабе и особенностями элементарных процессов кристаллизации. Рассмотрению процесса захвата примеси ступенчатой поверхностью, состоящей из элементарных ступеней, посвящены работы [97, 98]. В этом случае процесс складывается из диффузии примеси в объеме внешней среды; обмена примесью между средой и адсорбированным на грани слоем; захвата примеси ступенью; захлопывания ступенью поверхностного слоя кристалла, отложенного предыдущей ступенью; диффузии примеси в твердой фазе. В большинстве практических случаев выращивания концентрации примеси в среде вблизи ступенчатой поверхности практически постоянна, а примесь, адсорбированная на грани перед ступенью, находится в равновесии с примесью в прилегающем участке внешней среды. В основе зависимости коэффициента распределения от скорости роста лежит различие равновесных концентраций примеси в объеме кристалла и его поверхностном слое. Растущая элементарная ступень оставляет за собой новый слой

кристаллического вещества, концентрация примеси в котором равна  $K_{ст}C_D^i$ , где  $K_{ст}$  — коэффициент захвата примеси ступенью, который обычно равен равновесному коэффициенту распределения между поверхностным слоем кристалла и средой  $K_0^n$ . После того как данная ступень отложила новый слой кристалла, следующая за ней ступень захлопывает этот слой, переводя его в объем кристалла, где равновесная концентрация равна  $K_0C_D^i$ ; здесь  $K_0$  — равновесный коэффициент распределения для объема кристалла. Время между последовательными прохождениями ступеней равно  $a/f$ , где  $a$  — высота ступени,  $f$  — нормальная скорость роста поверхности. Если это время велико по сравнению с диффузионным временем релаксации  $a^2/D_s$  ( $D_s$  — коэффициент диффузии примеси в твердой фазе), то в захлопнутом слое за счет диффузии устанавливается равновесная концентрация  $K_0C_D^i$ . В этом случае ( $f \ll D_s/a$ ) коэффициент захвата примеси поверхностью равен равновесному коэффициенту распределения  $K_0$ . При  $f \gg D_s/a$  диффузионные процессы в твердой фазе не успевают пройти, и коэффициент захвата будет равен равновесному коэффициенту распределения между поверхностным слоем кристалла и средой, что, как правило, выполняется для низкотемпературных систем, где  $D_s$  достаточно мал. Для систем с высокой температурой плавления величина  $D_s/a$  попадает в интервал обычных скоростей роста. В этом случае коэффициент распределения на границе раздела фаз существенно зависит от условий кристаллизации. При больших скоростях роста  $K^* = K_0^n$ .

Экспериментальная проверка изложенной теории осуществлена в работе [98] на примере кремния. При высоких скоростях роста были получены предельные значения коэффициентов распределения легирующих примесей, существенно отличающиеся от единицы и хорошо согласующиеся со значениями  $K_{ст}$ , рассчитанными теоретически. В данном случае  $K_{ст}$  равен не просто  $K_0^n$ , а  $\frac{1}{2}(K_0^n + K_0)$ , так как в решетке алмаза отложенный ступенью слой состоит из двух атомных слоев. На зависимость коэффициента распределения на границе раздела фаз от условий кристаллизации (при рассмотрении с позиций осуществления обменных реакций между твердой и жидкой фазами) указано и в ряде других работ [99—101].

Таким образом, в общем случае величина коэффициента распределения на границе раздела фаз определяется кинетикой процессов роста на фронте кристаллизации и должна зависеть от скорости роста, ориентировки границы раздела, природы и концентрации примеси.

Для полупроводников существенное влияние на величину  $K^*$  могут оказывать и специфические электрические свойства поверхности кристалла. Наличие поверхностных состояний и связанное с ним искривление энергетических зон является в данном случае дополнительным фактором, приводящим к различию равновесных концентраций примеси в поверхностном слое и объеме кристалла [102—104].

В зависимости от величины коэффициента диффузии примеси в твердой фазе расплав находится в равновесии либо с поверхностью полупроводника (медленно диффундирующая примесь), либо с его объемом (быстрая диффузия) [105]. Рассматривая границу раздела кристалл — расплав как барьер Шоттки (металл — полупроводник), авторы [105] сделали вывод о том, что концентрация электронов на поверхности полупроводника, определяемая высотой барьера, является функцией температуры и не зависит от концентрации примеси. Для медленно диффундирующих примесей это приводит к линейной зависимости между содержаниями электрически активной примеси в кристалле и в расплаве даже в области концентраций, превышающих концентрацию собственных носителей тока при температуре фазового перехода  $T$  в отличие от рассмотренной ранее зависимости в степени  $1/2$ , характерной для быстродиффундирующих примесей — см. уравнение (5-8)].

Линейную зависимость между содержанием примеси в расплаве и кристалле наблюдали при выращивании объемных монокристаллов арсенида галлия, легированных элементами VI группы, в работе [126] и при исследовании поведения теллура в GaAs в процессе жидкофазовой эпитаксии [105].

Рассмотренная выше зависимость коэффициента распределения на границе раздела фаз от целого ряда факторов в значительной мере определяет анизотропию в сегрегации примесей при выращивании монокристаллов из расплава и из газовой фазы. Эта зависимость достаточно подробно исследована на примере арсенида галлия рядом авторов [106—110, 133, 150].

Существенное влияние на распределение примеси между кристаллом и расплавом оказывают процессы переноса в последнем. В условиях полного перемешивания расплава концентрацию легирующей примеси в нем можно поддерживать практически постоянной по всему объему. При этом распределение примеси между фазами описывается коэффициентом распределения на границе раздела  $K^*$ .

При кристаллизации с конечной скоростью в условиях ограниченного отвода оттесняемой растущей поверхностью примеси в расплав (для систем с  $K_0 < 1$ ) у границы раздела фаз в расплаве возникает слой, обогащенный примесью. Величина концентрационной неоднородности расплава у фронта кристаллизации определяется условиями выращивания кристалла: соотношением между скоростью кристаллизации, скоростью диффузии примеси в расплаве и характером его перемешивания.

При отсутствии конвективного или принудительного перемешивания характер переноса примесей в расплаве определяется чисто диффузионными процессами. Задача распределения примеси между кристаллом и расплавом в этих условиях решена в [111, 112].

Наибольший интерес с практической точки зрения представляет промежуточный случай — распределение примесей при выращивании кристаллов в условиях неполного перемешивания расплава [113]. Решение получено в предположении, что перемешивание расплава в процессе роста кристалла приводит к появлению ламинар-

ных потоков в жидкости. При таком перемешивании на границе с твердым телом образуется тонкий пограничный слой жидкости толщиной  $\delta$ , где поток примеси от слитка в расплав контролируется только диффузией. За пределами этого слоя движение жидкости поддерживает равномерную концентрацию примеси, равную  $C_{ж}$  (рис. 102). В установившемся состоянии для концентрации примеси на границе раздела кристалл — расплав  $C_i$  решение имеет вид

$$\frac{C_{ж} - C_{ТВ}}{C_i - C_{ТВ}} = \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right). \quad (5-26)$$

В этих условиях целесообразно ввести понятие об эффективном коэффициенте распределения между кристаллом и расплавом

$$K_{эф} = \frac{C_{ТВ}}{C_{ж}}, \quad (5-27)$$

где  $C_{ж}$  — концентрация примеси в расплаве за пределами диффузионного слоя.

Величина  $K_{эф}$  связана с коэффициентом распределения на границе раздела фаз соотношением

$$K_{эф} = \frac{K^*}{K^*(1 - K^*)e^{-f\delta/D}}. \quad (5-28)$$

В конкретных условиях выращивания по методу Чохральского, когда перемешивание расплава осуществляется за счет вращения слитка,

$$\delta = 1,6D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (5-29)$$

где  $\nu$  — кинематическая вязкость жидкости;

$\omega$  — угловая скорость вращения кристалла.

Как и величина  $K^*$ , эффективный коэффициент распределения зависит от ориентировки границы раздела фаз, скорости кристаллизации и концентрации примеси, а, кроме того, и от условий перемешивания расплава. При интенсивном перемешивании расплава  $K_{эф} \rightarrow K^*$ .

При легировании летучими примесями или при выращивании кристаллов разлагающихся соединений существенное влияние на характер распределения примеси или избыточного (по отношению к стехиометрическому составу) компонента соединения перед фронтом кристаллизации в расплаве может оказывать массообмен расплава с газовой фазой. В этих условиях концентрация примеси в сечении расплава, перпендикулярном направлению кристаллизации, непостоянна, и в отличие от [111—113], где рассматривается одномерный случай, для оценки распределения в расплаве перед фронтом кристаллизации требуется решение двумерной задачи. Такая задача

на примере горизонтальной направленной кристаллизации в контейнере рассмотрена в [114]. Решение получено в следующем виде:

$$\frac{C(x, y)}{C_p} = \frac{4qf}{D\pi} \sum_{n=1, 3, 5, \dots}^{\infty} \times$$

$$\times \frac{\exp[\Gamma_{1n}x + \delta(\Gamma_{2n} - \Gamma_{1n})] - \exp(\Gamma_{2n}x)}{n\{\Gamma_{2n} + qf/D - (\Gamma_{1n} + qf/D) \exp[\delta(\Gamma_{2n} - \Gamma_{1n})]\}} \sin \frac{\pi n}{2l} y, \quad (5-30)$$

где

$$\Gamma_{1n, 2n} = -f/2D \pm \sqrt{f^2/4D^2 + (\pi^2 n^2)/4l^2}.$$

Здесь  $C(x, y)$  — избыток концентрации летучей примеси над равновесным ее значением  $C_p$  в точке расплава с координатами  $x$  и  $y$ ;

$f$  — скорость кристаллизации;

$D$  — коэффициент диффузии примеси;

$l$  — глубина расплава;

$\delta$  — эффективная толщина диффузионного слоя;

$q = 1 - K^*$ .

На рис. 103 приведены типичные расчетные кривые, полученные по уравнению (5-30). При построении кривых учитывали только первый член ряда, поскольку сам ряд сходится достаточно быстро.

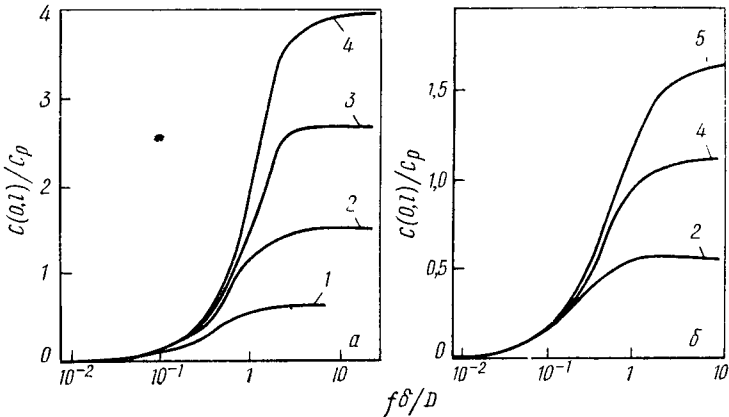


Рис. 103. Распределение летучей примеси в расплаве у границы раздела фаз при горизонтальной направленной кристаллизации в контейнере при  $y = 0, x = 0$  [114]:

$a - q = 1$ ;  $б - q = 0,6$ ; 1 —  $f\delta/D = 0,625$ ; 2 — 1,25; 3 — 1,875; 4 — 2,5; 5 — 5,0

Зависимость для  $q \approx 1$  имеет место при легировании примесями с  $K^* \ll 1$  или при избытке в расплаве одного из компонентов разлагающегося соединения.

Как видно из рис. 103, величина  $C$  существенно меняется в зависимости от  $f\delta/D$  только в диапазоне  $5 \cdot 10^{-2} \div 5$ . При величине  $D = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с и  $f = (1 \div 8) \cdot 10^{-4}$  см/с область резкого изменения соответствует эффективным толщинам диффузионного слоя  $\delta$ ,

равным  $10^{-2} \div 1$  см, т. е., по-видимому, охватывает часто встречающийся в практике интервал значений  $\delta$ . Если  $f\delta/D < 5 \cdot 10^{-2}$ , то можно считать, что в расплаве происходит полное перемешивание, тогда как при  $f\delta/D > 5$  распределение примеси в расплаве контролируется диффузией.

В той же работе проведены количественные оценки изменения отношения  $C(x, y)/C_p$  у фронта кристаллизации по глубине расплава.

Наиболее распространенным на практике способом определения  $K_{эф}$  является анализ распределения примеси по длине выращиваемого слитка. Часто, особенно, если распределение примеси по длине кристалла не поддается простому математическому описанию, величину  $K_{эф}$  оценивают по отношению концентрации примеси в начальной части слитка к исходной концентрации ее в расплаве. Методы обработки экспериментальных данных при определении эффективных коэффициентов распределения описаны в работах [115—121].

При определении эффективных коэффициентов распределения важно правильно оценить влияние различных параметров процесса на поведение примеси в процессе плавки. Рассмотрим для примера влияние условий перемешивания расплава. При прочих равных положениях величина  $K_{эф}$  будет существенно зависеть от интенсивности перемешивания, определяемого условиями плавки (конвективное, механическое, электромагнитное, с помощью ультразвука и др.). При конвективном перемешивании характер распределения легирующей примеси в расплаве, а следовательно, и величина эффективного коэффициента распределения будут в значительной степени определяться природой расплава, характером теплового поля в нем, геометрией расплавленной ванны и пр. Изменение скорости кристаллизации должно в данном случае влиять не только на «темпы» оттеснения примеси в расплав растущим слитком (при  $K_0 < 1$ ), но и на характер переноса примеси, так как оно связано с изменением температурных градиентов у границы раздела фаз в расплаве, а следовательно, и с изменением условий конвекции. В условиях электромагнитного перемешивания существенную роль может играть частота поля, взаимное расположение индуктора и загрузки и пр.

При механическом перемешивании расплава путем вращения выращиваемого кристалла и тигля (даже при фиксированных скоростях вращения последних) величина  $K_{эф}$  будет зависеть от взаимного направления и соотношения скоростей вращения, геометрии расплавленной ванны и уровня расплава в тигле, соотношения диаметров кристалла и тигля, так как эти факторы оказывают существенное влияние на характер перемешивания.

Если примесь отличается высокой упругостью паров над расплавом, то при определении эффективных коэффициентов распределения расплавов — кристалл необходимо учитывать взаимодействие расплава с газовой фазой. Как следует из рассмотренных ниже закономерностей, это взаимодействие в ряде случаев может оказывать решающее влияние на характер распределения примеси в выращиваемом слитке.

Объективная оценка значений  $K_{эф}$  требует обязательного учета особенностей распределения примесей в объеме выращиваемого кристалла. Эти особенности в значительной мере определяются механизмом кристаллизации и существенно зависят от условий роста. Сегрегация примесей по полосам роста, проявление эффекта грани, наличие примесных ячеистых субструктур и включений второй фазы, не говоря уже о сегрегации примесей по границам зерен при выращивании поликристаллических слитков, — все эти факторы существенно влияют на концентрацию примеси в твердой фазе и на величину эффективного коэффициента распределения (см. п. 3—5).

Имеющиеся в литературе данные по коэффициентам распределения примесей в арсениде галлия приведены в табл. 10.

Таблица 10

ЭФФЕКТИВНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПРИМЕСЕЙ В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Примесь	Коэффициент распределения по данным:						
	[122]	[123]	[124]	[131]	[132]	[133]	[125—130]
Ag	—	0,1	—	—	—	$<4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mg	—	0,3	0,3	—	0,047	0,1	—
Ca	—	$<0,02$	—	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$	—
Zn	$0,27 < K < 0,9$	0,1	0,3	—	0,36	0,40	0,42
Cd	$<0,2$	$<0,02$	0,1	—	—	—	0,02
Al	—	3,0	—	—	—	0,2	—
In	—	0,1	—	—	—	$7 \cdot 10^{-3}$	—
Si	0,14	0,1	0,1	—	0,11	0,14	0,14
Ge	0,018	0,03	0,02	—	—	0,01	0,015
Sn	—	0,03	0,02	—	0,048	0,08	$5 \cdot 10^{-3}$
P	3,0	2,0	—	—	—	3,0	—
Sb	—	$<0,02$	—	—	—	0,016	—
S	$0,5 < K < 1,0$	0,3	0,5	—	0,17	0,30	0,5 *
Te	$0,05 < K < 0,16$	0,3	0,1	—	0,025	0,059	0,046
Se	$0,44 < K < 0,55$	—	0,5	—	—	0,30	0,40
Cr	—	—	—	$6,4 \cdot 10^{-4}$	—	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
Mn	0,05	$<0,02$	—	0,021	—	0,02	—
Fe	0,03	$<0,02$	—	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Ni	—	$<0,02$	—	$6,0 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Co	—	—	—	$8,0 \cdot 10^{-5}$	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Cu	0,002	0,01—2,0	0,002	—	—	$<2 \cdot 10^{-3}$	—
Pb	—	$<0,02$	0,02	—	—	$<1 \cdot 10^{-5}$	—
Bi	—	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$	—
Be	—	—	—	—	—	3	—
C	—	0,8	—	—	—	—	—

\* Не меняется в области концентраций в кристалле до  $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , снижается до 0,16 при концентрации  $(6 \div 7) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Следует отметить значительное расхождение результатов исследований различных авторов. При наличии летучих примесей (летучими примесями в арсениде галлия являются Zn, Cd, Te, Se, S) это может быть связано прежде всего с тем, что в условиях частичного перехода примесей в газовую фазу необходимо учитывать их распределение не только между кристаллом и расплавом, но и между расплавом и газовой фазой, так как это может внести серьезные коррективы в характер распределения вводимой примеси в слитке. Существенную роль, особенно при исследовании концентрационной зависимости коэффициентов распределения, может играть образование конденсатов легирующей примеси или ее соединений с мышьяком в «холодном» конце ампулы [134].

При наличии быстродиффундирующих примесей серебра и меди на получаемые результаты могут существенно повлиять диффузия примесей из расплава в выращиваемый кристалл, а также загрязнение расплава этими примесями из аппаратуры.

Далеко не всегда учитывают влияние концентрации вводимой примеси, ориентировки выращиваемого кристалла, скорости роста и возможного отклонения состава расплава от стехиометрического. В этом отношении показательны результаты наших исследований, а также данные работы [133].

У большинства исследованных примесей до концентраций их в расплаве  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$  величина коэффициента распределения остается постоянной, при более высоких концентрациях наблюдаются значительные отклонения, обусловленные сдвигом электронно-дырочного равновесия, комплексобразованием и рядом других причин.

Как и в случае германия и кремния, у многих примесей в арсениде галлия обнаруживается соответствие между величинами коэффициентов распределения и тетраэдрических ковалентных радиусов (рис. 104). С увеличением последних наблюдается тенденция к снижению коэффициентов распределения. При радиусах  $\sim 1,45$  Å происходит резкое уменьшение величин коэффициентов распределения. По данным авторов [133], примеси с тетраэдрическими радиусами в критическом диапазоне (1,43—1,46 Å) обнаруживают сильную зависимость коэффициентов распределения от температуры, скорости кристаллизации и направления выращивания. К таким примесям относятся Te, Bi, Cd, In. В этой же работе отмечается корреляция величин коэффициентов распределения со значениями теплот сублимации соответствующих примесей.

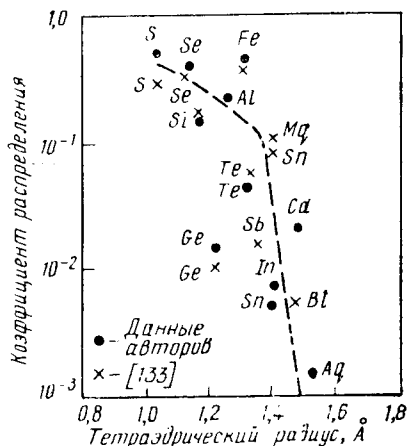


Рис. 104. Зависимость коэффициента распределения примесей в GaAs от величины тетраэдрического радиуса (значения для алюминия и кремния взяты для разбавленных растворов)

Как и в случае германия и кремния, у многих примесей в арсениде галлия обнаруживается соответствие между величинами коэффициентов распределения и тетраэдрических ковалентных радиусов (рис. 104). С увеличением последних наблюдается тенденция к снижению коэффициентов распределения. При радиусах  $\sim 1,45$  Å происходит резкое уменьшение величин коэффициентов распределения. По данным авторов [133], примеси с тетраэдрическими радиусами в критическом диапазоне (1,43—1,46 Å) обнаруживают сильную зависимость коэффициентов распределения от температуры, скорости кристаллизации и направления выращивания. К таким примесям относятся Te, Bi, Cd, In. В этой же работе отмечается корреляция величин коэффициентов распределения со значениями теплот сублимации соответствующих примесей.

Как и в случае германия и кремния, у многих примесей в арсениде галлия обнаруживается соответствие между величинами коэффициентов распределения и тетраэдрических ковалентных радиусов (рис. 104). С увеличением последних наблюдается тенденция к снижению коэффициентов распределения. При радиусах  $\sim 1,45$  Å происходит резкое уменьшение величин коэффициентов распределения. По данным авторов [133], примеси с тетраэдрическими радиусами в критическом диапазоне (1,43—1,46 Å) обнаруживают сильную зависимость коэффициентов распределения от температуры, скорости кристаллизации и направления выращивания. К таким примесям относятся Te, Bi, Cd, In. В этой же работе отмечается корреляция величин коэффициентов распределения со значениями теплот сублимации соответствующих примесей.



## Распределение примесей по длине монокристаллов

В процессе выращивания кристалла происходит сегрегация примесей, в значительной мере определяющая характер их распределения по длине и поперечному сечению слитка. Основные причины сегрегации — различие в составе жидкой и твердой фаз, находящихся между собой в равновесии, а также ограниченная скорость диффузии в твердой фазе. Существенное влияние на сегрегацию оказывает характер переноса примеси в расплаве и изменение его объема при кристаллизации.

В условиях практически полного перемешивания, при пренебрежимо малой скорости диффузии примеси в твердой фазе, одинаковой плотности обеих фаз и постоянной величине  $K^*$  на протяжении всего процесса кристаллизации распределение нелетучей примеси по длине кристалла описывается следующими уравнениями [113]: при нормальной направленной кристаллизации

$$C_{\text{ТВ}} = K^* C_0 (1 - g)^{K^* - 1}; \quad (5-31)$$

при зонной плавке

$$C_{\text{ТВ}} = C_0 [1 - (1 - K^*)] e^{-\frac{K^* x}{l}} \quad (5-32)$$

Здесь  $C_0$  — начальная концентрация примесей в расплаве;  
 $g$  — закристаллизовавшаяся часть расплава;  
 $x$  — расстояние от начала слитка;  
 $l$  — длина расплавленной зоны.

При диффузионном переносе примеси в расплаве распределение по длине подчиняется уравнению [111, 112]

$$\frac{C_{\text{ТВ}}}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{\frac{f}{D}} x}{2} \right) + \right. \\ \left. + (2K^* - 1) \exp \left[ -K^* (1 - K^*) \frac{f}{D} x \right] \operatorname{erfc} \left[ \frac{(2K^* - 1)}{2} \sqrt{\frac{f}{D}} x \right] \right\}, \quad (5-33)$$

где  $f$  — скорость кристаллизации;  
 $D$  — коэффициент диффузии примеси в расплаве.

Уравнение (5-33) справедливо для начального периода кристаллизации до установления у границы раздела фаз в расплаве стационарного распределения примеси. После этого  $C_{\text{ТВ}}$  остается постоянной практически на всей длине слитка и равной  $C_0$ . Согласно [135, 136], длина слитка, соответствующая этому переходному периоду,  $l_0 \approx D/fK^*$ .

В промежуточном случае неполного перемешивания расплава распределение примеси у границы раздела фаз описывается уравнением (5-26). При этом, как правило, для характеристики распределения примеси в кристалле используют уравнения (5-31) и (5-32) с под-

становкой в них значений эффективных коэффициентов распределения. На рис. 105 приведены качественные кривые распределения примеси при  $K_0 < 1$  по длине слитка при направленной кристаллизации в различных условиях. Характерная особенность всех кривых — неравномерное распределение примеси в монокристалле. Степень неравномерности возрастает с уменьшением величины коэффициента распределения.

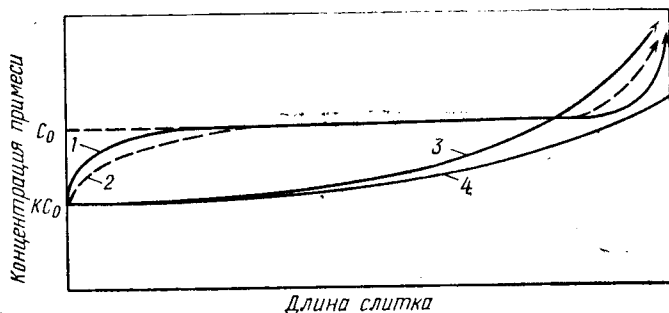


Рис. 105. Качественные кривые распределения примеси ( $K < 1$ ) по длине кристалла при направленной кристаллизации в различных условиях:

1 — диффузионный перенос в расплаве; 2 — ограниченное перемешивание расплава; 3 — полное перемешивание расплава; 4 — в условиях взаимодействия расплава с газовой фазой для летучих примесей

Значительное влияние на распределение летучих примесей в монокристаллах оказывает взаимодействие расплава с газовой фазой. Здесь следует различать два случая: 1) выращивание кристалла в условиях постоянного парциального давления паров примеси или ее летучих соединений в рабочем объеме над расплавом; 2) выращивание кристалла в условиях изменяющегося парциального давления паров примеси или ее летучих соединений. Рассмотрим оба эти случая.

#### *Постоянное парциальное давление паров примеси*

Если остаточное парциальное давление паров примеси в системе намного ниже равновесного на протяжении всего процесса выращивания, то введенная в расплав примесь беспрепятственно испаряется практически с постоянной скоростью (в области малых концентраций зависимостью скорости испарения от содержания примеси в расплаве можно пренебречь). Распределение легирующей примеси по длине кристалла определяется в данном случае суммарным влиянием сегрегационных процессов и испарения и поддается сравнительно несложному математическому описанию.

В применении к выращиванию монокристаллов по методу Чохральского с использованием уравнения Лэнгмюра и термодинамических констант, характеризующих поведение легирующей примеси в расплаве, такого рода задача решена в [137] при следующих предположениях: а) к пару примеси применимы законы идеальных газов;

б) поверхность расплава является плоской; в) примесь в расплаве распределена равномерно. Решение получено в следующем виде:

$$C = KC_0(1-g)^{K+\frac{SE}{f}-1}, \quad (5-34)$$

где  $S$  — поверхность испарения;

$$E = \beta M_s (2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}} \exp(\Delta\bar{H} - \Delta G^0)/RT. \quad (5-35)$$

Для цилиндрического тигля диаметром  $d$  при высоте незаполненной его части  $h$

$$\beta = 156,6 \frac{v}{1 + v\frac{h}{d}}.$$

В двух последних уравнениях:

$v$  — фактор конденсации;

$M_s$  — молекулярная масса растворителя;

$M$  — молекулярная масса примеси;

$R$  — газовая постоянная;

$T$  — температура расплава;

$\Delta\bar{H}$  — парциальная молярная теплота растворения;

$\Delta G^0$  — изменение свободной энергии при испарении одного моля чистой жидкой примеси.

В данном случае величина  $E$  имеет смысл константы испарения. При отсутствии испарения ( $E = 0$ ) уравнение (5-34) переходит в обычное уравнение распределения при направленной кристаллизации.

Аналогичные уравнения, но с использованием констант испарения, определяемых экспериментально, получены в работе [138].

Распределение легирующей примеси по длине кристалла при ее испарении из расплава в процессе зонной плавки рассмотрено в [139]. Распределение примеси в слитке описывается следующим уравнением:

$$C = C_0 \left[ \left( K - \frac{K}{U} \right) e^{-\frac{Ux}{l}} + \frac{K}{U} \right], \quad (5-36)$$

где

$$U = K + \varepsilon \frac{l}{f}.$$

Здесь  $\varepsilon$  — константа испарения в уравнении  $\frac{dC_{ж}}{dt} = -\varepsilon C_{ж}$ , зависящая при прочих равных условиях от формы расплавленной зоны;

$l$  — длина зоны;

$f$  — скорость перемещения зоны;

$x$  — положение фронта кристаллизации;

$C_{ж}$  — концентрация примеси в расплаве.

В условиях, когда в течение всего процесса кристаллизации над поверхностью расплава в рабочем объеме установки существует

устойчивая фаза паров легирующей примеси или ее соединений, анализ характера распределения примеси по длине выращиваемого кристалла требует уже учета специфики взаимодействия в трехфазной системе газовая фаза — расплав — кристалл. Это было рассмотрено в [140] для случая выращивания кристаллов с конечной скоростью в условиях постоянного давления пара примесного элемента над расплавом при следующих предположениях: а) примесь распределена в расплаве равномерно; б) диффузия в твердой фазе пренебрежимо мала; в) примесь  $P$  растворена в основном веществе  $A$  атомарно; г) возможные реакции в газовой фазе описываются уравнением  $P_n \rightleftharpoons nP$  и мгновенно достигают равновесия; д) равновесное распределение между жидкой и твердой фазами устанавливается мгновенно; е) коэффициент распределения между жидкой и твердой фазами постоянен и не зависит от концентрации.

Взаимодействие расплава с газовой фазой может быть описано уравнением

$$\frac{dC_{ж}}{dt} = \frac{K_n}{a} (C_{равн} - C_{ж}), \quad (5-37)$$

где  $C_{равн}$  — концентрация летучей примеси в расплаве при равновесии с газовой фазой;

$a$  — отношение объема расплава к его поверхности ( $a = V/S'$ );

$K_n$  — кинетический коэффициент обмена между жидкой и газовой фазами, равный числу молекул примеси, испаряющихся за единицу времени с единицы площади расплава при единичной разности концентраций в расплаве между текущей и равновесной.

В общем случае при наличии в газовой фазе ассоциированных комплексов типа  $P_n$  равновесная концентрация примеси в расплаве связана с ее упругостью пара соотношением

$$[P_{ж}] = K_p P_{P_n}^{1/n}. \quad (5-38)$$

С учетом взаимодействия с газовой фазой дифференциальное уравнение, описывающее распределение примеси по длине кристалла при зонной плавке, имеет вид

$$\frac{dC_x}{dx} + \left( \frac{K}{l} + \frac{K_n}{af} \right) C_x = \frac{K_n}{S_f} C_{равн} + \frac{K}{l} C_0. \quad (5-39)$$

Решение уравнения записывается так:

$$C_x = C_i e^{-\left(\frac{K}{l} - \frac{K_n}{af}\right)x} + \frac{K_n l C_{равн} + K a f C_0}{K_n l + K a f} \left[ 1 - e^{-\left(\frac{K}{l} - \frac{K_n}{af}\right)x} \right]; \quad (5-40)$$

$$C_i = C_{равн} - (C_{равн} - K C_0) e^{-\frac{K_n}{a} \tau} \quad (5-41)$$

где  $C_i$  — начальная концентрация при  $x = 0$ ;

$\tau$  — время выдержки первой зоны в расплавленном состоянии до начала ее движения.

Из уравнения (5-40) следует, что концентрация примеси в твердой фазе стремится к некоторому стационарному значению

$$C_{ст} = \frac{afKC_0 - K_n C_{равн}}{afK + K_n l}. \quad (5-42)$$

Этот факт представляет несомненный интерес при выращивании однородных по длине монокристаллов. При известных значениях  $K$ ,  $K_n$ ,  $C_{равн}$ ,  $l$ ,  $f$  легко рассчитать время выдержки первой зоны  $\tau_{ст}$ , при котором можно получить однородную концентрацию  $C_{ст}$  в слитке между значениями  $x = 0$  и  $x = L - l$  ( $L$  — длина слитка). В этом случае  $C_i = C_{ст}$  и, следовательно,

$$\tau_{ст} = \frac{a}{K_n} \ln \left[ \left( 1 + \frac{K_n l}{afK} \right) \left( \frac{C_{равн} - KC_0}{C_{равн} - C_0} \right) \right]. \quad (5-43)$$

При  $C_0 = 0$  или  $C_0 \ll C_{равн}$

$$\tau_{ст} = \frac{a}{K_n} \ln \left( 1 + \frac{K_n l}{afK} \right). \quad (5-44)$$

Полученное в работе [140] общее решение для случая направленной кристаллизации имеет достаточно громоздкий вид и его трудно использовать. В этом отношении больший интерес представляет решение, полученное в [141].

Как мы отмечали выше, основное допущение автора работы [140] основано на предположении о постоянном парциальном давлении пара примесного элемента над расплавом. В процессе выращивания легированных летучими примесями монокристаллов разлагающихся соединений это имеет место при наличии в герметизированной рабочей ампуле конденсата легирующей примеси или ее соединения с одним из основных компонентов, поддерживаемого при постоянной температуре.

В этом случае примесь  $P$  распределена между четырьмя фазами: кристаллом  $AB$ , расплавом, паром и конденсированной фазой, например,  $B_x P_y$ , находящейся в низкотемпературной зоне, — «холодном конце» ампулы.

Предположим, что:

а) давление паров примеси в ампуле обусловлено температурой «холодного конца»  $T$ , где происходит реакция  $B_x P_y$  (тв)  $\rightleftharpoons$   $xB$  (г) +  $yP$  (г), и  $P = \exp(M - D/T)$ ;

б) перемешивание расплава и газовой фазы полное вне диффузионного слоя;

в) диффузия в кристалле пренебрежимо мала;

г) эффективные коэффициенты распределения кристалл — расплав ( $K$ ) и расплав — газовая фаза ( $K'$ ) не зависят от состава расплава.

Тогда при продвижении фронта кристаллизации количество примеси в расплаве за время  $dt$  изменится из-за перехода в кристалл и испарения в газовую фазу на

$$\frac{dN}{dt} = -KCSf - K_n(C - C_r K') A(L - x), \quad (5-45)$$

где  $C$  — концентрация примеси в расплаве;  
 $S$  — площадь поверхности раздела кристалл — расплав;  
 $f$  — скорость движения фронта кристаллизации;  
 $C_r$  — концентрация примеси в газовой фазе;  
 $K'$  — коэффициент распределения расплав — газовая фаза, равный равновесному отношению  $C/C_r$ ;  
 $A$  — ширина поверхности расплава;  
 $L$  — длина лодочки;  
 $x$  — расстояние фронта кристаллизации от начала слитка.

По условию  $C_r = \gamma \exp(M - D/T)$ , где  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности, учитывающий среднюю температуру газовой фазы;  $M, D$  — константы.

Концентрация примеси в расплаве равна  $C = N/V$ , где  $V$  — объем расплава.

Дифференцируя это выражение, получаем

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dt} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}. \quad (5-46)$$

Изменение объема расплава равно

$$\frac{dV}{dt} = -Sf. \quad (5-47)$$

Подстановкой (5-45) и (5-46) в (5-47) получаем

$$V \frac{dC}{dt} = (1 - K) fCS - K_n(C - C_r K') A(L - x), \quad (5-48)$$

откуда с учетом  $f = dx/dt$  имеем

$$\frac{dC}{dx} = (1 - K) \frac{C}{L - x} - \frac{K_n A}{Sf} (C - C_r K'). \quad (5-49)$$

Подставив  $x/L = g$  в уравнение (5-49), получаем дифференциальное уравнение изменения концентрации летучей примеси в расплаве в процессе выращивания кристалла:

$$\frac{1}{(1 - K)} \frac{dC}{dg} = \frac{C}{1 - g} - \frac{F}{f} (C - C_r K'), \quad (5-50)$$

где  $F = \frac{K_n AL}{S(1 - K)}$  имеет размерность скорости.

Решение уравнения (5-50) можно записать в следующем удобном для практического использования виде:

$$C(g) = \frac{1}{\varphi(g)} \left[ C(0) + BC_{\text{равн}} \int_0^g \varphi(\xi) d\xi \right], \quad (5-51)$$

где  $\varphi(\xi) = (1 - \xi)^{1-K} e^{-B\xi}$ ,

$$B = \frac{K_n AL}{fS}. \quad (5-52)$$

При решении интервал интегрирования разбивают на равные части  $\xi$ .

Возможны три случая распределения примеси по длине кристалла.

1.  $F \ll f$ . Испарение не влияет на распределение, и уравнение (5-50) превращается в обычное уравнение Пфанна.

2.  $F \gg f$ . Равновесие между расплавом и газовой фазой устанавливается за время, значительно меньшее времени кристаллизации. Так что в первом приближении  $C = C_r K' = \gamma K' \exp\left(M - \frac{D}{T}\right)$ .

Учитывая в уравнении (5-50) члены следующего порядка малости по  $f/F$ , получаем для  $C$  второе приближение:

$$C = C_r K' \left[ 1 + \frac{f}{F} \left( \frac{1}{1-g} - \frac{\frac{d \ln C_r}{dg}}{1-K} \right) \right]. \quad (5-53)$$

Это приближение справедливо для той части слитка, где  $(1-g) \gg \gg f/F$ .

3.  $F$  соизмеримо с  $f$ . В этом случае распределение примеси по длине кристалла описывается уравнением (5-51).

Результаты, полученные в [141], использовали при изучении особенностей поведения цинка в процессе горизонтальной направленной кристаллизации арсенида галлия [143]. При этом оказалось, что в условиях образования в «холодном» конце ампулы конденсата арсенидов цинка при реальных скоростях роста кристаллов скорость перехода цинка из расплава в газовую фазу, в значительной степени определяющая характер его распределения по длине слитка, лимитируется скоростью переноса цинка в газовой фазе. Рассчитанная из экспериментальных данных эффективная величина коэффициента диффузии цинка в парах мышьяка при приведении к нормальным условиям составила  $2,6 \text{ см}^2/\text{с}$ , что примерно на порядок выше обычных значений коэффициентов диффузии в газовой фазе. Это свидетельствует о значительной роли термодиффузии и конвективного перемешивания в процессе переноса примеси в рабочем объеме.

### *Переменное парциальное давление паров примеси*

Очень часто при выращивании монокристаллов разлагающихся соединений легирование осуществляют такими летучими примесями, которые не образуют конденсата в «холодной» зоне рабочего объема. При этом вся вводимая примесь распределяется между кристаллом,

расплавом и газовой фазой. Изменение содержания примеси в расплаве вследствие сегрегации при кристаллизации должно приводить к соответствующему изменению ее содержания в газовой фазе, что при ограниченном рабочем объеме ампулы вызывает изменение парциального давления паров легирующей примеси над расплавом. Таким образом, в данном случае рост кристалла происходит в условиях непрерывного изменения парциального давления паров примесного элемента в ампуле, что должно существенно влиять на характер распределения примеси по длине слитка.

Специфика выращивания в этих условиях учтена в работе [142], выполненной с учетом конечного объема газовой фазы и реальных скоростей роста. Полученная автором зависимость распределения летучей примеси по длине кристалла в случае направленной кристаллизации при равновесии между жидкой и газовой фазами описывается уравнением

$$C_{тв}(x) = KC_0 \left( \frac{\alpha + 1 - x}{\alpha + 1} \right)^{K-1}, \quad (5-54)$$

где  $\alpha = \frac{V_r}{SK'}$ ;

$V_r$  — объем газовой среды;

$S$  — площадь поперечного сечения кристалла (длина кристалла принята за единицу);

$x$  — расстояние от начала кристалла.

Исходная концентрация  $C_0 = \frac{m}{S(\alpha + 1)}$ , где  $m$  — масса летучей примеси во всей системе.

При  $V_r = \alpha = 0$  уравнение (5-54) преобразуется в обычное уравнение распределения при направленной кристаллизации.

В условиях зонной плавки уравнение распределения примеси в слитке при  $n$ -ном проходе имеет вид

$$C_{тв_n}(x) = e^{-Kx/(\alpha+1)} \left[ C_{тв_n}(0) + \frac{K}{\alpha+1} \int_0^x C_{тв_{n-1}}(x+l) e^{\frac{Kx}{\alpha+1}} dx \right]. \quad (5-55)$$

Если первая расплавленная зона длиной  $l$  находится в равновесии с газовой фазой, то

$$C_{тв_n}(0) = KC_{ж_n}(0) = \frac{K}{\alpha+1} \left( \frac{m}{S} - \int_l^1 C_{тв_{n-1}} dx \right) \quad (5-56)$$

На рис. 106 для примера приведены результаты численных оценок распределения примеси ( $K = 0,5$ ) по длине кристаллов при нормальной направленной кристаллизации ( $n = 0$ ) и последующей зонной плавке (один и два прохода зоны,  $n = 1; 2$ ) при  $l = 0,1$  [142]. Влияние газовой фазы учитывается через величину параметра  $\alpha$ .



При  $\alpha \geq 0,1$  газовая фаза играет существенную роль в распределении примесей. Полученные результаты свидетельствуют о наличии принципиальных затруднений при очистке кристаллов от сильно

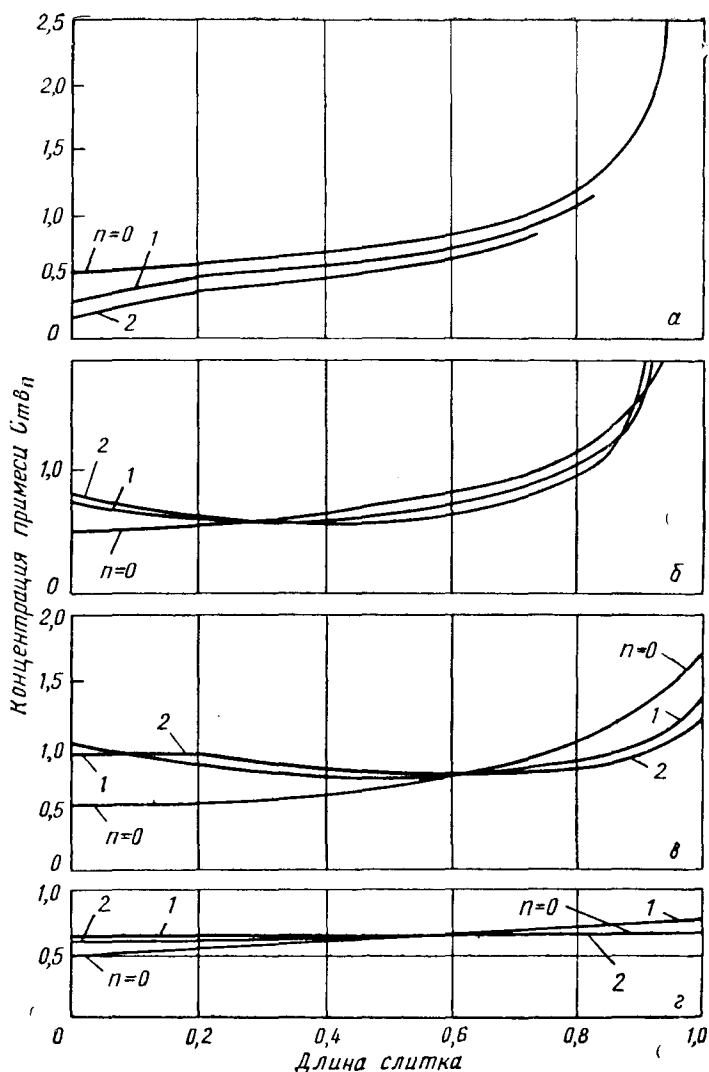


Рис. 106. Распределение летучей примеси по длине кристалла при нормальной направленной кристаллизации ( $n = 0$  и  $n = 1$ ; 2) [141]; длина зоны  $l = 0,1$ ; а -  $\alpha = 0$ ; б -  $\alpha = 0,01$ ; в -  $\alpha = 0,1$ ; г -  $\alpha = 1$

летучих примесей. В то же время в данном случае облегчается решение задачи равномерного распределения легирующей примеси по длине.

Исследование особенностей распределения летучих легирующих примесей Te, Se и Zn в процессе направленной кристаллизации арсенида галлия, выполненное в [144], показало, что при отсутствии

конденсата легирующей примеси в рабочем объеме уравнение (5-54) хорошо описывает их распределение по длине монокристаллов.

Следует отметить, что существенное влияние на характер распределения примеси в кристалле процесс испарения оказывает при отсутствии перемешивания расплава. В этих условиях, как показано в [145], взаимодействие расплава с газовой фазой может приводить к значительному сокращению длины слитка  $l_0$ , соответствующей переходному периоду [см. уравнение (5-33)].

Как следует из рассмотренных выше результатов, в общем случае примесь неравномерно распределяется по длине выращиваемых монокристаллов. В то же время эффективное использование полупроводников для изготовления приборов требует решения проблемы получения однородно легированных слитков. К настоящему времени предложено много различных методов получения кристаллов с равномерным распределением легирующей примеси по длине. Для получения однородных слитков используют программирование параметров роста, различные варианты подпитки расплава, законы диффузионного распределения и пр. Общему анализу методов борьбы с сегрегационными явлениями посвящена монография [146]. Рассмотрим лишь некоторые конкретные вопросы, связанные в основном с распределением летучих примесей.

Как следует из уравнения (5-31), в начальной части выращиваемого слитка примесь должна быть распределена наиболее равномерно. В связи с этим самым простым способом получения однородных монокристаллов при направленной кристаллизации является использование приблизительно равномерной начальной их части. Этот метод обеспечивает достаточно высокий выход лишь при легировании примесями с коэффициентами распределения, достаточно близкими к единице. При выращивании небольших монокристаллов из расплава большой массы этот метод можно распространить и на примеси с меньшими коэффициентами распределения. Однако эффективность процесса в этом случае невелика. Кроме того, при использовании больших загрузок увеличиваются размеры аппаратуры, возрастает вероятность дополнительного загрязнения и возникают осложнения при повторном использовании остатка из контейнера в связи с трудностью отделения его в ряде случаев от кварца.

Другой метод получения однородных монокристаллов — программированное изменение величины эффективного коэффициента распределения примеси. В основе метода лежит зависимость величины  $K$  от условий роста, прежде всего от скорости кристаллизации и интенсивности перемешивания расплава. Изменяя по соответствующей программе скорость выращивания или скорость вращения затравки и тигля (при выращивании по методу Чохральского), можно подобрать такие условия кристаллизации, при которых накопление примеси в расплаве за счет сегрегации (при  $K < 1$ ) будет компенсироваться соответствующим уменьшением величины эффективного коэффициента распределения. Последнее обеспечит постоянное содержание легирующей примеси в монокристалле. Основной недостаток метода — непрерывное изменение условий кристаллизации

на протяжении всего процесса. С изменением скорости роста или скорости вращения кристалла и тигля изменяются тепловые условия у границы раздела фаз. Это требует при получении кристаллов заданного диаметра и с контролируемой формой фронта кристаллизации одновременного программирования теплового режима, что сильно усложняет процесс. Кроме того, далеко не для всех примесей удастся подобрать реально осуществимую программу изменения параметров роста, особенно в условиях, когда возможно испарение легирующей примеси из расплава. При этом для разлагающихся соединений верхние пределы по допустимым скоростям роста достаточно совершенных монокристаллов, как правило, ограничены.

Большая группа методов получения однородных монокристаллов основана на поддержании в течение всего процесса постоянной концентрации легирующей примеси в расплаве за счет его подпитки. Подпитка может быть осуществлена при добавлении компонентов из твердой и жидкой фаз или с использованием газовой фазы в качестве источника или поглотителя примеси. Методы этой группы заслуживают наибольшего внимания.

При легировании арсенида галлия летучими примесями особенно эффективны варианты подпитки из газовой фазы. Рассмотрим [см. уравнение (5-50)] снова перечисленные выше три случая распределения примесей применительно к проблеме получения однородно легированных монокристаллов.

В первом случае распределение примеси практически не зависит от температуры «холодного» конца. Во втором случае при постоянной температуре «холодного» конца в кристалле самопроизвольно поддерживается практически равномерная концентрация примеси. Дифференцируя уравнение (5-53), получаем степень неоднородности кристалла по длине

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dg} = \frac{f}{F} \frac{1}{(1-g)^2} \quad (5-57)$$

В третьем случае равномерность концентрации легирующей примеси по длине можно поддерживать, регулируя  $C_r$  либо  $f$ . Рассмотрим это подробнее.

1.  $f = \text{const}$ . Условием равномерного распределения является тождество  $dC/dg = 0$ . Приравнявая к нулю правую часть уравнения (5-50), получаем

$$C_r K' = C \left[ 1 - \frac{f}{F} \frac{1}{(1-g)} \right] \quad (5-58)$$

Так как уже в начальный момент кристаллизации концентрация примеси в газовой фазе не должна находиться в равновесии с содержанием примеси в расплаве ( $C_1 K' \neq C$ ), то перед началом кристаллизации следует уменьшить  $C_r$  от величины  $C/K'$  до  $C/K' (1 - f/F)$ .

При  $K > 1$  ( $F < 0$ ) концентрацию примеси в газовой фазе по мере роста кристалла необходимо увеличивать по уравнению (5-58), т. е. по гиперболическому закону, а при  $K < 1$  ( $F > 0$ ) эту концен-

трацию следует уменьшить. Концентрация примеси в газовой фазе  $C_r$  может быть ограничена снизу, например, температурой конденсации одного из компонентов полупроводникового соединения  $T_{кр}$ .

Этой температуре «холодного» конца ампулы соответствует критическая концентрация примеси

$$C_r^{кр} = \gamma \exp \left( M - \frac{D}{T_{кр}} \right).$$

Из уравнения (5-58) следует, что  $C_r^{кр}$  достигается в точке

$$g_{кр} = 1 - \frac{f/F}{1 - K' C_r^{кр}/C}. \quad (5-59)$$

Если  $K' C_r^{кр} \ll C$ , то  $g_{кр} = 1 - \frac{f}{F}$ ; таким образом, отношение  $f/V$  имеет здесь смысл неоднородной остаточной доли кристалла и является критерием эффективности процесса получения однородного легированного слитка.

В параметр  $F$  входит геометрический множитель  $AL/S$ , равный для прямоугольных лодочек  $L/b$ , где  $b$  — глубина расплава. Таким образом, для увеличения эффективности процесса легирования в таких лодочках необходимо увеличивать отношение длины слитка к глубине расплава, а также уменьшить скорость выращивания.

На практике, особенно при выращивании слаболегированных кристаллов, возможен случай, когда  $C < K' C_r^{кр}$ . В этих условиях для получения однородных по длине кристаллов компенсацию эффекта отгеснения примеси в расплав (при  $K < 1$ ) испарением можно осуществить, регулируя величину  $C_r$  путем изменения средней температуры рабочей ампулы. Рассмотрим этот случай, принимая для простоты  $F \gg f$ . Количество примеси в газовой фазе в процессе выращивания равно

$$N_r = V_r \frac{C}{K'} T_p \bar{T}_r^{-1}, \quad (5-60)$$

где  $V_r$  — объем газовой фазы;

$T_p$  — температура расплава;

$\bar{T}_r^{-1}$  — усреднено по объему ампулы ( $T_r$  — температура газовой фазы).

Давление принимается постоянным.

Из условия баланса примеси получаем уравнение изменения количества примеси в газовой фазе в процессе выращивания

$$N_r = N_{r_0} + CV_0 (1 - K) g. \quad (5-61)$$

Подставляя (5-60) в (5-61), получаем закон изменения средней температуры ампулы с ростом  $g$ .

Температура стенок ампулы не может быть ниже  $T_{кр}$ , т. е.  $\bar{T}_r^{-1} < T_{кр}^{-1}$ . С учетом последнего максимальная длина однородной части

слитка равна

$$g_{\max} = \frac{\frac{T_{\text{кр}}^{-1}}{T_{\text{r}}^{-1}} - 1}{\frac{V_0}{V_{\text{r}}} \frac{(1-K)}{T_0^{-1} T_{\text{p}}} K'} \quad (5-62)$$

Из уравнения (5-62) видно, что изменение температуры газовой фазы не является эффективным методом получения однородных кристаллов, и его целесообразно использовать лишь при достаточно малом  $V_0/V_{\text{r}}$ .

2.  $C_{\text{r}} = \text{const}$ .

Из уравнения (5-58) следует, что в этом случае скорость выращивания должна изменяться пропорционально незакристаллизовавшейся доле слитка:

$$f = F \left( 1 - \frac{K' C_{\text{r}}}{C} \right) (1 - g). \quad (5-63)$$

Поскольку в рассматриваемом случае управлять процессом можно только путем изменения  $f$ , то величину  $C_{\text{r}}$  для ускорения процесса удобнее свести к минимуму, т. е. до  $C_{\text{r}}^{\text{кр}}$ . Этот метод управления целесообразно применять тогда, когда величина  $F$  не превышает обычных скоростей выращивания.

Критерием эффективности метода является время, необходимое для кристаллизации доли слитка  $g$ . Интегрируя уравнение (5-63) с учетом  $f = L \frac{dg}{dt}$ , получаем

$$t = \frac{L}{F} \ln \frac{1}{1-g}. \quad (5-64)$$

Если же  $F$  незначительно превышает обычные скорости роста, то начальную часть процесса целесообразно проводить при постоянной  $f$ , а при достижении  $C_{\text{r}}^{\text{кр}}$  перейти на режим с переменной  $f$ .

Как следует из результатов, полученных в [142], взаимодействие расплава с газовой фазой в значительной степени облегчает получение однородно легированных монокристаллов и при зонной плавке. Уравнение распределения летучей примеси по длине кристалла при зонном выравнивании с целевой загрузкой в первую зону при одном проходе через чистую заготовку имеет следующий вид:

$$C_{\text{тв}}(x) = \begin{cases} \frac{PK}{Sl(1+\alpha)} \exp \left[ -\frac{Kx}{l(1+\alpha)} \right] & \text{при } 0 \leq x \leq L-l \\ \frac{PK}{Sl(1+\alpha)} \exp \left[ -\frac{K(L-l)}{l(1+\alpha)} \right] \times \\ \times \left[ \frac{l(1+\alpha)}{l(1+\alpha)-(x-L+l)} \right]^{(1-K)} & \text{при } L-l \leq x \leq L, \end{cases} \quad (5-65)$$

где  $L$  — длина слитка.

Экспериментальные данные работы [144] подтверждают высокую эффективность использования процессов подпитки с участием газовой фазы для повышения однородности легированных летучими примесями монокристаллов арсенида галлия.

При легировании арсенида галлия нелетучими примесями при  $K \ll 1$  можно успешно применять зонную плавку с целевой загрузкой примеси в первую зону [146], а также выращивание по методу Чохральского с использованием плавающего [147] или капиллярного тигля [148].

### *Распределение примесей в поперечном сечении монокристаллов*

При неплоской форме фронта кристаллизации сегрегация примеси в процессе роста является источником неравномерного ее распределения и в поперечном сечении монокристалла. В данном случае следует учитывать по крайней мере два эффекта.

Первый из них заключается в том, что при искривлении границы раздела фаз различные части одного и того же поперечного сечения слитка кристаллизуются в разное время, что влияет на состав расплава при выращивании. При выращивании по методу Чохральского, в предположении справедливости уравнения распределения (5-31), этот эффект на примере нелетучей примеси при  $K < 1$  рассмотрен в работе [149]. Решение получено в следующем виде: для выпуклого в расплав фронта кристаллизации и для вогнутого в расплав фронта кристаллизации соответственно:

$$\frac{C_2}{C_1} = \left(1 - \frac{h}{1-g_1}\right)^{K-1}; \quad (5-66)$$

$$\frac{C_2}{C_1} = \left(1 - \frac{h}{1-g_1}\right)^{1-K}.$$

Здесь  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации примеси в центре и у края поперечного сечения слитка соответственно;

$h$  — параметр, характеризующий кривизну фронта кристаллизации.

Из полученных результатов следует несколько практических выводов.

1. При выпуклом фронте кристаллизации концентрация примеси у краев плоского поперечного сечения кристалла должна быть выше, чем в центре; при вогнутом фронте кристаллизации — наоборот.

2. Неравномерность распределения примесей по поперечному сечению слитка возрастает с увеличением кривизны фронта кристаллизации.

3. При неизменной форме фронта кристаллизации по длине слитка неравномерность распределения примеси в поперечном сечении возрастает по мере роста монокристалла.

4. Чем больше коэффициент распределения примеси отличается от единицы, тем при прочих равных условиях больше неравномерность распределения примеси в поперечном сечении монокристалла.

На этот эффект накладывается эффект, обусловленный возникновением в расплаве при искривлении фронта кристаллизации преимущественных потоков примеси, оттесняемой растущей поверхностью. При этом в условиях недостаточно хорошего перемешивания в непосредственной близости от фронта кристаллизации в расплаве могут образовываться области с разным содержанием примеси, и это распределение будет наследоваться растущим кристаллом<sup>1</sup>.

Пусть выращиваемый со скоростью  $f$  кристалл имеет вогнутый фронт кристаллизации (рис. 107). Нормальная скорость роста слитка равна

$$f_n = f \cos \theta, \quad (5-67)$$

где угол  $\theta$  характеризует кривизну фронта кристаллизации.

Дифференциальное уравнение, определяющее поток примеси в расплаве, имеет вид [113]

$$D \frac{d^2 C_{ж}}{dz^2} - f_n \frac{dC_{ж}}{dz} = 0, \quad (5-68)$$

где  $z$  — расстояние от фронта кристаллизации.

Граничное условие на фронте кристаллизации можно записать следующим образом:

$$(C_0 - C_s) f_n + D \frac{dC_{ж}}{dz} = 0. \quad (5-69)$$

При этом решение уравнения (5-68) записывается в виде

$$C_{ж}(z) = C_L \left( \frac{1}{K^*} - 1 \right) \exp \left( - \frac{z}{\delta_n} \right) + C_L, \quad (5-70)$$

где  $C_L$  — концентрация примеси в расплаве за пределами диффузионного слоя  $\delta_n$ .

В условиях слабого перемешивания  $\delta_n \approx D/f_n$ . В условиях диффузионного отвода примесь будет накапливаться перед фронтом кристаллизации в слое  $\delta_n$ . Если толщина слоя  $\delta_n$  мала по сравнению с размерами кристалла, то вдоль всей поверхности раздела фаз условия будут примерно одинаковы. С учетом особенностей выбранной системы координат, где  $z = x \cos \theta + y \sin \theta$ , уравнение (5-70) можно переписать в виде

$$C(z) = C_L \left( \frac{1}{K^*} - 1 \right) \exp \left[ \frac{(-x \cos \theta - y \sin \theta) \cos \theta}{\delta} \right] + C_L. \quad (5-71)$$

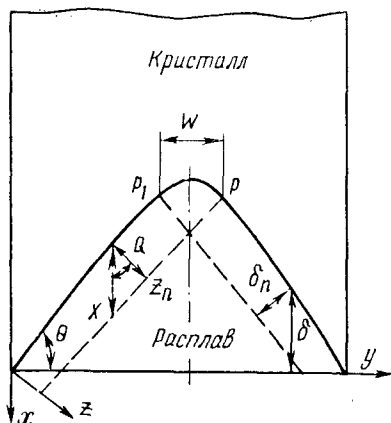


Рис. 107. Вогнутый в расплав фронт кристаллизации при выращивании слитка

<sup>1</sup> Пат. (США), № 2855030, 1959.

В результате такого распределения должен появиться дополнительный поток примеси в расплаве, перпендикулярный направлению выращивания

$$-D \left( \frac{\partial C_{ж}}{\partial y} \right) = DC_L \left( \frac{1}{K^*} - 1 \right) \frac{\sin \theta \cos \theta}{\delta} \exp \times \\ \times \left[ \frac{(-x \cos \theta - y \sin \theta) \cos \theta}{\delta} \right]. \quad (5-72)$$

При этом общий поток на единицу глубины составляет

$$\Gamma = \int_0^{\infty} -D \left( \frac{\partial C_{ж}}{\partial y} \right) dx = DC_L \left( \frac{1}{K^*} - 1 \right) \operatorname{tg} \theta. \quad (5-73)$$

Таким образом, при вогнутом фронте кристаллизации отесняемая растущим кристаллом примесь накапливается в центре, где образуется обогащенная примесью область шириной

$$\omega = \delta_n / \sin \theta = \delta / \sin \theta \cdot \cos \theta.$$

При этом концентрация примеси в этой области

$$C_{ж}(\omega) = \frac{2\Gamma}{\omega f} = 2C_L \left( \frac{1}{K^*} - 1 \right) \sin^2 \theta. \quad (5-74)$$

Отсюда следует, что при  $K^* \ll 1$  центральная часть поперечного сечения может быть существенно обогащена примесью, даже при сравнительно малых значениях  $\theta$ . При выпуклом фронте кристаллизации результирующий поток примеси в расплаве имеет противоположное направление.

В реальных условиях выращивания наличие перемешивания в расплаве уменьшает влияние этого источника неоднородности, тем не менее его следует учитывать, особенно при вогнутом фронте кристаллизации, когда перемешивание расплава у границы раздела фаз затруднено.

При легировании летучими примесями дополнительным источником неравномерного распределения в поперечном сечении монокристалла может быть испарение их из расплава [114]. При вогнутом фронте кристаллизации для примесей с  $K < 1$  испарение усугубляет неоднородность, обусловленную сегрегационными процессами. При выпуклом фронте кристаллизации эти эффекты взаимно компенсируются.

Экспериментальные исследования особенностей распределения легирующих примесей в поперечных сечениях монокристаллов арсенида галлия, выращенных в процессе горизонтально направленной кристаллизации и по методу Чохральского в условиях слабого перемешивания расплава и при исключении проявления эффекта грани (см. ниже), показывают, что наиболее неоднородными являются слитки, в процессе выращивания которых фронт кристал-



лизации был вогнут в расплав. Центральная часть поперечного сечения таких кристаллов существенно обогащена легирующей примесью.

Другим источником неоднородности монокристаллов, в частности, в поперечном сечении может быть неоднородное распределение легирующей примеси в расплаве, обусловленное характером его перемешивания. Предположение о возможном влиянии специфических потоков в расплаве, обусловленных вращением кристалла и тигля или конвекцией, на особенности макрораспределения примесей в растущем слитке сделано в ряде работ [151—154], а недавно получены непосредственные экспериментальные доказательства этого влияния [155].

Заметное влияние на однородность монокристаллов, выращиваемых методом горизонтальной направленной или зонной кристаллизации в условиях слабого перемешивания и возможного расслаивания расплава, может оказывать ликвация по плотности. Такая ликвация характерна для примесей, плотность которых значительно превышает плотность растворителя [156].

Из изложенного выше следует, что одним из решающих условий повышения однородности распределения легирующей примеси в поперечном сечении монокристалла является интенсивное перемешивание расплава в процессе кристаллизации.

Другое важное условие повышения однородности — обеспечение заданной и постоянной по длине монокристалла формы фронта кристаллизации. Наиболее благоприятен в данном случае плоский фронт кристаллизации. Форма фронта кристаллизации и характер ее изменения в процессе роста определяются тепловыми условиями у границы раздела фаз и существенно зависят от конструкции нагревательной системы и экранов, геометрии расплавленной ванны и характера ее перемешивания, скоростей кристаллизации и вращения кристалла и тигля (для метода Чохральского) и ряда других факторов [157, 158].

### 3. СЛОИСТАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

Детальное исследование распределения примесей в выращиваемых из расплава монокристаллах показывает, что оно в большинстве случаев не описывается плавными кривыми, как это следует из общей теории сегрегационных явлений, а носит сложный периодический характер. Слоистое распределение примесей наблюдали в ионных кристаллах, металлах и полупроводниках. В монокристаллах полупроводников периодические колебания в содержании примесей приводят к соответствующим изменениям оптических, электрических, механических и других свойств. Слоистое распределение примеси снижает степень очистки материала и может приводить к дополнительному увеличению плотности точечных структурных дефектов и дислокаций в монокристаллах. Все это отрицательно сказывается на качестве создаваемых из такого материала приборов.

Слоистое распределение примесей в объеме монокристалла тесно связано с характером его роста. Исследование периодических неоднородностей позволяет рассмотреть некоторые особенности механизма кристаллизации и путем создания соответствующих условий выращивания свести эти неоднородности к минимуму.

### *Экспериментальные результаты*

Слоистое распределение примесей обнаружено в монокристаллах арсенида галлия, выращиваемых по методу Чохральского, а также в процессах бестигельной зонной плавки и горизонтальной направленной и зонной кристаллизации. При исследовании периодических неоднородностей в арсениде галлия широко используют методы избирательного травления, а также различные структурные, оптические, электрические и термоэлектрические методы, рассмотренные в п. 1 настоящей главы.

Наиболее детально исследованы монокристаллы, выращенные по методу Чохральского [2—9, 26, 31—39, 47, 49—54, 159—161].

При вытягивании в запаянной кварцевой ампуле без вращения затравки и тигля кристаллы имеют обычно асимметричную форму. Граница раздела фаз не параллельна зеркалу расплава, а имеет наклон в сторону наиболее «холодной» зоны на угол до 5—7 град. На внешней поверхности таких слитков отчетливо выявляется кольцевая нарезка, которой при травлении соответствуют параллельные «полосы роста» в продольных и кольцевые неоднородности в поперечных сечениях монокристаллов. Расстояние между полосами роста в зависимости от условий выращивания колеблется в широких пределах (0,5—1000 мкм) и обычно возрастает с увеличением скорости вытягивания. В ряде случаев удается четко зафиксировать несколько систем полос роста в одном кристалле с неодинаковым расстоянием между ними. Близкие по характеру неоднородности наблюдаются и в монокристаллах, полученных вытягиванием из-под слоя флюса и при горизонтальной направленной и зонной кристаллизации, а также методом бестигельной зонной плавки [26, 30, 54, 161, 162].

На поверхности монокристаллов, выращенных с вращением затравки, часто наблюдается однозаходная винтовая нарезка. Глубина нарезки и ее шаг зависят от ряда факторов, в частности, от скоростей кристаллизации и вращения слитка, массы расплава в тигле, диаметра кристалла и пр. Так, расстояние между витками винтовой нарезки (ее шаг) равно обычно частному от деления скорости роста кристалла (с учетом опускания уровня расплава в тигле) на скорость его вращения, т. е. росту кристалла за один оборот. Глубина винтовой нарезки при прочих равных условиях уменьшается при увеличении общей массы расплава в тигле и его свободной поверхности, а также скорости вращения кристалла. В продольных сечениях кристаллов, выращенных с вращением затравки, появляется дополнительная периодическая неоднородность: помимо полос роста, описанных выше, появляются полосы роста, расстояние между которыми равно шагу винтовой нарезки. В поперечных сечениях

таких монокристаллов неоднородность имеет спиральный характер. Исследование различных косых сечений монокристаллов показывает, что выявляемая в этих случаях при травлении картина периодических неоднородностей является следствием геликоидального слоевого распределения примесей в объеме слитка. Аналогичное распределение может быть обусловлено и вращением тигля в процессе выращивания. Увеличение скорости вращения затравки приводит к существенному уменьшению не только периода, но и величины периодической спиральной неоднородности. Некоторые характерные примеры структуры внешней поверхности, а также слоев неоднородностей, обнаруженных при избирательном травлении в продольных и поперечных сечениях монокристаллов, полученных различными методами, приведены на рис. 108 и 109 соответственно.

Интересно отметить, что при вытягивании из-под слоя флюса в условиях вращения затравки и тигля геликоидальная неоднородность в монокристаллах обычно отсутствует [161].

В связи с тем что слоистое распределение примесей в монокристаллах связано с периодическими изменениями концентрации непосредственно у границы раздела фаз, по форме и расположению полос роста в продольном сечении слитка можно судить о форме фронта кристаллизации и характере его изменения в процессе выращивания. Этот метод исследования формы фронта кристаллизации за исключением некоторых специальных случаев [163] достаточно универсален и имеет несомненные преимущества, потому что он использует изменения в содержании примесей, присущие самому процессу роста, а также не связан с дополнительным введением в расплав легирующих присадок, как в методе создания  $p-n$ -переходов, что может приводить к искажению формы границы раздела.

Количественные исследования периодической неоднородности в легированных монокристаллах GaAs по величинам — концентрации носителей тока [2, 41, 47, 50, 57, 161], оптическому пропусканию [41, 52—54, 57, 159], катодолюминесценции [30, 34, 160] и фотолюминесценции [57] — в пределах разрешающей способности использованных методов выявили хорошую корреляцию с результатами избирательного травления: слоистая неоднородность в распределении примесей приводит к аналогичным изменениям электрофизических свойств монокристаллов. Периодические колебания концентрации носителей тока по полосам роста могут достигать величины  $\pm 50\%$ . При этом, как правило, наиболее неоднородны монокристаллы, полученные по методу Чохральского, а наименьшая неоднородность наблюдается в монокристаллах после горизонтальной направленной кристаллизации.

Неоднородное распределение легирующей примеси по полосам роста приводит к существенным изменениям оптических свойств монокристаллов. Особенно сильно изменяются люминесцентные свойства слитков. Так, при исследовании кристаллов, легированных до высоких концентраций теллуrom ( $n \geq 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), эффективность катодолюминесценции претерпевала периодические изменения в 2—3 раза на расстояниях 10—50 мкм [34]. Характерные результаты

получены в работе [57]. Авторы изучали слоистую неоднородность в монокристаллах, легированных теллуром до концентрации носителей тока  $(0,8-4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , после бестигельной зонной плавки. В качестве методов исследования использовали избирательное хими-

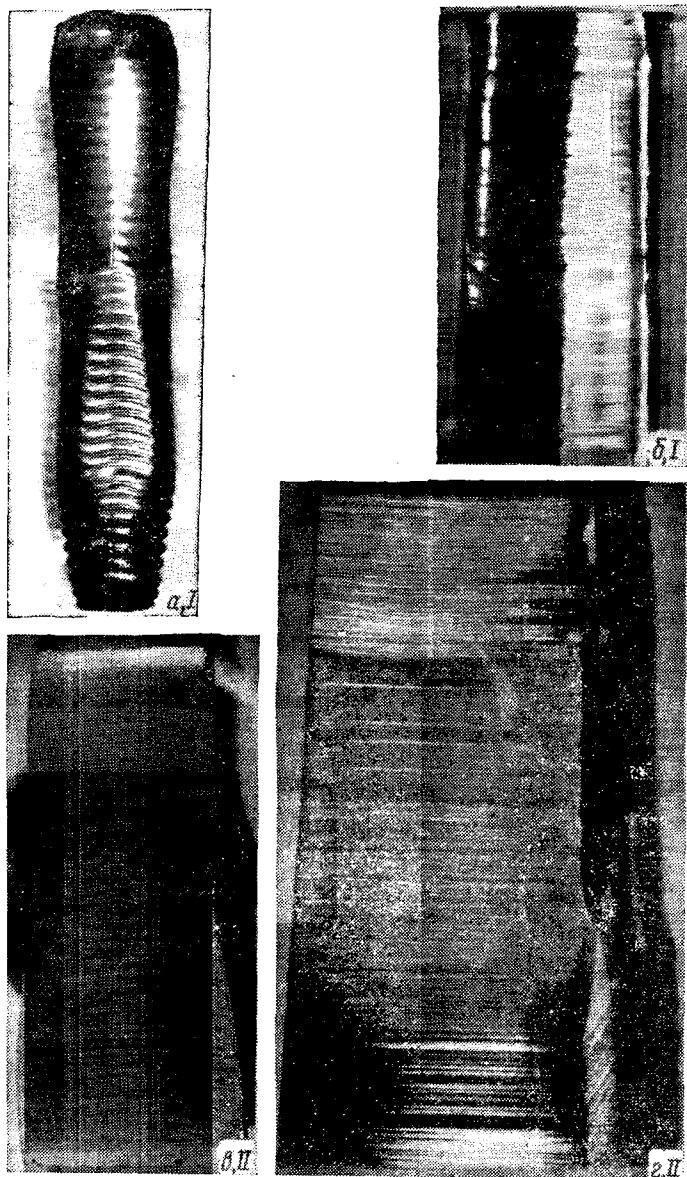


Рис. 108. Структура внешней поверхности и слоистая неоднородность в продольном сечении монокристалла: *a* — при выращивании по методу Чохральского; *b* — при горизонтальной направленной кристаллизации; *I* — внешняя поверхность; *II* — продольное сечение

ческое и анодное травление, методы измерения оптического пропускания на длине волны  $\lambda=1,9$  мкм, интенсивности спектральной фотолюминесценции при 300 и 77 К, а также концентрации носителей тока. Результаты, полученные разными методами, хорошо коррелировали между собой. При максимальных колебаниях концентрации электронов  $\pm 20-25\%$  колебания интенсивности краевой фотолюминесценции при 300 К достигали 250%. Следует отметить, что положение максимумов краевой и длинноволновой люминесценций (полоса при  $\sim 1,22$  эВ) по длине образца является функцией

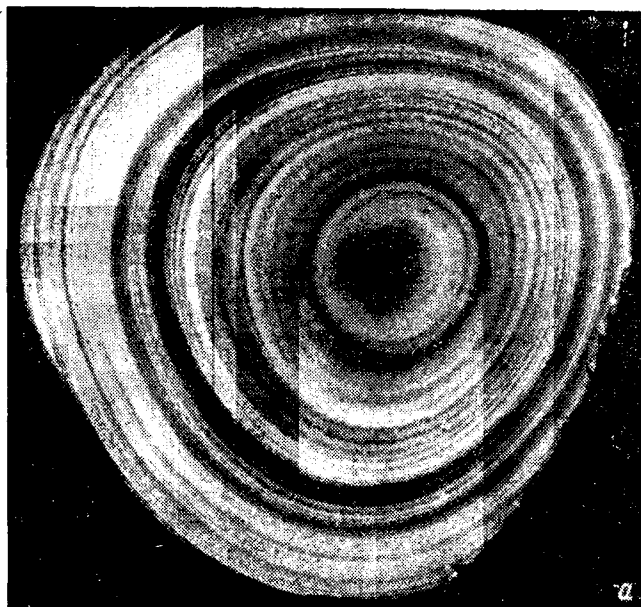


Рис. 109. Слоистая неоднородность в поперечном сечении монокристалла, выявленная при избирательном травлении,  $\times 2,5$ ;  
 а — при выращивании по методу Чохральского; б — при горизонтальной направленной кристаллизации

концентрации носителей тока в кристаллах. До концентрации  $(1 \div 2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  максимальная интенсивность краевой фотолюминесценции наблюдается в полосах роста, обогащенных легирующей примесью. При  $n \geq 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  имеет место обратная картина: в участках, обогащенных легирующей примесью, интенсивность краевой фотолюминесценции минимальная, зато заметно возрастает интенсивность длинноволнового излучения. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования концентрационной зависимости интенсивности краевой фотолюминесценции в арсениде галлия, легированном теллуром [164], и еще раз подтверждают существенную роль различного рода дефектов в формировании фотолюминесцентных свойств сильно легированных кристаллов электронного типа проводимости. Благодаря резкой зависимости люминесцентных свойств сильно легированных монокристаллов арсенида галлия  $n$ -типа от характера распределения легирующей примеси в объеме слитка методы измерения люминесценции служат одними из наиболее чувствительных методов обнаружения слоистой неоднородности. При этом измерения в широком диапазоне длин волн позволяют анализировать характер распределения в объеме кристалла различного рода центров излучательной рекомбинации, так или иначе связанных с присутствием легирующих примесей и сопутствующих дефектов.

При прочих равных обстоятельствах существенное влияние на величину периодической неоднородности в монокристаллах оказывают конкретные условия кристаллизации. Выше мы отмечали, что в большинстве случаев наиболее однородны кристаллы, полученные методом горизонтальной направленной кристаллизации. При этом наиболее сильно на величину слоистой неоднородности влияют тепловые условия у границы раздела фаз: чем меньше величины температурных градиентов у фронта кристаллизации, тем однороднее кристаллы. Аналогичные закономерности проявляются при выращивании монокристаллов по методу Чохральского в условиях отсутствия вращения затравки и тигля или при выращивании с вращением, но при наличии симметричного относительно слитка теплового поля у фронта кристаллизации, как это имеет, например, место при вытягивании из-под слоя флюса [161]. В последнем случае изменение скоростей вращения затравки и тигля, а также скорости вытягивания в достаточно широких пределах не оказывает большого влияния на характер слоистой неоднородности.

Иные условия имеют место при выращивании монокристаллов по методу Чохральского в запаянной кварцевой ампуле с применением магнитного привода подъема и вращения затравки. В установках такого типа очень сложно ликвидировать асимметрию теплового поля у фронта кристаллизации. При выращивании монокристаллов с вращением затравки в условиях сильно асимметричного теплового поля увеличение скорости вращения и уменьшение скорости вытягивания способствуют повышению однородности. Также влияет увеличение температурных градиентов у границы раздела фаз в кристалле и расплаве.

Величина и характер периодической неоднородности в монокристаллах зависят от природы и концентрации вводимых легирующих примесей. Для примесей с  $K < 1$  при прочих равных условиях величина периодической неоднородности возрастает с уменьшением коэффициента распределения примеси. Например, при одинаковой концентрации примеси кристаллы, легированные селеном ( $K = 0,40$ ), всегда однороднее кристаллов, легированных теллуром ( $K = 0,046$ ).

Интересные наблюдения по концентрационной зависимости величины периодической электрической неоднородности в монокристаллах арсенида галлия, легированных теллуром, сделаны в работе [9]. Исследование микронеоднородности распределения свободных электронов по полосам роста показало, что величина перепада концентрации носителей тока между слоями в зависимости от средней концентрации их в кристалле (в диапазоне концентраций  $10^{16} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) изменяется по кривой с максимумом, который находится в области концентраций  $(0,9 \div 2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Изучая природу этого явления, авторы отметили, что неоднородное распределение примеси приводит к возникновению в кристаллах градиентов концентрации подвижных электронов и появлению диффузионных потоков электронов из областей с большей концентрацией примеси в области, обедненные примесью. Перемещение электронов вызывает пространственное разделение зарядов и появление внутренних электрических полей. Диффузия носителей тока приводит к уменьшению микронеоднородности по концентрации носителей тока в соседних слоях по сравнению с примесной микронеоднородностью. Наличие максимума на кривой «электронной» микронеоднородности связано с тем, что в области малых концентраций носителей тока ( $n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) сказывается изменение эффекта экранирования неоднородностей в кристаллах, а в области высоких концентраций ( $n > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) влияет вырождение электронного газа и политропия донорных примесей (см. гл. 6).

Наличие максимума на кривой «электронной» микронеоднородности и связанного с ним соответствующего изменения величины внутренних электрических полей в кристалле хорошо согласуется с аналогичной концентрационной зависимостью скорости избирательного травления кристаллов с учетом электрохимического механизма процессов травления. Действительно, многочисленные наблюдения свидетельствуют о том, что наиболее четкие картины при выявлении неоднородностей в монокристаллах арсенида галлия  $n$ -типа травлением наблюдаются в области концентраций  $(1 \div 2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Интересно отметить, что при исследовании периодической оптической неоднородности монокристаллов арсенида галлия  $n$ -типа также наблюдается тенденция к изменению коэффициентов вариации измеряемых величин поглощения в зависимости от концентрации носителей тока по кривой с максимумом, располагающимся в том же диапазоне концентраций.

Наряду с чисто электрической природой наблюдаемых явлений нам представляется целесообразным рассмотреть и другой аспект этой интересной проблемы. Как показано в работе [18], увеличение

концентрации донорных примесей до значений более  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> и связанные с ним упрочнение кристаллов и облегченное переполнение дислокаций к поверхности способствуют снижению плотности дислокаций в слитке вплоть до получения бездислокационных монокристаллов. Это может иметь непосредственное отношение к наблюдаемым явлениям, так как наличие дислокаций в слитке и образование на них примесной атмосферы должно приводить к заметному снижению величины периодической неоднородности, как например, это имеет место для примеси кислорода в кремнии [165]. В этой связи следует отметить, что периодические неоднородности в виде полос роста при прочих равных условиях наиболее четко выражены в без-

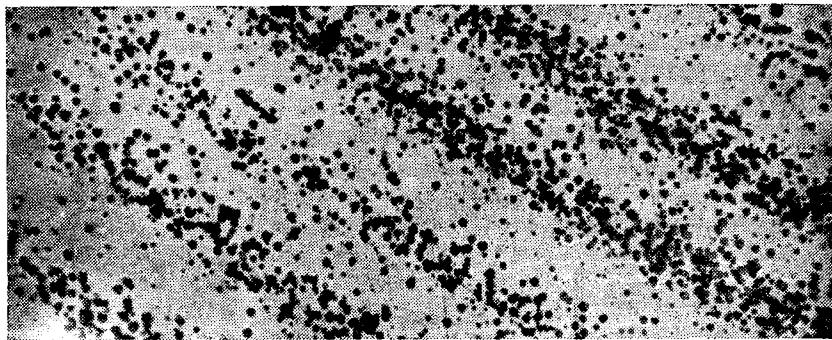


Рис. 110. Периодическое распределение недислокационных ямок травления по полосам роста в сильнолегированном теллуром монокристалле,  $\times 100$

дислокационных монокристаллах. Как правило, такие монокристаллы отличаются и большей неоднородностью электрических и оптических свойств.

Исследование структурных особенностей монокристаллов арсенида галлия, легированных до различных концентраций теллуром и другими донорными примесями, позволяет выявить ряд дополнительных интересных особенностей проявления слоистой неоднородности [17, 18].

При металлографических исследованиях сильно легированных донорными примесями монокристаллов установлено, что при высоком содержании легирующей примеси (критическая величина концентрации определяется природой примеси и условиями выращивания) в кристаллах при избирательном травлении наряду с дислокациями выявляется специфический фон более мелких ямок, плотность которых может на несколько порядков превышать плотность дислокационных ямок травления. Плотность мелких ямок травления в кристаллах с малой плотностью дислокаций ( $<10^3$  см<sup>-2</sup>) периодически изменяется по полосам роста (рис. 110): максимальная плотность ямок соответствует полосам роста, обогащенным легирующей примесью. Характерно, что в непосредственной близости от дислокаций фон мелких ямок травления отсутствует, а сами дислокации (как показывает инфракрасное просвечивание) декорируются при этом



легирующей примесью. При прочих равных условиях плотность фона мелких ямок травления возрастает с увеличением содержания легирующей примеси и уменьшением плотности дислокаций в кристалле. Существенное влияние на плотность фона оказывают тепловые условия выращивания, в частности, скорость охлаждения от температуры плавления.

Эти результаты, а также данные инфракрасной микроскопии и рентгеновской дифракционной топографии по Борманну свидетельствуют о том, что выявляемые при травлении мелкие ямки имеют недислокационную природу и тесно связаны с особенностями микрораспределения легирующей примеси в кристалле. Аналогичные выводы сделаны в работах [30, 31].

Детальные рентгеновские исследования сильно легированных донорными примесями монокристаллов, свободных от дислокаций, обнаружили ряд дополнительных важных эффектов [17, 18]. В результате дифракционного топографического исследования монокристаллов с теллуром было показано, что при высоком содержании легирующей примеси в слитке ( $n \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) контраст изображения периодической неоднородности по полосам роста может не зависеть от индексов отражающих плоскостей. С учетом результатов работы [166] это позволяет предполагать о наличии в полосах роста значительного количества тонкодисперсных выделений второй фазы. Об этом свидетельствует и обнаруживаемое часто в таких кристаллах отсутствие эффекта аномального прохождения рентгеновских лучей при исследовании по методу Борманна и наличие интенсивного диффузионного фона на топограммах при исследовании по методу Ланга.

При исследовании бездислокационных сильно легированных теллуром монокристаллов на двухкристальном спектрометре в них обнаружена блочность. В свете экспериментальных данных по дифракционной топографии можно предполагать, что эта блочность связана с дисперсными выделениями второй фазы по полосам роста и по своей природе близка к «упругой блочности», обнаруженной при распаде в бериллиевой бронзе и пересыщенных твердых растворах меди и никеля в германии [167, 168].

С частичным распадом пересыщенных твердых растворов в процессе выращивания связано, по-видимому, и аномальное увеличение периода решетки, обнаруживаемое в монокристаллах, сильно легированных теллуром [169].

Непосредственные доказательства наличия дисперсных выделений в сильно легированном арсениде галлия были получены при электронно-микроскопических исследованиях монокристаллов с теллуром [32, 33, 36, 170], селеном [35] и хромом [37]. К сожалению, на микродифракционных картинах исследованных образцов в большинстве случаев отсутствовали дополнительные рефлексы (по-видимому, из-за дисперсности выделений и их сравнительно небольшой плотности), что не позволило однозначно идентифицировать наблюдаемые выделения. Однако наличие непосредственной связи между их объемной плотностью и концентрацией легирующей примеси дает основания считать, что последняя входит в состав этих выделений.

Данные структурных исследований убедительно свидетельствуют о том, что в процессе выращивания сильно легированных монокристаллов при охлаждении от температуры плавления происходит частичный распад пересыщенных твердых растворов с образованием дисперсных выделений. Глубина распада зависит от природы и содержания легирующей примеси в кристалле, а также от конкретных тепловых условий выращивания. При прочих равных условиях распад происходит прежде всего в полосах роста, обогащенных легирующей примесью.

Таким образом, слоистое распределение примеси в объеме монокристаллов арсенида галлия связано не только с неоднородностью в пределах твердого раствора, но при высоком уровне легирования может приводить к появлению в объеме слитка тонкодисперсных выделений второй фазы. Более подробно процессы распада в полупроводниках мы рассмотрим в гл. 6.

### *О природе слоистой неоднородности в монокристаллах*

Тот факт, что слоистое распределение примесей наблюдается в монокристаллах широкого круга веществ (ионные кристаллы, металлы, полупроводники) при выращивании разными методами (направленная кристаллизация, горизонтальная и вертикальная зонная плавка, вытягивание по методу Чохральского и пр.) в самых разнообразных условиях вызывает сомнение в существовании единственной причины образования слоев. И действительно, к настоящему времени предложен ряд в той или иной мере обоснованных механизмов их образования. Общим для большинства объяснений является предположение о периодическом изменении скорости роста, которое приводит к соответствующим изменениям эффективного коэффициента распределения и поглощения примеси растущим слитком.

Изменения скорости роста могут быть обусловлены особенностями аппаратурного оформления процесса, а также природой явлений, происходящих при кристаллизации. Слоистость, вызванную причинами первого рода, мы будем называть «аппаратурной», а причинами второго рода — «фундаментальной». В реальных условиях выращивания кристаллов обычно одновременно действует несколько причин, приводящих к слоистой неоднородности. Различные типы слоев, накладываясь друг на друга, в значительной степени осложняют расшифровку наблюдаемых картин и их однозначную трактовку. В результате далеко не всегда удается связать экспериментально наблюдаемое распределение примеси с конкретным механизмом образования слоев.

#### *«Аппаратурная» слоистость*

Причины возникновения аппаратурной слоистости можно разделить на механические и тепловые. К механическим, например, относятся нестабильность скоростей вытягивания и вращения затравки и тигля, вибрация установки. Достигнутый в настоящее время уро-

вень конструирования и изготовления современной аппаратуры для выращивания монокристаллов позволяет в значительной степени ограничить влияние механических факторов. Однако в ряде случаев, особенно при выращивании таких сложных в отношении аппаратурного оформления процессов монокристаллов, как монокристаллы разлагающихся соединений, они могут быть одной из основных причин слоистого распределения примеси в объеме. Об этом свидетельствуют наши результаты по вытягиванию монокристаллов арсенида галлия в запаянной ампуле, а также данные других авторов [171, 172].

Большее распространение имеют, по-видимому, тепловые причины слоистости. К ним относятся нестабильность поддержания номинальной температуры в системе; колебания температуры расплава у фронта кристаллизации, обусловленные характером его перемешивания или наличием асимметричного теплового поля и пр. В целом ряде работ путем тщательных измерений установлено, что температура расплава в процессе выращивания очень часто является не постоянной величиной, а колеблется около некоторого среднего уровня [173—184].

Эти наблюдения имеют достаточно общий характер и сделаны при кристаллизации различными методами расплавов металлов, полупроводников и солей, в том числе расплава арсенида галлия [57, 161, 185]. Частота колебаний температуры находится в пределах 0,001—1 Гц, а амплитуда может достигать нескольких десятков градусов.

Одной из причин термических флуктуаций являются колебания подводимого к расплаву тепла и теплоотвода через держатель тигля, заправку и газовую фазу. В ряде случаев удается непосредственно связать определенную систему слоев с колебаниями подводимой мощности. Такого рода эксперименты были выполнены нами при выращивании монокристаллов арсенида галлия методом горизонтальной направленной кристаллизации, а также описаны в [173]. Показано, что образование слоев определяется не только амплитудой колебания температуры, но и скоростью ее изменения.

При выращивании монокристаллов разлагающихся соединений причиной изменения скорости роста могут также послужить колебания температуры «холодного» конца, приводящие к периодическим нарушениям стехиометрии расплава.

При прочих равных условиях влияние внешних тепловых или механических возмущений на однородность монокристалла определяется динамическими особенностями установки. В этом отношении большое значение приобретают исследования динамических особенностей процесса выращивания, для чего можно использовать частотные методы, получившие широкое распространение при исследовании систем автоматического управления. При этом на входе объекта исследования возбуждаются возмущающие колебания определенной частоты и амплитуды, а на выходе — регистрируется амплитуда выходной реакции. Исследования такого рода показывают, что установки выращивания, как и большинство теплотехнических объектов,

характеризуются значительной инерционностью, а следовательно, и значительными фильтрующими свойствами. Влияние колебаний мощности, скорости вытягивания и скорости вращения кристалла на однородность зависит от частоты входного воздействия: чем выше частота, тем сильнее сказываются фильтрующие свойства процесса, тем меньше амплитуда реакции. Из изученных параметров наибольшее влияние на разброс электрофизических свойств в выращенных кристаллах оказывают колебания мощности, а наименьшее — колебания скорости вращения кристалла и тигля. С уменьшением скорости кристаллизации влияние различного рода возмущений на однородность монокристаллов заметно снижается. При наличии надежных методов контроля однородности с высокой разрешающей способностью на основе таких исследований можно обоснованно формулировать требования к точности стабилизации входных параметров процесса при получении высококачественных монокристаллов.

Другая важная причина колебаний температуры у фронта кристаллизации — наличие специфических потоков в расплаве, обусловленных характером его перемешивания. В большинстве практических случаев выращивания монокристаллов существенную роль в перемешивании играет естественная конвекция, обусловленная наличием температурных градиентов в расплаве. Характер движения расплава в этом случае определяется безразмерным параметром — числом Ралея, — которое связано с условиями проведения процесса и тепловыми константами вещества следующим соотношением [181]:

$$Ra = C [L^4 \rho^2 C_p \varepsilon \sigma F g \beta T_p^4 / \mu \chi^2]^{3/4}, \quad (5-75)$$

где  $L$  — характеристическая длина;  
 $\beta$  — коэффициент объемного расширения;  
 $g$  — гравитационная постоянная;  
 $\mu$  — вязкость расплава;  
 $\varepsilon$  — излучательная способность расплава;  
 $\sigma$  — постоянная Стефана—Больцмана;  
 $T_p$  — температура расплава;  
 $\chi$  — коэффициент теплопроводности;  
 $\rho$  — плотность;  
 $F$  — геометрический фактор излучения;  
 $C$  — константа.

При малых значениях  $Ra$  конвекция в расплаве отсутствует; при его увеличении сначала появляется ламинарная конвекция, а при достижении некоторого критического значения числа Ралея (обычно  $Ra > 10^5$ ) конвекция становится турбулентной. Как следует из (5-75), решающее влияние на величину  $Ra$  оказывают геометрия расплавленной ванны, температура, плотность и теплопроводность расплава. При турбулентном характере конвективных потоков в расплаве температура в каждой его точке колеблется около некоторого среднего значения.

Представления о турбулентной конвекции как основной причине возникновения колебаний температуры в расплаве развиваются в целом ряде работ [57, 162, 178, 181, 186, 187].

Степень турбулентности конвекции может в определенной степени характеризоваться амплитудой и частотой температурных колебаний. При выращивании кристаллов по методу Чохральского турбулентность уменьшается по мере увеличения скорости вращения кристалла, снижения температуры расплава и при приближении к фронту кристаллизации [181]. Однако колебания температуры удается зафиксировать и при вращении измеряющей термопары в кристалл [178, 181]. Температурный градиент в расплаве — один из важнейших факторов, определяющих характер изменения в нем температуры. Если градиент ниже некоторой критической величины, то колебания температуры в расплаве не обнаруживаются [178, 179, 186]. При увеличении градиента частота и амплитуда температурных колебаний в расплаве также возрастают [178, 179]. Колебания температуры обычно аperiodичны, однако при некоторых значениях градиента они могут приобретать четко выраженный периодический характер [184, 188]. Амплитуда и частота флуктуации температуры уменьшаются при снижении количества расплава в тигле [188].

В условиях зонной плавки существенную роль играет величина расплавленной зоны. По мере уменьшения ее длины амплитуда колебаний температуры уменьшается, и затем колебания исчезают совсем, даже при больших температурных градиентах в расплаве [178, 189].

Интенсивность турбулентной конвекции, помимо рассмотренных факторов, зависит также от скорости кристаллизации, высоты столбика расплава при вытягивании по методу Чохральского, формы поверхности раздела и других причин [179, 186].

Несколько другая точка зрения на природу колебаний температуры в расплаве изложена в работах [174—176]. Изучая распределение температур в лодочке с расплавленным галлием, авторы установили, что при превышении градиентом температуры некоторого критического значения в расплаве возникают синусоидальные колебания температуры. При больших значениях температурных градиентов спектр колебаний температуры усложняется. Исследование энергетического спектра термических флуктуаций в последнем случае позволило установить, что эти флуктуации состоят из компонент, образующих систему гармоник, причем основная гармоника имеет частоту синусоидального сигнала, получаемого при малых градиентах температуры. Это привело авторов к выводу о том, что наблюдаемые колебания температуры являются по-видимому, одним из выражений сверхстабильности, возникающей при синхронном наложении потоков тепла в расплаве вследствие теплопроводности и конвекции, типа наблюдаемого во вращающихся ячейках Бенара [190]. Для возникновения этой неустойчивости требуются значительно меньшие силы возмущения, чем для появления турбулентности. Автор [191] предпринял попытку связать расстояния между поло-

сами роста, наблюдаемыми в монокристаллах кремния, выращенных с вращением тигля, с частотами, характерными для ячеек Бенара, вращающихся с той же скоростью.

Колебания температуры расплава в непосредственной близости от границы раздела фаз, обусловленные конвективным перемешиванием, приводят к соответствующим колебаниям положения фронта кристаллизации и скорости роста [162, 181, 184, 191—193]. Теоретическая оценка величины и частоты колебаний скорости кристаллизации в этих условиях приведена в [181]. Расчет выполнен с учетом существования у поверхности раздела граничного слоя расплава толщиной  $\delta$ , в котором конвективное перемешивание отсутствует. С учетом теплоемкости этого слоя и кристалла, а также зависимости кинетики роста от переохлаждения и времени колебания температуры у фронта кристаллизации должны быть меньше, чем в основной массе расплава. В связи с этим следует ожидать и уменьшения величины колебаний скорости роста при увеличении частоты колебаний температуры. При вычислениях температуру на границе слоя и расплава представляют в виде ряда Фурье

$$T_{\delta} = dT \sin \omega t + \bar{T}_{\delta}, \quad (5-76)$$

где  $\bar{T}_{\delta}$  — средняя температура за время значительно большее по сравнению с  $\omega^{-1}$  — частотой колебаний температуры;  
 $t$  — время;

$dT$  — амплитуда колебания температуры.

Составляя затем одномерное уравнение теплового баланса на фронте кристаллизации и решая его, авторы [181] определяют колебания скорости роста при малых значениях  $\delta$

$$df = (k_{\alpha} dT / \rho_s \Delta H_f \delta) \sin(\omega t + \Phi), \quad (5-77)$$

где  $k_{\alpha}$  — теплопроводность жидкости;

$\rho_s$  — плотность монокристалла;

$\Delta H_f$  — скрытая теплота кристаллизации.

Таким образом, в первом приближении амплитуда колебаний скорости роста обратно пропорциональна толщине граничного слоя  $\delta$ , прямо пропорциональна амплитуде колебаний температуры и не зависит от частоты колебаний температуры. Правда, в последнем случае авторы все же отмечают, что повышение частоты колебаний температуры должно приводить к уменьшению амплитуды колебаний скорости роста. Частота флуктуаций скорости роста равна частоте температурных флуктуаций.

Более строго путем совместного решения уравнений диффузии и теплопроводности задача о связи флуктуаций температуры в расплаве со скоростью кристаллизации и величиной примесной неоднородности рассмотрена в работах [177, 194]. В частности, в [177] показано, что зависимость между амплитудой и частотой колебаний температуры носит сложный характер. При низких частотах она стремится к постоянному значению. Однако при превышении некоторой критической частоты, которая является либо частотой термиче-

ской релаксации ( $\omega_T = 2k_\alpha/\delta_T^2$ ), либо ее примесным эквивалентом ( $\omega_C = 2D/\delta^2$ ), в зависимости от того, термодиффузия или диффузия примеси контролирует процесс, амплитуда примесной неоднородности резко уменьшается (здесь  $\delta_T$  — толщина теплового пограничного слоя). Результаты, полученные в [177, 194], свидетельствуют о том, что при некоторых критических амплитудах колебаний температуры в расплаве возможно частичное оплавление кристалла в процессе выращивания. На это же указывают данные работы [161]. При наличии оплавления степень примесной неоднородности в монокристалле существенно возрастает.

Количественному рассмотрению влияния колебаний фронта кристаллизации на распределение примесей в выращиваемом кристалле посвящены и работы [193, 195]. В предположении простого синусоидального характера колебаний показано, что в соответствии с колебаниями фронта кристаллизации происходят колебания концентрации примеси у границы раздела фаз, затухающие по мере удаления от нее. На среднюю величину концентрации примеси у фронта кристаллизации и амплитуду ее колебания существенное влияние оказывают следующие величины: коэффициент распределения на фронте кристаллизации, коэффициент диффузии примеси в расплаве, отношение средней скорости движения фронта кристаллизации к амплитуде колебания, кинематическая вязкость расплава и угловая скорость вращения кристалла (при выращивании кристалла по методу Чохральского с вращением).

Изменения скорости роста, обусловленные конвекцией, должны приводить к возникновению примесных слоев, период которых определяется частотой колебаний и скоростью кристаллизации. Это получило экспериментальное подтверждение в целом ряде работ [57, 161, 180, 181, 188].

Следует иметь в виду, что при выращивании монокристаллов по методу Чохральского принудительное перемешивание расплава вращающимся слитком также может вызвать появление турбулентных потоков в расплаве и соответствующие колебания его температуры.

В монокристаллах, полученных по методу Чохральского, очень часто причиной слоистости является асимметрия теплового поля относительно оси вытягивания. Она может возникать в результате несовпадения оси вращения монокристалла с осью симметрии теплового поля из-за несимметричности теплового поля. Практически причиной тепловой асимметрии могут быть плохая взаимная центровка тигля, кристалла и нагревателя, а также неравномерность подвода и отвода тепла [197].

При выращивании монокристалла в асимметричном тепловом поле у границы раздела фаз имеются относительно горячая и холодная зоны, причем величины температурных градиентов в зонах различны, что может отражаться на процессе кристаллизации и на характере движения расплава [190, 198—202]. Если вытягиваемый монокристалл вращается в таком поле, то скорость роста становится непостоянной по фронту кристаллизации: в областях, прилегающих к более холодным частям расплава, переохлаждение и скорость

роста увеличиваются, в областях более горячих — уменьшаются. В предельном случае при резкой асимметрии часть закристаллизовавшегося в «холодной» зоне монокристалла может даже частично оплавляться в «горячих» областях расплава [200—202].

В работе [200] показано, что если при вращении кристалла в асимметричном тепловом поле температура при полном обороте изменяется на величину  $\Delta T$ , то мгновенное значение скорости в любой точке равно

$$f = f_0 - \frac{2\pi \Delta T \omega_k}{G} \cos 2\pi \omega_k t = f_0 (1 - \alpha \cos 2\pi \omega_k t), \quad (5-78)$$

где

$$\alpha = \frac{2\pi \Delta T \omega_k}{fG};$$

$f_0$  — скорость вытягивания;

$\omega_k$  — скорость вращения кристалла;

$G$  — градиент температуры в расплаве вблизи фронта кристаллизации;

$t$  — время.

Соответственно минимальная скорость роста при каждом обороте

$$f_{\min} = f_0 (1 - \alpha), \quad (5-79)$$

Из (5-79) следует, что при  $\alpha > 1$  скорость  $f_{\min} < 0$ , т. е. происходит локальное оплавление. Степень оплавления тем выше, чем больше скорость вращения и чем меньше скорость вытягивания. Уменьшение градиента температуры в расплаве ведет к уменьшению  $f_{\min}$  и, следовательно, к увеличению вероятности оплавления.

Периодические изменения скорости роста при вращении способствуют тому, что в каждый данный момент времени в различных точках поверхности фронта кристаллизации захватывается различное количество примеси. Если учесть при этом, что монокристалл одновременно с вращением вытягивается из расплава, то можно сделать вывод, что рост в асимметричном тепловом поле приводит к появлению в кристалле геликоидальной слоистой неоднородности. Отражением геликоидального распределения примесей в объеме монокристалла являются спирали и полосы роста, выявляемые при избирательном травлении поперечных и продольных сечений соответственно. При этом расстояние между полосами роста в продольном сечении должно быть равно высоте подъема монокристалла относительно уровня расплава за один оборот.

Помимо образования слоев, выращивание кристалла с вращением в асимметричном тепловом поле приводит к появлению на его поверхности «винтовой нарезки». Выступы нарезки образуются при прохождении кристаллом более холодной зоны, а впадины — более горячей. Размеры выступов и впадин нарезки в осевом и радиальном направлении определяются: а) скоростью вращения затравки, т. е. временем прохождения данной зоны; б) скоростью вытягивания, определяющей размер шага в осевом направлении; в) величиной



тепловой асимметрии в расплаве, т. е. размерами зон и температурными градиентами в них, и пр. Как показывает опыт, глубина нарезки уменьшается с увеличением общей массы расплава в тигле, так как в этом случае местные нарушения теплового поля меньше влияют на величину тепловой асимметрии за счет большой тепловой инерции расплава. При увеличении скорости вращения глубина нарезки уменьшается из-за улучшения перемешивания расплава и выравнивания теплового поля, а также благодаря увеличению скорости прохождения каждой точкой кристалла данной зоны.

В свете рассмотренного механизма выступам винтовой нарезки на поверхности монокристалла должны соответствовать в продольном сечении полосы роста, обогащенные примесями, что и наблюдали экспериментально [204, 205].

К сходной картине распределения примесей в объеме монокристалла при выращивании с вращением в условиях асимметричного теплового поля приводит учет периодического накопления примеси в граничном слое расплава у фронта кристаллизации с соответствующим изменением равновесной температуры кристаллизации.

Следует иметь в виду, что модуляции скорости роста, обусловленные колебаниями температуры, приводят к модуляции толщины граничного примесного диффузионного слоя  $\delta$ , существенно влияющей на характер перехода примеси в растущий слиток. При количественных оценках величины слоистой неоднородности это так же должно быть принято во внимание.

#### *«Фундаментальная» слоистость*

К настоящему времени предложен ряд гипотез, объясняющих возникновение фундаментальной слоистости. Большинство из них еще не нашло четкого экспериментального подтверждения, что объясняется значительными трудностями исследования механизма кристаллизации и процессов, происходящих у границы раздела фаз в расплаве.

Одной из причин периодических колебаний скорости роста может быть периодическое изменение переохлаждения на фронте кристаллизации в процессе роста [182]. Действительно, для роста кристалла с конечной скоростью расплав должен быть переохлажден на некоторую величину  $\Delta T$ . В общем случае скорость кристаллизации пропорциональна величине переохлаждения. Затвердевание сопровождается выделением скрытой теплоты кристаллизации, которая в условиях ограниченного теплоотвода будет приводить к повышению температуры у границы раздела и к уменьшению величины  $\Delta T$ , а следовательно, и скорости роста. Если величина  $\Delta T$  станет меньше некоторого критического значения, кристаллизация может вообще приостановиться до тех пор, пока не рассеется выделившаяся теплота кристаллизации и не будет снова достигнута необходимая величина переохлаждения. Таким образом, возникают периодические изменения скорости роста, приводящие к слоистой неоднородности.

Период и амплитуда колебаний скорости кристаллизации в этом случае должны определяться следующими основными факторами:

1) термодинамическими и кинетическими характеристиками кристаллизуемого вещества, определяющими критическую величину переохлаждения, необходимую для роста кристалла с заданной скоростью;

2) природой и концентрацией присутствующих в расплаве примесей, которые, влияя на величину межфазной поверхностной энергии, также могут приводить к изменению необходимой величины переохлаждения;

3) тепловыми характеристиками системы, прежде всего температурными градиентами у границы раздела фаз, коэффициентами теплопроводности, условиями излучения и пр., определяющими скорость отвода скрытой теплоты кристаллизации.

Так для периода слоев в германии получено выражение [182]

$$d \approx \frac{cf}{\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\text{ТВ}}}, \quad (5-80)$$

где  $d$  — период слоистости;

$f$  — средняя скорость роста;

$dT/dx$  — температурный градиент в кристалле;

$c$  — постоянная, прямо пропорциональная величине скрытой теплоты плавления и обратно пропорциональная теплопроводности кристалла.

Ряд рассмотренных ниже механизмов основан на наличии в расплаве у границы раздела фаз обогащенного примесями граничного слоя. При конечных скоростях кристаллизации оттесняемая растущим слитком примесь не успевает продиффундировать от поверхности раздела в глубь расплава, и у фронта кристаллизации образуется обогащенный примесью слой. Концентрация примеси в этом слое постепенно уменьшается в направлении к основной массе расплава. Слой, обогащенный примесью, имеет пониженную температуру кристаллизации, в результате дальнейшее затвердевание при данной температуре становится невозможным. Поэтому фронт кристаллизации постепенно перемещается в область более низких температур, где кристаллизация возобновляется. Так как вниз от границы раздела концентрация примеси падает, а температура кристаллизации соответственно возрастает, то при достижении некоторой критической высоты подъема затвердевает весь примесный слой. Затем процесс повторяется, что и приводит к слоистому распределению примеси в объеме монокристалла. Такая точка зрения впервые была изложена в [206], ее разделяют и другие авторы [207].

Накопление примеси у фронта кристаллизации может вызвать появление в расплаве области концентрационного переохлаждения (см. ниже). При достижении некоторой критической величины концентрационного переохлаждения скорость кристаллизации быстро возрастает, что приводит к поглощению слитком обогащенного примесью слоя (сбросу примеси) и снятию концентрационного переохлаждения. При дальнейшем росте зона концентрационного переохлаждения образуется вновь, и процесс повторяется [2, 208—210]. Гипотезы, основанные на представлении о концентрационном

переохлаждении расплава, отличаются некоторой ограниченностью: концентрационное переохлаждение при выращивании монокристаллов полупроводников достигается лишь при сильном легировании и приводит обычно к нарушению стабильности гладкого фронта кристаллизации; образование же слоистой неоднородности наблюдается и в монокристаллах с очень малым содержанием примесей.

На основании рассмотренных представлений о влиянии на особенности кристаллизации накопления примеси в граничном слое расплава, решающее действие на величину слоистой неоднородности должны оказывать: природа и концентрация присутствующих в расплаве примесей, тепловые условия у фронта кристаллизации, скорость роста и характер перемешивания расплава.

Одна из возможных причин периодического изменения скорости роста — колебания высоты столбика расплава под вытягиваемым слитком, обусловленные периодическим изменением положения мениска [211, 212] (при этом меняется не только скорость роста, но и условия перемешивания расплава), а также зависимость теплоотвода от фронта кристаллизации от высоты столбика расплава и величины краевого угла на фазовой границе [213]. В последнем случае в системе могут возникать автоколебания с неизменной частотой и амплитудой. На характер колебаний столбика расплава, обусловленных этими факторами, существенное влияние могут оказывать имеющиеся в расплаве примеси, что в [211—213] не учитывается.

С общих позиций отклонения от термодинамического равновесия на поверхности раздела двух фаз возникновение слоев рассмотрено в [214]. При этом показано, что температура границы раздела фаз, соответствующая отсутствию фазового перехода, может отклоняться от равновесной температуры на величину, зависящую от проходящего через поверхность теплового потока. При превышении тепловым потоком некоторого критического значения положение фронта кристаллизации становится неустойчивым и возникает его гармонические колебания, которые и приводят к появлению слоев.

Слоистое распределение примесей в объеме монокристалла может быть связано и с особенностями элементарных процессов роста. При выращивании из расплава, особенно в условиях малых температурных градиентов у границы раздела, монокристаллы полупроводниковых материалов имеют огранку. Наиболее вероятный механизм роста кристалла в пределах границ — возникновение двумерных зародышей с последующим тангенциальным ростом слоя. При этом на поверхности растущего слитка наблюдаются многочисленные ступени, высота которых может колебаться в широких пределах: от нескольких десятков ангстрем до долей миллиметра [215]. Уже сам по себе рост путем образования двумерных зародышей с последующим быстрым тангенциальным разрастанием слоя является по природе своей периодическим процессом. Кроме того, ступенчатый характер роста приводит к микроликвации [216], обусловленной тем, что диффузия оттесняемых растущей поверхностью примесей будет идти гораздо медленнее от входящих углов ступеней, чем от выходящих углов. В связи с этим происходит увеличение concentra-

ции примесей у подножья ступеней и появляется слоистое распределение с периодом, равным высоте ступени. В ряде случаев такая микроликвация может быть дополнительным источником дислокаций в монокристалле [216]. Учитывая малые расстояния между слоями при проявлении этого источника периодической неоднородности, наблюдение их в реальном кристалле будет, по-видимому, затруднено, так как диффузия в процессе охлаждения слитка от температуры плавления должна приводить к существенному выравниванию концентраций примеси в соседних слоях [187].

Заканчивая рассмотрение возможных механизмов возникновения фундаментальной слоистости, следует еще раз отметить, что для большинства из них характерна сильная зависимость величины неоднородности от тепловых условий у фронта кристаллизации и от природы и концентрации присутствующих в расплаве примесей.

### *Методы борьбы со слоистой неоднородностью*

В связи с многообразием причин, приводящих к слоистому распределению примесей в монокристаллах, трудно дать универсальные рекомендации по повышению однородности. Для устранения аппаратурной слоистости необходимо повышение качества оборудования для выращивания монокристаллов; улучшение регулирования и поддержание заданного теплового режима, стабилизация работы механизмов вытягивания и вращения кристалла и тигля, устранение вибрации и пр. При этом конкретные требования к отдельным параметрам аппаратуры определяются уровнем требований к однородности распределения электрофизических параметров и структурных дефектов в монокристаллах и должны формулироваться на основе тщательного изучения динамических характеристик установки.

Как показывают экспериментальные данные [57, 161, 163, 185], одной из основных причин слоистой неоднородности распределения примесей в монокристаллах арсенида галлия, выращиваемых методами горизонтальной направленной и зонной кристаллизации, бестигельной зонной плавки, а также вытягиванием из-под слоя флюса, являются колебания температуры в расплаве, обусловленные конвекцией. Этот же источник флуктуаций скорости роста проявляется при выращивании монокристаллов широкого круга других веществ, играя одну из решающих ролей.

Один из эффективных методов уменьшения колебаний температуры в системе (вплоть до их исключения) и повышения однородности выращиваемых монокристаллов в данном случае — снижение температурных градиентов в расплаве. Это достигается соответствующей конструкцией нагревательной системы и тепловых экранов [181, 189]. Однако следует иметь в виду, что при высоком уровне легирования выращивание в условиях малого температурного градиента в расплаве ведет к нарушению устойчивости гладкого фронта кристаллизации и появлению крайне нежелательных примесных ячеистых субструктур (см. п. 5).

С этой точки зрения для подавления тепловых флуктуаций в расплаве, связанных с конвекцией, большего предпочтения заслуживают методы, связанные с наложением магнитных полей. Как показано в ряде работ [175, 177, 179, 187, 217], наложение магнитного поля на расплав, даже в условиях наличия в нем значительных температурных градиентов, позволяет исключить колебания температуры в расплаве и выращивать кристаллы без примесных полос. В данном случае эффект основан на том, что в поперечном магнитном поле движение электропроводящей жидкости подавляется из-за появления индуктивного сопротивления, которое играет роль «магнитной вязкости». Эта вязкость будет преобладать, если число Гартмана  $M$  больше единицы [218]

$$M^2 = \frac{\sigma}{\rho\nu} (\mu HL) = \frac{\text{силы магнитной вязкости на ед. объема}}{\text{силы обычной вязкости на ед. объема}}, \quad (5-81)$$

где  $\mu$  — магнитная проницаемость;

$H$  — напряженность магнитного поля;

$\sigma$  — электропроводность;

$\rho$  — плотность расплава;

$L$  — характеристический размер системы (длина, высота);

$\nu$  — кинематическая вязкость жидкости.

В достаточно электропроводных жидкостях (а к ним относятся и расплавы большинства полупроводниковых материалов) подавление конвекции наблюдается при умеренных значениях магнитных полей.

В ряде случаев к исключению колебаний температуры, связанных с конвекцией, приводит интенсивное принудительное перемешивание расплава, например благодаря наложению вращающегося электромагнитного поля [219]. Аналогичный эффект возможен при использовании усовершенствованных конструкций кристаллизационной системы, например при выращивании монокристаллов в вертикальных контейнерах с размещением затравки снизу в условиях программного снижения температуры [220]. В данном случае перегрев расплава при создании необходимого градиента температуры не приводит к возникновению конвекции. Существенным преимуществом системы является и отсутствие в ней механических перемещений.

При выращивании кристаллов методом зонной плавки слоистость, обусловленная конвекцией, может быть исключена путем сокращения длины расплавленной зоны [189]. К подобным результатам приводит применение при выращивании по методу Чохральского различных перегородок, размещаемых в тигле с расплавом [203].

Слой, вводимые вращением в асимметричном относительно оси кристалла тепловом поле (применительно к арсениду галлия это типично для выращивания по методу Чохральского в запаянной ампуле), можно устранить за счет повышения симметрии поля. Создание симметричного теплового поля у фронта кристаллизации — достаточно сложная задача. В данном случае, помимо создания соответствующей конструкции теплового узла и тщательности сборки установки, можно рекомендовать усиленное перемешивание расплава, что достигается, например, при увеличении скорости вращения вы-

ращиваемого слитка. При этом не только уменьшается период слоистости, но и выравнивается температура в ванне расплава, а также улучшается отвод от фронта кристаллизации накапливающихся там примесей. Все это способствует снижению и величины неоднородности. В ряде случаев для повышения однородности выращиваемых кристаллов рекомендуется синхронное вращение затравки и тигля в одну сторону [221].

К уменьшению асимметрии теплового поля у границы раздела фаз приводит и увеличение осевых температурных градиентов в кристалле и расплаве вблизи от фронта кристаллизации.

Как показано в работе [161], эффективным средством снижения асимметрии теплового поля у фронта кристаллизации является вытягивание из-под слоя жидкого флюса, отличающегося хорошими теплоизолирующими свойствами.

Учитывая роль большинства рассмотренных механизмов возникновения фундаментальных слоев, однородность кристалла можно повысить, уменьшая толщину граничного слоя при интенсивном перемешивании расплава, а также повышая осевые температурные градиенты у фронта кристаллизации в кристалле и расплаве.

Периодическую неоднородность можно уменьшить, правильно выбирая легирующую примесь [222], а также выращивая кристаллы с определенной плотностью дислокаций [165].

Для уменьшения слоистой неоднородности в уже выращенных кристаллах некоторые авторы применяли длительный высокотемпературный отжиг [223, 224]. Хотя такой отжиг и приводит к повышению однородности, однако вряд ли его можно рекомендовать для широкого использования; это связано с большой опасностью дополнительного загрязнения кристалла быстро диффундирующими примесями из аппаратуры, а также возможностью существенного изменения свойств кристалла в процессе термообработки (см. гл. 6).

Таким образом, учет различных механизмов возникновения слоистой неоднородности приводит к значительному многообразию рекомендаций по ее устранению. При этом часто оптимальные условия выращивания с учетом возможного проявления различных источников неоднородности не совпадают. В реальных условиях получения кристалла может действовать одновременно несколько источников слоистости. Причем в разных условиях роста основную роль в образовании слоев могут играть разные факторы, ликвидировать которые можно различными методами. Для определения конкретного метода необходим тщательный анализ основных причин неоднородного распределения примеси. Многообразие и часто неконтролируемый характер причин, определяющих периодическую неоднородность монокристалла, позволяют рассматривать возникновение неоднородности как случайный процесс и использовать для ее анализа математический аппарат теории случайных процессов. Используя методы этой теории, можно получить количественные оценки периодической неоднородности, отличающиеся большой наглядностью. Такого рода подход к анализу неоднородности предложен в [225] и успешно использован в ряде работ [57, 185, 226].

Действительно, многочисленные исследования реальных монокристаллов полупроводников показали, что пространственная неоднородность распределения различных электрофизических параметров в них носит стохастически колебательный характер. При исследовании энергетического спектра таких колебаний наиболее удобная и наглядная характеристика неоднородности — спектральная плотность, которая у большинства изученных материалов имеет ряд убывающих по амплитуде пиков. Каждый из них соответствует определенной частотной составляющей пространственной периодичности.

Изучение связи статистических параметров слоистой неоднородности с конкретными условиями выращивания имеет большие перспективы не только для дальнейшего улучшения качества слитков, но и выяснения тонкого механизма кристаллизации в связи с особенностями распределения примесей в монокристалле. Основные ограничения на пути таких исследований — недостаточная чувствительность и сравнительно невысокая разрешающая способность существующих методов количественной оценки величины примесной периодической неоднородности в кристаллах полупроводников.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о том, что в большинстве практических случаев выращивания основными причинами слоистой примесной неоднородности являются колебания температуры в расплаве, обусловленные характером его перемешивания, и асимметрия теплового поля у фронта кристаллизации (при выращивании по методу Чохральского с вращением затравки и тигля). При этом возможно даже частичное оплавление уже закристаллизовавшейся части слитка, что приводит к особенно существенному изменению концентрации примесей в соседних слоях.

#### 4. ПРИМЕСНЫЕ ЯЧЕЙСТЫЕ СУБСТРУКТУРЫ И ВКЛЮЧЕНИЯ ВТОРОЙ ФАЗЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

В последние годы в связи с появлением ряда новых полупроводниковых приборов, таких, как туннельные диоды, квантовые генераторы и др. значительно повысился интерес к сильно легированным монокристаллам полупроводников. Уже первые исследования особенностей получения сильно легированных монокристаллов германия [227, 229] выявили большую роль концентрационного переохлаждения у границы раздела фаз, приводящего к образованию в объеме монокристалла примесных субструктур типа ячеистой структуры, обнаруженных ранее при кристаллизации ряда металлов.

Примесные субструктуры, развивающиеся в монокристаллах при нарушении стабильности гладкого фронта кристаллизации в процессе роста, являются серьезным дополнительным источником неоднородного распределения примесей в объеме слитка, а также дефектности его структуры. В связи с этим исследованию условий выращивания сильно легированных монокристаллов и особенностей распределения в них примесей и дефектов структуры в литературе уделяется большое внимание. Однако в настоящее время достаточно

подробно изучены лишь германий и кремний. Данные по полупроводниковым соединениям типа  $A^{III}B^V$  и, в частности, по арсениду галлия, очень ограничены. Поэтому экспериментальные материалы, изложенные ниже, базируются в основном на результатах наших собственных исследований.

### *Примесные субструктуры*

Исследования проводили на монокристаллах арсенида галлия, легированных до высоких концентраций теллуrom, селеном, серой и цинком. Монокристаллы выращивали по методу Чохральского в направлениях  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ , а также в процессе горизонтальной направленной кристаллизации с применением затравок, ориентированных в направлении  $\langle 111 \rangle$ , и без затравок.

Характерная особенность монокристаллов с ячеистыми субструктурами в объеме слитка — наличие на внешней поверхности бороздчатой структуры, аналогичной обнаруженной в сильнолегированных монокристаллах германия [229] и кремния [230]. На ранней стадии борозды имеют вид правильных тонких волокон, располагающихся вдоль плоскостей  $\{111\}$ . По мере выращивания кристалла и увеличения концентрации в нем легирующей примеси глубина борозд и расстояние между ними увеличиваются, борозды становятся менее правильными и меняют свое направление по длине слитка, а затем наблюдается переход от «борозд» к дендритной структуре.

При избирательном травлении различных сечений монокристаллов удается проследить основные закономерности развития примесных субструктур в объеме слитка.

Сначала на полосах роста появляется характерная волнистость, свидетельствующая о периодической деформации ранее гладкого фронта кристаллизации, затем высота выступов постепенно увеличивается и в кристаллах появляется характерная волокнистая структура. На ранней стадии «волокон» располагаются преимущественно в направлениях  $\langle 110 \rangle$ . По мере развития субструктур увеличивается растрав границ между «волоконками», «волоконка» сильно разветвляются и в конце концов сменяются дендритной структурой. Некоторые типичные примеры субструктур в продольных и поперечных сечениях монокристаллов арсенида галлия показаны на рис. 111, а и б.

Исследование различных сечений монокристаллов и поверхностей отрыва их от расплава показывает, что образующиеся в процессе выращивания на поверхности фронта кристаллизации выступы стремятся ограняться плотноупакованными гранями  $\{111\}$ . В связи с этим форма ячеек и закономерности их развития в значительной степени зависят от направления выращивания. При выращивании в направлении  $\langle 111 \rangle$  ячейки в поперечном сечении монокристаллов имеют форму волокон, при выращивании в других направлениях — форму правильных замкнутых геометрических фигур. Стабильность гладкого фронта кристаллизации нарушается быстрее при выращивании в направлении  $\langle 100 \rangle$ , затем в направлениях  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ .

В большинстве случаев, особенно на ранних стадиях развития ячеистой структуры, однозначная связь ее с бороздами на внешней



поверхности кристалла отсутствует; борозды обычно появляются несколько раньше, что наиболее характерно для кристаллов, выращенных с повышенными скоростями. При выпуклом в сторону расплава фронте кристаллизации ячеистая структура, как правило (особенно в кристаллах большого диаметра), развивается от края слитка, а при вогнутом фронте — в центральной его части.

Значительное влияние на особенности развития примесной субструктуры в монокристаллах оказывают условия выращивания. Увеличение скорости кристаллизации и, в меньшей степени, снижение скорости вращения кристалла приводят к уменьшению величины критической концентрации примеси, необходимой для появления ячеистой субструктуры в слитке. Увеличение температурных градиентов у границы раздела фаз в кристалле и в расплаве сдвигает область появления примесных субструктур к более высоким концентрациям легирующих примесей. Выбор оптимальных тепловых усло-

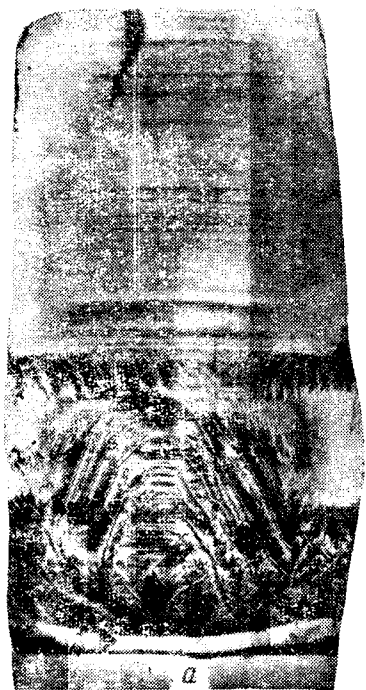


Рис. 111. Ячеистые субструктуры в продольном (а) и поперечном (б) сечении монокристалла выявленные при избирательном травлении,  $\times 2,5$  и  $\times 5$  соответственно

вий у границы раздела фаз — один из решающих факторов обеспечения стабильности гладкого фронта кристаллизации при выращивании сильно легированных монокристаллов. В этом отношении большими преимуществами отличается метод Чохральского, при котором, изменяя конструкцию тепловой экранировки или положение тигля с расплавом относительно нагревателя, можно в широких пределах регулировать температурные градиенты в расплаве и кристалле, не снижая существенно выход монокристаллов.

При получении монокристаллов арсенида галлия методом горизонтальной направленной кристаллизации в кварцевой лодочке воз-

возможности вариации тепловых условий ограничены; уже при температурных градиентах у фронта кристаллизации 30—40 град/см возникают значительные затруднения. Использовать метод горизонтальной направленной кристаллизации для получения наиболее сильно легированных монокристаллов GaAs вряд ли целесообразно.

Существенное влияние на развитие примесных субструктур в сильно легированных монокристаллах оказывают природа и концентрация легирующей примеси. В легированных теллуром монокристаллах ячеистая субструктура проявляется при концентрациях носителей тока  $(5 \div 8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (в зависимости от условий выращивания). В выращенных в аналогичных условиях кристаллах, легированных серой и селеном, ячеистые субструктуры не обнаруживались вплоть до концентраций носителей тока  $\sim 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно. При легировании цинком в тех же условиях выращивания ячеистые субструктуры в кристаллах отсутствовали вплоть до концентраций носителей тока  $(6 \div 9) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В общем случае, чем меньше коэффициент распределения легирующей примеси, тем при более низкой концентрации примеси начинается образование примесных субструктур, значительно осложняющее получение монокристаллов. Поэтому для получения кристаллов с заданной высокой концентрацией носителей тока важно правильно выбрать легирующую примесь и обеспечить постоянную ее концентрацию в расплаве в течение всего процесса выращивания.

На ранних стадиях примесные субструктуры не оказывают существенного влияния на совершенство структуры монокристаллов. По мере их развития плотность дислокаций в монокристаллах возрастает и достигает значений  $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$  на границе перехода к дендритной структуре. В ряде случаев при рентгенотопографических исследованиях удавалось наблюдать дополнительную генерацию дислокаций по границам сильно развитых ячеек, существенно обогащенных легирующей примесью. Для областей кристаллов с сильно развитой ячеистой субструктурой характерно наличие блочной структуры и значительное ослабление эффекта аномального прохождения рентгеновских лучей. Ячеистая субструктура является дополнительным источником неоднородности в объеме слитка за счет сегрегации примесей по границам ячеек.

Теоретический анализ распределения примесей в кристалле при образовании ячеистых субструктур в процессе выращивания из неперемешиваемых расплавов проведен в работе [231]. Предполагая установившееся распределение примеси у поверхности раздела фаз, отсутствие диффузии в твердой фазе и постоянную концентрацию примеси в объеме ячейки, автор получил выражение для средней величины избыточной концентрации примеси на границе ячейки (имеются в виду примеси с коэффициентами распределения  $K < 1$ ):

$$\Delta \bar{C} = - \frac{K_0 D}{m(1-K_0)} \left\{ \frac{-[mC_{\text{ж}}(1-K_0)/K_0 D] - \frac{G_{\text{ТВ}}(0)}{f}}{\omega + K_0/(1-K_0)} \right\}, \quad (5-83)$$

где  $K_0$  — равновесный коэффициент распределения примеси;

$D$  — коэффициент диффузии примеси в расплаве;  
 $m$  — наклон линии ликвидуса;  
 $f$  — скорость кристаллизации;  
 $C_{ж}$  — концентрация примеси в объеме расплава;  
 $G_{ТВ}(0)$  — температурный градиент в твердой фазе у границы раздела;  
 $\omega$  — отношение площади границ ячеек к общей площади ячеек на поверхности раздела.

В условиях перемешивания расплава вращающимся слитком выражение (5-83) приобретает вид [232]

$$\Delta \bar{C} = -\frac{K_0}{m(1-K_0)} \left\{ \frac{-\left[ m(1-K_0) \frac{C_{ж} e^{\Delta}}{1-K_0(1-e^{\Delta})} \right] - G_{ТВ}(0) \delta}{\omega_0 + K_0/(1-K_0)} \right\}, \quad (5-84)$$

$$\Delta = \frac{f\delta}{D}; \quad \delta = 1,6D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2};$$

где

$\delta$  — толщина диффузионного слоя;  
 $\nu$  — кинематическая вязкость расплава;  
 $\omega$  — угловая скорость вращения кристалла.

При сильно развитой ячеистой субструктуре для оценки величины  $\Delta \bar{C}$  можно, по-видимому, без особых погрешностей воспользоваться упрощенной формулой, выведенной в [231] в предположении, что при фиксированном температурном градиенте в твердой фазе и скорости кристаллизации концентрация легирующей примеси в расплаве значительно превышает критическую величину, необходимую для возникновения концентрационного переохлаждения:

$$\Delta \bar{C} \approx \frac{C_{ж}}{\omega + K_0/(1-K_0)}. \quad (5-85)$$

К оценке концентрации примеси по границам ячеек можно подойти и с других позиций. Как было отмечено выше, ячеистая субструктура в сильно легированных монокристаллах арсенида галлия носит блочный характер. Наиболее вероятная причина блочности — преимущественная сегрегация примесей по границам ячеек. Повышенная концентрация легирующей примеси в области границы (для примесей с  $K_0 < 1$ ) может явиться источником значительных местных внутренних напряжений, под влиянием которых будут генерироваться дислокации.

Возникновение дислокаций в результате неравномерного распределения примесей в кристалле рассмотрено в работах [216, 231]. Задаваясь изменением концентрации примеси в области границы, автор оценивал плотность вводимых при этом дислокаций и получал значения, хорошо совпадающие с экспериментальными данными. Зная плотность дислокаций в границе, можно решить обратную задачу — оценить степень сегрегации примеси по границам ячеек.

Будем рассматривать границы ячеек в качестве наклонных малоугловых границ. Тогда, зная величину угла разориентировки между блоками (определяется по результатам исследования на двухкристальном спектрометре), нетрудно определить линейную плотность дислокаций в границе.

Расстояние  $L_d$  между дислокациями в границе определяется как  $b/L_d = 2 \sin \theta/2$ , а для малых углов разориентировки  $b/L_d \approx \theta$  [228].

Отсюда линейная плотность дислокаций в границе составляет

$$N_d = \frac{1}{L_d} \approx \frac{\theta}{b}, \quad (5-86)$$

где  $b$  — вектор Бюргерса единичной дислокации;

$\theta$  — угол разориентировки.

Линейная плотность дислокаций в границе связана с местным изменением концентрации примеси  $\Delta \bar{C}$  соотношением [216]

$$N_D = \frac{1}{b} \left( \frac{\Delta \bar{C} \lambda}{\lambda} - \varepsilon_e \right), \quad (5-87)$$

где  $\varepsilon_e$  — предел упругости материала;

$\lambda$  — атомный радиус замещаемого основного элемента;

$\Delta \lambda$  — абсолютная разность размеров атомов растворителя и растворенного вещества.

Таким образом, по экспериментальным значениям углов разориентировки из выражений (5-86) и (5-87) легко определить величину  $\Delta \bar{C}$ . Получающиеся результаты, как правило, хорошо согласуются с теоретическими оценками по формулам (5-83) и (5-84). И те, и другие свидетельствуют о том, что концентрация легирующей примеси по границам ячеек (при  $K_0 < 1$ ) может в несколько раз превышать среднюю ее концентрацию в кристалле.

### *Включения второй фазы*

Включения второй фазы — крайний случай неоднородности в объеме монокристалла. Они характерны для наиболее сильно легированных слитков и наблюдаются, как правило, в области очень развитой ячеистой субструктуры вблизи границы перехода к поликристаллу. Размеры включений колеблются в пределах 2—100 мкм.

Включения второй фазы обнаружены в монокристаллах арсенида галлия, легированных теллуром, серой и селеном до концентраций этих примесей в слитке  $2 \cdot 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>, в монокристаллах, легированных цинком до концентрации  $(1 \div 2) \cdot 10^{20}$  ат/см<sup>3</sup>, при наблюдении шлифов после избирательного травления в обычный металлографический микроскоп и при инфракрасном просвечивании. Некоторые характерные примеры включений второй фазы в монокристаллах представлены на рис. 112.

Как мы отмечали ранее (см. гл. 2), в общем случае состав включений определяется особенностями диаграммы состояния каждой конкретной тройной системы. Поэтому изучение состава включений

в монокристаллах, выращенных из расплава разного состава, является эффективным и достаточно экспрессным дополнительным методом исследования физико-химических особенностей этих систем.

Для областей кристаллов с включениями (особенно в непосредственной близости от них) характерно резкое увеличение плотности дислокаций. Как правило, вблизи включений образуются дислокационные розетки, что свидетельствует о значительной местной концентрации напряжений. При рентгеновских исследованиях в кристаллах с включениями обнаружены большие резориентировки (до  $5 \div 10^\circ$ ) и резкое ослабление эффекта аномального прохождения

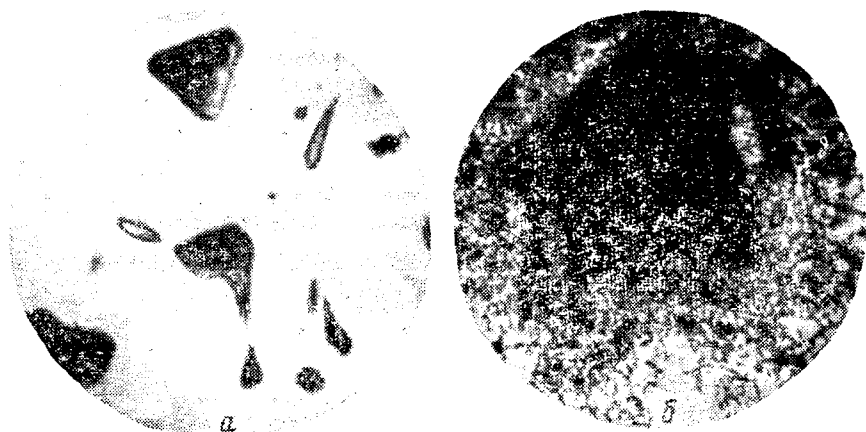


Рис. 112. Включения второй фазы в сильно легированных монокристаллах, выявленные методами:

*а* — инфракрасной микроскопии,  $\times 50$ ; *б* — травления,  $\times 300$

рентгеновских лучей; при исследовании таких кристаллов на двухкристальном спектрометре обнаружено, что «кривые качания» имеют обычно по несколько максимумов.

Распределение включений в объеме монокристаллов подчиняется определенным кристаллографическим закономерностям: в большинстве случаев плоскостями преимущественной сегрегации являются плоскости  $\{111\}$ . Образование такого рода включений так же, как и примесных ячеистых субструктур, связано с нарушением стабильности гладкого фронта кристаллизации в процессе выращивания.

В условиях значительного концентрационного переохлаждения, по-видимому, происходит захват растущим кристаллом капель расплава, обогащенных легирующей примесью. Наиболее благоприятные условия для такого захвата возникают по границам ячеек, во впадинах между образующимися на фронте кристаллизации выступами, так как именно в этих участках содержание оттесняемой растущим слитком примеси в расплаве максимально. Это в значительной мере определяет кристаллографическую направленность включений. В процессе выращивания слитка температура в области жидких включений снижается, что приводит к их постепенной кристаллиза-

ции. По мере кристаллизации состав захваченной капли расплава описывается соответствующими участками поверхности ликвидуса диаграммы состояния. Поэтому состав включения также обусловлен диаграммой состояния кристаллизующейся системы (см. гл. 2, п. 1). Затвердевание арсенида галлия так же, как кремния и германия, происходит при существенном увеличении объема; кристаллизация захваченных капель расплава сопровождается появлением в кристалле в непосредственной близости от них значительных внутренних напряжений. Так как процесс происходит при повышенных температурах, когда перечисленные материалы характеризуются достаточно высокой пластичностью, эти напряжения приводят к дополнительной генерации дислокаций в объеме кристалла вблизи включений.

Помимо включений, образующихся непосредственно в процессе кристаллизации, в сильно легированных монокристаллах (как мы уже отмечали при рассмотрении слоистой неоднородности) возможно присутствие дисперсных выделений второй фазы, связанных с распадом пересыщенных твердых растворов при охлаждении слитка от температуры плавления. Образование такого рода выделений наиболее характерно для систем с ярко выраженной ретроградной растворимостью. Закономерности распада в пересыщенных твердых растворах на основе арсенида галлия мы подробно рассмотрим в гл. 6.

### *Влияние отклонения состава расплава от стехиометрии на устойчивость „гладкого“ фронта кристаллизации*

При выращивании монокристаллов полупроводниковых соединений к появлению концентрационного переохлаждения и нарушению стабильности гладкого фронта кристаллизации должно приводить и отклонение состава расплава от стехиометрического. В данном случае роль легирующей примеси играет избыточный компонент соединения. При выращивании разлагающихся соединений состав расплава определяется в основном давлением пара летучего компонента в рабочем объеме. В реальных условиях выращивание кристаллов происходит из расплавов, состав которых в той или иной мере отклоняется от стехиометрического. Это объясняется некоторой неопределенностью значения равновесного давления пара летучего компонента над стехиометрическим расплавом, а также перегревом расплава в непосредственной близости от фронта кристаллизации.

Применительно к арсениду галлия этот вопрос исследовали в работах [233—236]. Наиболее полные результаты получены в [236]. Нелегированные монокристаллы выращивали методом горизонтальной направленной кристаллизации. Отклонение состава расплава от стехиометрии происходило вследствие изменения давления паров мышьяка в ампуле при изменении температуры «холодного» конца в пределах 598—630° С. Отклонение равновесного состава расплава от стехиометрии в соответствии с  $P$ — $T$ — $X$  диаграммой состояния системы Ga—As могло при этом достигать нескольких процентов.

Кроме этого, в достаточно широких пределах варьировались скорость кристаллизации и температурные градиенты у границы раздела фаз.

Уже при кристаллизации в условиях сравнительно небольшого отклонения от стехиометрии (десятые доли процента) наблюдаются явные признаки нарушения стабильности гладкого фронта кристаллизации и появление ячеистой субструктуры. Как правило, первоначально ячеистая структура появляется у границы кристал—контейнер, а затем распространяется на весь кристалл.

Декантирование расплава и анодное травление различных сечений кристаллов позволило установить, что ячейки имеют форму пирамид, ограненных по данным рентгеновских измерений, в основном, плоскостями  $\{111\}$ . Кристаллизация при ограненном фронте происходит путем перемещения ступеней по граням пирамид. В результате избыточный компонент и примеси внутри ячеек распределяются по слоям, образующим различные углы с направлением кристаллизации. Толщина слоев, наблюдаемых в поле инфракрасного микроскопа, достигает 100—150 мкм, а различие концентраций избыточного компонента и остаточных примесей в них, судя по оптическому контрасту, велико. Границы ячеек существенно обогащены избыточным компонентом и примесями, и часто вдоль них наблюдается дополнительная генерация дислокаций.

Отклонение от стехиометрии в сторону избытка галлия приводит к более быстрому нарушению стехиометрии, чем отклонение в сторону избытка мышьяка. В этой связи следует отметить результаты, полученные в работах [233, 235]: уже незначительный избыток галлия в расплаве исключал возможность получения монокристаллов, тогда как при сравнительно большом избытке мышьяка монокристаллы продолжали расти.

Как и при выращивании сильно легированных монокристаллов, значительное влияние на устойчивость «гладкого» фронта кристаллизации оказывают условия роста: уменьшение скорости кристаллизации и увеличение температурных градиентов у границы раздела фаз сдвигает границу появления ячеистой субструктуры в область значительно более высоких концентраций избыточного компонента (рис. 113).

При сильном развитии ячеистой структуры растущий кристалл может захватывать расплав, обогащенный избыточным компонентом. При затвердевании захваченного расплава кристаллизуется арсенид галлия с возможным образованием в конце процесса включений

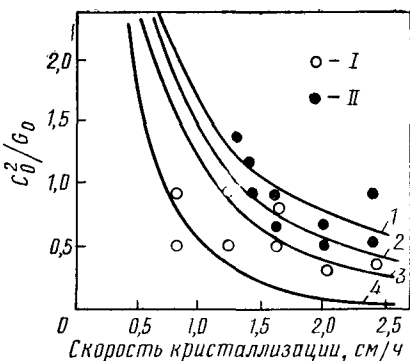


Рис. 113. Зависимость структуры кристалла от состава расплава и условий кристаллизации:

*I* — гладкий фронт кристаллизации; *II* — ячеистая структура [236]; 1 —  $\delta = 0,01$  см; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,5

избыточного компонента (галлия или мышьяка). Кристаллизация захваченного расплава сопровождается в данном случае возникновением в окружающей матрице значительных внутренних напряжений. Для включений такого рода характерно наличие в непосредственной близости от них дислокационных розеток типа представленных на рис. 112.

При захвате растущим кристаллом капель расплава, сильно обогащенных избыточным компонентом, кристаллизация арсенида галлия из них происходит при гораздо более низких температурах и в гораздо меньших количествах. Зато размер образующихся при этом включений избыточного галлия или мышьяка значительно больше, а дислокационные розетки вокруг них, как правило, отсутствуют.

В общем случае развитие ячеистой структуры не является непременным условием образования фазы избыточного компонента в кристалле. При наличии в системе области расслаивания такая фаза может возникать непосредственно в расплаве и при гладком фронте кристаллизации. При избытке летучего компонента вторая фаза (газовые пузыри) может появляться и в нераслаивающихся расплавах. Для этого необходимо, чтобы величина отклонения от стехиометрии в данной области превышала некоторый критический уровень. Его величина определяется природой существующих в расплаве центров зарождения, поскольку гомогенное зарождение в этом случае маловероятно.

При образовании мышьяковой фазы (пузырьков) такими центрами можно с достаточным основанием считать полости на границе контейнер—расплав. Эти полости существуют потому, что расплав Ga—As не смачивает кварц, из которого обычно изготавливают контейнер. Радиус полости  $r$  определяется обработкой контейнера. После пескоструйной обработки он составляет обычно  $\sim 45$  мкм.

Мышьяковая фаза появляется в расплаве тогда, когда от дна контейнера начинают отрываться пузырьки паров мышьяка. Для этого избыточное над равновесным давлением пара мышьяка внутри полости  $P_{As}$ , должно превышать давление столба расплава  $l\rho$  и силу поверхностного натяжения  $2\sigma/r$ :

$$P_{As} > l\rho + 2\sigma/r, \quad (5-88)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение расплава Ga—As, равное 442 дин/см [237];

$\rho$  — плотность расплава Ga—As, равная 5,99 г/см<sup>3</sup> [237];

$l$  — максимальная глубина расплава.

Расчет показывает, что для отрыва пузырьков пара мышьяка от дна контейнера  $P_{As}$  для типичных условий кристаллизации должно превышать 0,20 ат. Пользуясь  $P$ — $T$ — $X$  диаграммой состояния системы Ga—As, можно определить величину  $C(0, l)$ , соответствующую этому значению  $P_{As}$ . Зная величину  $C(0, l)$ , можно из уравнения (5-30) определить условия кристаллизации, при которых в расплаве



должна появляться мышьяковая фаза. Результаты расчета и соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 114. Кривые служат для соответствующих значений  $\delta$  границы области, в которой образуются мышьяковая фаза в расплаве и поры в кристалле.

Образование фазы избыточного летучего компонента в расплаве с последующим ее захватом растущим слитком наблюдается при значительном отклонении от стехиометрии и препятствует развитию концентрационного переохлаждения. Образующиеся в этом случае мышьяковые включения (поры) в кристаллах имеют достаточно большие размеры и округлую форму. Они не служат источником напряжений и генерации дислокаций и не препятствуют росту монокристаллов.

Сопоставление расчетных кривых и опытных данных, приведенных на рис. 114, свидетельствует о том, что эффективная толщина диффузионного слоя в использованных условиях направленной кристаллизации арсенида галлия составляет примерно 0,08 см.

### Условия стабильности „гладкого“ фронта кристаллизации

В большинстве работ, посвященных исследованию примесных субструктур в кристаллах, нарушение стабильности «гладкого» фронта кристаллизации и превращение его в ячеистый связывается с наличием концентрационного переохлаждения в расплаве у границы раздела фаз, т. е. с условием  $\Gamma > g_1$ , где  $\Gamma$  — градиент равновесной температуры кристаллизации, а  $g_1$  — градиент температуры в расплаве (см., например, [227, 229, 238—240]).

Теоретический анализ условий появления концентрационного переохлаждения основан на рассмотрении особенностей распределения оттесняемой растущим кристаллом примеси в граничном слое расплава при различных условиях перемешивания. Задачу решают при следующих предположениях: а) диффузия примесей в твердой фазе пренебрежимо мала; б) кривые ликвидуса и солидуса в интересующем нас интервале концентраций линейны, т. е. коэффициент распределения — постоянная величина; в) распределение истинных температур в расплаве линейно. Концентрационное переохлаждение имеет место при достаточно большом градиенте концентрации примеси

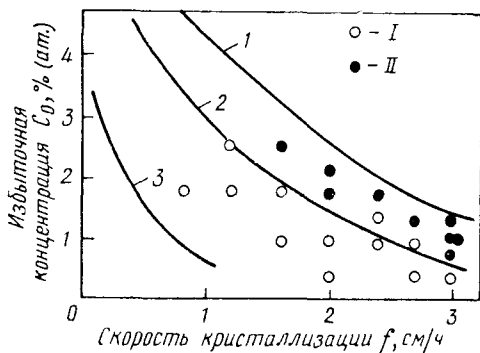


Рис. 114. Зависимость появления пор в кристаллах от состава расплава и условий кристаллизации [236]:

I — кристаллы без пор; II — кристаллы с порами; 1 —  $\delta = 0,05$  см; 2 — 0,1; 3 — 0,5

в расплаве, который определяется уравнением баланса примеси на фронте кристаллизации

$$-D \frac{\partial C(0)}{\partial x} = \frac{1-K^*}{K^*} f C_{\text{ТВ}}, \quad (5-89)$$

где  $f$  — линейная скорость кристаллизации;  
 $D$  — коэффициент диффузии примеси в расплаве;  
 $C$  и  $C_{\text{ТВ}}$  — объемные концентрации примеси в расплаве и твердой фазе соответственно.

Нормальная к фронту ось  $x$  направлена в расплав. Коэффициент распределения  $K^*$  равен отношению атомных концентраций примеси в твердой и жидкой фазах на границе раздела фаз и обычно принимается равным равновесному значению  $K_0$  (см. п. 2).

Равновесная температура кристаллизации расплава  $T_0(C)$  для разбавленного раствора меняется с концентрацией  $C$  согласно термодинамическому соотношению

$$\frac{\partial T_0(C)}{\partial C} = \frac{kT_0^2}{Q} (1 - K_0), \quad (5-90)$$

где  $Q$  — теплота плавления на единицу объема расплава;  
 $k$  — константа Больцмана;  
 $T_0$  — относится к чистому расплаву.

Из (5-89) и (5-90) следует, что при  $K_0 \neq 1$  в расплаве существует положительный градиент равновесной температуры  $\Gamma = \frac{\partial T_0(C)}{\partial x}$ , определяемый выражением

$$\Gamma = \frac{kT_0^2}{Q} \frac{(1-K_0)^2}{K_0} \frac{f C_{\text{ТВ}}}{D}. \quad (5-91)$$

Отсюда можно найти критическую концентрацию примеси в кристалле, при которой появляется концентрационное переохлаждение и нарушается стабильность гладкого фронта кристаллизации

$$C_{\text{ТВ}} \geq C_{\text{ТВ}}^{\text{крит}} = D \frac{QK_0}{kT_0^2(1-K_0)^2} \frac{g_1}{f}. \quad (5-92)$$

Однако в данном случае не учитываются теплофизические свойства жидкой и твердой фаз, величины межфазной свободной энергии на границе раздела и механизм элементарных процессов роста. Если при выращивании из расплава последние два фактора, как правило, не играют существенной роли, то теплофизические свойства жидкости и кристалла имеют существенное значение. Так в ряде экспериментальных работ [227, 229, 238] показано, что для образования ячеек необходимо не просто наличие концентрационного переохлаждения, а достижение им определенной критической величины, различной не только для разных материалов, но и для разных примесей в одном и том же материале.

Действительно, более детальный теоретический анализ с учетом характера тепловода от различных частей растущей поверхности [241] показал, что наличие концентрационного переохлаждения является необходимым, но еще недостаточным условием нарушения стабильности гладкого фронта кристаллизации.

Достаточно плодотворным оказалось изучение устойчивости «гладкого» фронта кристаллизации с позиций теории возмущений [242—244]. При рассмотрении устойчивости «гладкой» поверхности относительно малых возмущений условие перехода к ячеистой структуре в слабо перемешиваемых расплавах можно записать в виде

$$\Gamma \geq G_0 = \frac{\kappa_1 g_1 + \kappa_2 g_2}{\kappa_1 + \kappa_2}, \quad (5-93)$$

где  $G_0$  — усредненный по двум фазам температурный градиент;  
 $\kappa$  — коэффициент теплопроводности при температуре плавления, а индексы 1 и 2 относятся к расплаву и твердой фазе соответственно.

Таким образом, в критерий перехода входит не градиент в расплаве  $g_1$ , а усредненный градиент  $G_0$ , который больше, чем  $g_1$  при  $\kappa_1 > \kappa_2$ . Подставляя в это условие выражение для  $\Gamma$ , получаем выражение для критической концентрации примеси в кристалле

$$C_{\text{тв. крит}} = D \frac{QK_0}{kT_0^2 (1 - K_0)^2} \frac{G_0}{f}. \quad (5-94)$$

Полученные теоретические результаты были проверены экспериментально при выращивании нелегированных монокристаллов арсенида галлия из расплавов с контролируемым отклонением состава от стехиометрического в процессе горизонтальной направленной кристаллизации [236] и при выращивании сильно легированных железом и хромом монокристаллов по методу Чохральского из-под слоя флюса [234].

В частности, величины, входящие в выражение для  $G_0$ , определяли в [236] экспериментально, а величину  $\Gamma$  оценивали из уравнения распределения избыточного компонента соединения перед фронтом кристаллизации и зависимости температуры кристаллизации расплава  $T_k$  от его состава. Последняя зависимость для арсенида галлия выражается эмпирической формулой

$$T_k = T_{\text{кс}} - \frac{C^2}{7}, \quad (5-95)$$

где  $T_{\text{кс}}$  — температура кристаллизации расплава стехиометрического состава;

$C$  — отклонение концентрации летучего компонента в расплаве от стехиометрической.

Ввиду непрерывного обмена летучим компонентом между газовой и жидкой фазами величина  $C$  в процессе кристаллизации зависит от расстояния от фронта кристаллизации  $x$  и от расстояния от свободной поверхности расплава  $y$ . Эта зависимость выражается уравнением (5-30).

Результаты расчетов представлены на рис. 113 в виде сплошных кривых. Кривые соответствуют условию  $G_0 = \frac{\partial T_k}{\partial x}$  и обозначают границы области развития ячеистой субструктуры при различных условиях перемешивания расплава, характеризуемых величиной  $\delta$ . Ниже соответствующих кривых ячеистая структура в кристалле развиваться не должна.

При постоянной величине  $G_0$  по фронту кристаллизации ячеистая структура в соответствии с зависимостями, выраженными формулами (5-30) и (5-95), должна зарождаться у границы расплав—контейнер и затем распространяться по сечению кристалла. Это хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями.

При проведении расчетов величину коэффициента взаимной диффузии компонентов принимали постоянной и равной ее значению для стехиометрических расплавов  $D = 1,5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с [245]. Поскольку в действительности коэффициент взаимной диффузии возрастает с увеличением содержания мышьяка в расплаве [245], то увеличение избыточной концентрации галлия должно скорее вызывать нарушение стабильности гладкого фронта кристаллизации, чем увеличение избыточной концентрации мышьяка.

Экспериментальные результаты исследования структуры кристаллов в зависимости от состава расплава и условий кристаллизации представлены на рис. 113 в виде отдельных точек. Сравнение опытных данных с расчетными кривыми показывает, что эффективная толщина диффузионного слоя при горизонтально направленной кристаллизации арсенида галлия равна 0,05—0,08 см.

Анализ устойчивости «гладкой» поверхности раздела с позиций теории возмущений показывает [243], что первоначально фронт кристаллизации становится неустойчивым относительно периодического возмущения с периодом  $d$ . Величина  $d$  характеризует, таким образом, ширину ячеек в начальной стадии их развития и составляет

$$d = 2\pi \sqrt{\frac{2D\sigma T_0}{K_0 f G_0 Q}}. \quad (5-96)$$

Коэффициент поверхностного натяжения на границе твердой и жидкой фаз  $\sigma$ , входящий в эту формулу, может зависеть от концентрации примеси. Условия применимости (5-96) гораздо жестче, чем условия применимости (5-94). Тем не менее при не слишком малых  $K_0$  формула (5-96) дает хорошее соответствие с опытом. Так, принимая по аналогии с германием  $\sigma = 200$  эрг/см<sup>2</sup>, получаем при  $f = 0,3$  мм/мин и  $G_0 = 35$  град/см для арсенида галлия, легированного селеном,  $d \approx 110$  мкм, что близко к реальным размерам ячеек в монокристаллах.

Дальнейшее развитие вопрос о стабильности гладкого фронта кристаллизации с позиций теории возмущений получил в работах [246]. Автором найдены критерии устойчивости «гладкого» фронта кристаллизации в условиях выращивания из перемешиваемых расплавов.

Эти критерии в значительной мере определяются гидродинамическими условиями в расплаве. Для периодов возмущения, больших некоторого критического значения, когда соответствующие возмущения концентрации примеси или избыточного компонента соединения в пределах определенного граничного слоя выравниваются вследствие конвекции, условие стабильности можно записать в виде:

$$\frac{\kappa_1 g_1 + \kappa_2 g_2}{(\kappa_1 + \kappa_2) g_1} > 0,75S \left( \frac{D}{v} \right)^{1/3}, \quad (5-97)$$

где  $v$  — кинематическая вязкость расплава;

$S$  — параметр концентрационного переохлаждения, определяемый как

$$S = [(C_{ж} - C_s)/(D/f) g_1] |dT/dC| \equiv m \frac{G_c}{g_1}; \quad (5-98)$$

здесь  $C_{ж}$  и  $C_s$  — концентрации примеси в жидкой и твердой фазе вблизи фронта кристаллизации;

$f$  — мгновенная микроскопическая скорость роста;

$m$  — наклон линии ликвидуса соответствующей фазовой диаграммы;

$G_c$  — градиент концентрации в жидкости перед перемещающимся фронтом кристаллизации, записываемый в виде

$$G_c = [-(1 - K_0) f C_0 / D [K_0 + (1 - K_0) e^{-\delta f / D}], \quad (5-99)$$

где  $C_0$  — концентрация примеси в объеме расплава.

В условиях слабого перемешивания критерий (5-97) аналогичен критерию (5-93).

Для периодов возмущений, меньших критического значения, условие стабильности «гладкого» фронта кристаллизации записывают в виде

$$\frac{\kappa_1 g_1 + \kappa_2 g_2}{(\kappa_1 + \kappa_2) g_1} > \frac{Sq}{(vq/l)^{1/3}}, \quad (5-100)$$

где  $l$  — толщина граничного слоя;

$q^{-1}$  — длина волны возмущения.

Если условия выращивания таковы, что система находится на границе неустойчивости «гладкого» фронта кристаллизации, то существенное влияние на морфологию растущей поверхности могут оказывать колебания температуры и связанные с ними изменения скорости роста, обусловленные характером перемешивания расплава или вращением кристалла в асимметричном тепловом поле (см. п. 3). В этом отношении характерны результаты, полученные в [247]. Авторы наблюдали периодическое изменение формы «полос роста», выявляемых в продольных сечениях монокристаллов германия, сильно легированных галлием, в процессе одного цикла вращения в асимметричном тепловом поле. При прохождении «холодной» зоны «гладкий» фронт кристаллизации терял свою стабильность и на

«полосах роста» появлялась характерная волнистость, которая исчезала при переходе в зону с более высокой температурой.

Следует отметить, что в ряде случаев кинетические эффекты, связанные с конкретным распределением температур у фронта кристаллизации или с особенностями элементарных процессов роста, могут оказывать существенное влияние на стабильность границы раздела фаз. В связи с этим автор [248] предлагает при анализе условий устойчивости гладкого фронта кристаллизации использовать не величину градиента переохлаждения, а величину градиента скорости роста на фронте кристаллизации. Для сохранения стабильности гладкого фронта величина этого градиента должна быть отрицательна, т. е. условие стабильности имеет вид:  $\delta f/\delta x < 0$ , где  $x$  — расстояние от растущей поверхности. Это означает, что выступ должен расти медленнее, а впадина — быстрее остальной поверхности раздела, что приводит к сохранению гладкости фронта кристаллизации. В той же работе получены общие выражения для условий стабильности при выращивании кристаллов из расплавов, растворов и газовой фазы. Однако в силу неопределенности ряда констант, входящих в эти достаточно громоздкие выражения, проверить их экспериментально в большинстве случаев сложно.

Из рассмотренных выше результатов следует, что основными факторами, определяющими стабильность «гладкого» фронта кристаллизации при выращивании из расплава, являются тепловые условия у границы раздела фаз, скорость роста, природа и концентрация присутствующих примесей (или избыточного компонента соединения).

Образование субструктур и включений можно исключить при выращивании с малыми скоростями из хорошо перемешиваемого расплава стехиометрического состава в условиях значительных и постоянных во времени температурных градиентов у границы раздела фаз в расплаве и кристалле. Большое значение имеет и правильный выбор легирующей примеси.

В связи с широким развитием в последние годы методов жидкостной эпитаксии очень важен анализ условий стабильности «гладкой» границы раздела при кристаллизации из расплавов — растворов. Учитывая малые скорости роста при кристаллизации из растворов, наибольший практический интерес в данном случае представляют оценки максимально допустимых скоростей роста.

Общий анализ условий устойчивости растущей поверхности при кристаллизации из растворов с позиций концепции о концентрационном переохлаждении выполнен в работе [249]. Полученное автором выражение для максимальной скорости роста в условиях отсутствия концентрационного переохлаждения при кристаллизации бинарных соединений имеет вид

$$f_{\max} = \frac{D^0 g_1}{R \left\{ \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\kappa_0^i - 1)}{\Delta H^i (D^i/D^0)} \right] \right\} T_L^2}, \quad (5-101)$$

где  $D^0$  и  $D^i$  — коэффициенты диффузии растворителя и  $i$ -того компонента в растворе;

$R$  — газовая постоянная;  $K_0^i = n_s^i/N^i$ ; здесь  $n_s^i$  и  $N^i$  — число атомов  $i$ -того компонента в единице объема твердой и жидкой фазы соответственно;

$\Delta H^i$  — энтальпия смещения в растворе для  $i$ -того компонента;

$T_L$  — температура кристаллизации раствора соответствующего состава.

При оценке максимальных скоростей роста в соответствии с выражением (5-101) для случая выращивания пленок арсенида галлия из галлиевых растворов получаются сильно заниженные значения по сравнению с наблюдаемыми в реальных условиях.

По мнению автора [249], причина заниженных значений  $f_{\max}$  состоит в том, что не учитываются различия теплофизических свойств и тепловых условий у фронта кристаллизации в твердой и жидкой фазах, а также влияние межфазной свободной энергии и конкретной кинетики элементарных процессов роста.

Специальному исследованию условий возникновения концентрационного переохлаждения в процессе жидкостной эпитаксии арсенида галлия посвящена работа [250]. Автор пытался учесть специфику процесса, связанную с постепенным снижением температуры расплава в процессе выращивания. По мере снижения температуры арсенид галлия кристаллизуется на подложке, и расплав обедняется мышьяком. Обеднение расплава мышьяком на границе с подложкой приводит к появлению соответствующего градиента концентрации и возникновению потока атомов мышьяка в расплаве к фронту кристаллизации, необходимого для поддержания равновесия расплава с кристаллом по мере снижения температуры. Таким образом, в отличие от установившегося роста, контролируемого диффузией [249], в данном случае имеет место неустановившаяся диффузия. В аналогичной постановке такого же рода задача решена в [251].

Расчет градиента концентрации на фронте кристаллизации в условиях постоянной скорости охлаждения расплава показывает [250], что он изменяется от нуля при  $t = 0$  по кривой с максимумом и снова приходит к нулю при  $t \rightarrow \infty$  ( $t$  — время процесса). Для полубесконечного расплава максимальный градиент концентрации

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0^{\max} \approx 0,6 \frac{C_0}{\sqrt{D\tau}}, \quad (5-102)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии мышьяка в жидком галлии;

$C_0$  — начальная концентрация мышьяка в расплаве;

$\tau$  — постоянная, характеризующая скорость охлаждения.

Для ограниченного расплава градиент концентрации всегда ниже этого значения и зависит от параметра  $\alpha = w/D\tau$ , где  $w$  — толщина слоя расплава.

Зная градиент концентрации у фронта кристаллизации, автор рассчитывает минимальное значение температурного градиента в расплаве, обеспечивающее отсутствие концентрационного переохлажде-

ния. Выражение для определения минимального градиента имеет вид:

для полубесконечного расплава

$$\frac{\partial T}{\partial x} \geq \frac{T_0}{C_0} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_0 = \frac{T_0}{\sqrt{D\tau}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{t/\tau}} e^{y^2} dy \quad (5-103)$$

и для расплава конечной толщины

$$\frac{\partial T}{\partial x} \geq \frac{T_0}{\omega} \left\{ \alpha \tan \alpha - \sum_0^{\infty} \frac{2}{\lambda_n^2 - 1} \exp \left[ -(\lambda_n^2 - 1) \frac{t}{\tau} \right] \right\}, \quad (5-104)$$

где  $\lambda = \sqrt{D\tau}$ ;  $T_0^{-1} = d \lg C/dT$ .

Из (5-103) и (5-104) следует, что в отличие от градиента концентрации минимальный температурный градиент, необходимый для исключения концентрационного переохлаждения, увеличивается по мере охлаждения расплава. Для полубесконечного источника он увеличивается неограниченно, в то время как для ограниченного источника приближается к значению  $\alpha^2 T_0/\omega$ . В первом случае температурный градиент должен составлять 100 град/см, а во втором случае он не превышает  $\sim 5$  град/см (при толщине расплава 0,5 мм).

Таким образом, и при жидкостной эпитаксии оптимальные (с учетом необходимости сохранения гладкого фронта кристаллизации) условия выращивания определяются скоростью кристаллизации и тепловыми условиями у границы раздела фаз.

Во всех рассмотренных выше работах не учитывали зависимость скорости поверхностных процессов кристаллизации от ориентации поверхности. Первые шаги в этом направлении предприняты автором [252]. На примере возмущения заданной формы (заостренный выступ) он рассмотрел влияние на устойчивость «гладкого» фронта анизотропной поверхностной кинетики и нашел, что анизотропия скорости роста, связанная со ступенчатой структурой поверхности, оказывает существенное влияние на поведение выступа — способствует его затуханию, т. е. повышению устойчивости «гладкого» фронта кристаллизации. Таким образом, показано важное значение анизотропии в проблеме устойчивости. Однако окончательное решение задачи требует рассмотрения возмущения произвольной формы.

## 5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ ПО ТОЛЩИНЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ

### *Жидкофазовая эпитаксия*

В гл. 4, п. 2 мы отметили, что в процессе жидкофазовой эпитаксии GaAs из раствора в расплавленном галлии пересыщение, необходимое для кристаллизации слоя, может создаваться двумя способами:

1) в изотермических условиях на фронте кристаллизации введением избыточного (относительно равновесной концентрации, описываемой диаграммой состояния системы) количества мышьяка;



2) в неизотермических условиях охлаждением раствора. Рассмотрим распределение легирующей примеси по толщине эпитаксиальных слоев, выращенных из жидкой фазы.

### Изотермические условия на фронте кристаллизации

Пусть в любой момент времени растущая поверхность находится в равновесии с раствором. Тогда скорость роста эпитаксиального слоя  $f$  обусловлена диффузионным потоком мышьяка к растущей поверхности. При стационарных условиях, когда концентрация на поверхности жидкой фазы постоянна,

$$f = D_{As} \frac{\Delta C_{As}^{ж}}{l} \frac{1}{C_{As}^{TB}}, \quad (5-105)$$

где  $C_{As}^{TB}$  — концентрация As в твердом GaAs, равная 0,5 ат. долей;  
 $D_{As}$  — коэффициент диффузии As в растворе;  
 $\Delta C_{As}^{ж}$  — перепад концентрации As в слое раствора;  
 $l$  — толщина жидкого слоя.

Строго говоря, в координатах, фиксированных на растущей границе раздела, наряду с диффузионным потоком As существует дополнительный массопоток  $C_{As}^{ж} \cdot f$ , обусловленный движением жидкости к фронту кристаллизации со скоростью  $f$ . При  $C_{As}^{ж} \ll 0,5$  этот поток мал по сравнению с полным потоком и им можно пренебречь.

Диффузионный поток примеси в растворе, обусловленный тем, что коэффициент распределения примеси  $K_i \neq 1$  вблизи фронта кристаллизации равен

$$D_i \frac{\partial C_i^{ж}}{\partial x}(0) = -(1 - K_i) C_i^{ж}(0) f, \quad (5-106)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии примеси в растворе;  
 $C_i^{ж}$  — концентрация примеси  $i$  в растворе;  
 $x$  — расстояние отсчитываемое от фронта в глубь жидкости.

Перепад концентрации  $\Delta C_i^{ж}$  между фронтом кристаллизации и внешней поверхностью жидкого слоя не превышает величины  $l \frac{\partial C_i^{ж}(0)}{\partial x}$ , поскольку градиент концентрации примеси убывает в глубь слоя. С учетом этого из (5-105) и (5-106) получаем

$$\frac{\Delta C_i^{ж}}{C_i^{ж}(0)} \approx 2 \frac{D_{As}}{D_i} (1 - K_i) \Delta C_{As}^{ж}. \quad (5-107)$$

Если  $D_{As} \approx D_i$  и  $K_i < 1$ , то

$$\frac{\Delta C_i^{ж}}{C_i^{ж}(0)} \approx 2 \Delta C_{As}^{ж}. \quad (5-108)$$

В системе Ga—As при температурах ниже  $900^\circ \text{C}$  величина  $\Delta C_{As}^{ж} < 6 \cdot 10^{-2}$ , т. е.  $\Delta C_i^{ж}/C_i^{ж}(0) \ll 1,2 \cdot 10^{-1}$ . Таким образом, пере-

падом концентрации примеси в растворе можно пренебречь и концентрация примеси в эпитаксиальном слое, равная  $C_i^{TB} = KC_i^*$ , будет практически постоянна по толщине.

Возможная неравномерность распределения примеси по толщине пленки будет связана не с формированием диффузионного слоя у фронта кристаллизации, а только с изменением объема раствора.

При подпитке раствора мышьяком, т. е. при кристаллизации по механизму пар — жидкость — твердое, объем раствора в процессе кристаллизации уменьшается и распределение примеси по толщине пленки описывается уравнением (5-31).

Если кристаллизацию в изотермических условиях осуществляют подпиткой твердым беспримесным GaAs, то распределение примеси по толщине соответствует зонному выравниванию с целевой загрузкой [см. уравнение (5-40)].

### *Жидкофазовая эпитаксия в неизотермических условиях*

Поскольку в используемых на практике диапазонах снижения температуры  $D_{As}$  и  $D_i$  в жидкой фазе слабо зависят от температуры, то соотношение (5-108) остается справедливым. Следовательно, и в этом случае концентрация примеси в жидком слое остается практически постоянной по толщине и концентрация легирующей примеси в эпитаксиальной пленке  $C_i^{TB} = K_i C_i^*$ . Однако коэффициент распределения является функцией температуры, поэтому и  $C_i^{TB} = f(T)$ . В общем случае в выражение для температурной зависимости величины коэффициента распределения входят значения разности парциальных энтальпий растворения примеси в жидкой и твердой фазах  $\Delta H$  и разности избыточных парциальных энтропий растворения примеси в этих фазах  $\Delta S$ . Допуская независимость  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от концентрации примеси при малых  $C_i^{TB}$  и постоянство  $\Delta H$  и  $\Delta S$  при температурах выше дебаевской, можно считать, что зависимость  $K_i$  от  $T$  является экспоненциальной. Увеличение или уменьшение  $K_i$  с изменением температуры определяется соотношением значений  $|\Delta H|$  и  $T|\Delta S|$ .

Результаты экспериментального исследования распределения примесей по толщине эпитаксиальных слоев GaAs [253, 254], GaP [255—257], а также состава твердого раствора по толщине слоя  $Ga_xAl_{1-x}As$  [258] находятся в хорошем соответствии с теоретическими оценками. Независимо от того, были величины коэффициентов распределения меньшими единицы (Sn в GaAs, Zn в GaP) или превышали единицу (Al в GaAs), концентрация примеси в эпитаксиальном слое уменьшалась по мере удаления от подложки, если коэффициент распределения уменьшался с понижением температуры (см. диаграммы состояния систем Ga—As—Sn и Ga—Al—As в гл. 3). Интересно отметить, что изменение скорости снижения температуры в интервале 20—0,5 град/мин практически не влияло на распределение Zn по толщине эпитаксиального слоя GaP [255]. Это свидетельствует о незначительном влиянии кинетики процесса на переход примеси из жидкой фазы в твердую.

При исследовании диаграммы состояния системы Ga—As—Te (см. гл. 3, п. 6) обнаружили, что отношение концентрации носителей тока в эпитаксиальном слое к концентрации атомов теллура в жидком растворе экспоненциально увеличивается при понижении температуры. Это эквивалентно увеличению коэффициента распределения примеси при уменьшении температуры. Аналогичный эффект наблюдается и в системе Ga—P—Te, поэтому концентрация носителей тока в слоях GaP, выращенных при охлаждении раствора Ga—P—Te в интервале температур 1000—700°С, увеличивалась приблизительно на порядок от подложки к поверхности слоя [257].

Другая возможная причина неоднородности распределения примеси по толщине эпитаксиального слоя — неомогенность исходного раствора. Ее можно устранить предварительной изотермической выдержкой системы. Время достаточно полной изотермической гомогенизации жидкой фазы  $\tau_{\text{гом}}$  составляет

$$\tau_{\text{гом}} \approx \frac{l^2}{D_i \pi^2}. \quad (5-109)$$

Однако выдержка раствора с целью его гомогенизации сопровождается диффузией легирующей примеси из раствора в подложку. В слое подложки, прилегающем к жидкости, устанавливается равновесная концентрация  $K_i C_i^{\text{ж}}$ , причем  $C_i^{\text{ж}} \approx \text{const}$ . В этом случае диффузионный профиль описывается функцией случайных ошибок

$$C_i^{\text{ТВ}}(x) = K_i C_i^{\text{ж}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{D_i^{\text{ТВ}} \tau}} \right), \quad (5-110)$$

где  $D_i^{\text{ТВ}}$  — коэффициент диффузии примеси в твердой фазе;

$x$  — отсчитывается от границы раздела в глубь подложки.

При изготовлении каждого конкретного прибора существует критическая концентрация легирующей примеси в подложке  $C_i^{\text{ТВ}*}$ , при которой свойства подложки ухудшаются. Подставляя  $C_i^{\text{ТВ}}$  в уравнение (5-110), можно определить глубину проникновения примеси  $x$  ( $\tau$ ,  $C_i^{\text{ТВ}*}$ ), т. е. расстояние, на котором произошло ухудшение свойств подложки. Для каждого типа прибора, создаваемого на основе выращиваемого эпитаксиального слоя, существует своя критическая величина  $x^*$ . Поэтому, полагая в уравнении (5-110)  $C_i^{\text{ТВ}} = C_i^{\text{ТВ}*}$  и  $x = x^*$ , можно определить предельно допустимое время изотермической гомогенизирующей выдержки  $\tau^* = f(x^*, C_i^{\text{ТВ}*})$ . При  $\tau_{\text{гом}} < \tau^*$  время гомогенизирующей выдержки можно выбрать любым — от  $\tau_{\text{гом}}$  до  $\tau^*$ . Если  $\tau_{\text{гом}} > \tau^*$ , то величину  $\tau_{\text{гом}}$  следует уменьшить, уменьшая, например, толщину слоя.

Ухудшение свойств излучающих диодов красного света изготовленных методом жидкофазовой эпитаксии *n*-GaP на подложку *p*-GaP при длительной изотермической выдержке подложки в контакте с жидким раствором, обнаружено в [259]. Эффект коли-

чественно объясняется диффузией примеси через границу раздела фаз в процессе выдержки, поскольку активной областью генерации света является область в  $p$ -слое, непосредственно прилегающая к  $p$ — $n$ -переходу.

Следует учитывать и влияние концентрационной зависимости коэффициента распределения примеси (см. гл. 3) на неоднородность слоя, которое особенно заметно для систем, образующих с GaAs непрерывный ряд твердых растворов.

### *Газофазовая эпитаксия*

Поскольку все процессы газовой эпитаксии происходят путем транспорта компонентов, содержащих Ga и As, из каких-либо источников, то объем внешней фазы можно рассматривать как бесконечный. Поэтому в установившихся условиях процесса концентрация примеси в эпитаксиальном слое в каждый момент времени остается постоянной и равной произведению величины эффективного коэффициента распределения кристалл — газовая фаза на ее концентрацию в газовой фазе.

Экспериментальные исследования распределения легирующих примесей по толщине эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных из газовой фазы, показали, что при стационарных условиях в реакторе концентрация примеси в слое остается постоянной [260—262]. Однако даже при установившихся условиях протекания различных процессов межфазного взаимодействия (см. гл. 4, п. 1) на распределение свойств по толщине эпитаксиального слоя в начальный период времени могут оказывать значительное влияние эффекты автолегирования и обратной диффузии (см. гл. 4, п. 3).

Б. Я. Любов и В. Т. Плахотник [263] предложили использовать эффект обратной диффузии из подложки для получения однородно легированной эпитаксиальной пленки и рассчитали программу изменения скорости роста во времени для получения однородных слоев. Однако в реальных условиях выращивания эпитаксиальных слоев GaAs из газовой фазы скорость диффузии легирующих примесей существенно меньше минимально возможных скоростей роста.

Для количественного описания процесса легирования GaAs в процессе газофазовой эпитаксии обычно используют понятие эффективного коэффициента распределения, равного отношению концентрации примеси в твердой фазе к ее концентрации в газовой фазе. Равновесные величины таких коэффициентов в общем случае описываются  $P$ — $T$ — $X$  диаграммой состояния соответствующей системы и зависят от температуры границы раздела твердое — газ, а в изотермических условиях и от значений парциальных давлений паров компонентов (или, что то же самое, от концентрации примеси в твердом GaAs).

В слоях, выращенных путем газофазовой эпитаксии в открытой системе, возможна неоднородность распределения примесей и по поверхности слоя, которая обусловлена ограниченной скоростью переноса в газовой фазе.

Л. И. Дьяконов и В. Н. Маслов [264] рассмотрели распределение примеси по поверхности эпитаксиального слоя, выращенного сэндвич-методом, при переходе примеси из газового потока. Пусть сэндвич (длина прямоугольной бесконечно широкой подложки  $l$ , толщина зазора  $\Delta x$ ) помещен в открытую систему, причем парциальное давление пара примеси в газовом потоке равно  $p_0$ . Тогда парциальное давление пара примеси, равное на краю сэндвича  $p_0$ ; в зазоре зависит от  $y$  (координата  $y$  направлена вдоль поверхности подложки). Решая дифференциальное уравнение материального баланса примеси в зазоре при граничных условиях: 1)  $y = 0, p = p_0$  и 2)  $y = l/2, dp/dy = 0$ , авторы получили уравнение, описывающее зависимость парциального давления пара примеси вдоль зазора

$$p = p_0 \frac{e^{y/r} + e^{l/r} e^{-y/r}}{1 + e^{l/r}}, \quad (5-111)$$

где  $r$  — характеристическое расстояние (имеющее размерность длины)

$$r = \sqrt{\frac{D_i^r N_A \Delta x}{BRTf}}; \quad (5-112)$$

здесь  $D_i^r$  — коэффициент диффузии примеси в газовой фазе;

$N_A$  — число Авогадро;

$f$  — скорость роста слоя при температуре  $T$ ;

$B$  — коэффициент пропорциональности в уравнении

$$C_i^{TB} = Bp \quad (5-113)$$

в предположении справедливости закона Генри для разбавленного раствора примеси при ее концентрации  $C_i^{TB}$ .

Подставляя (5-113) в (5-111), можно написать уравнение зависимости концентрации  $C_i^{TB}$  по поверхности эпитаксиального слоя от координаты  $y$ :

$$C_i^{TB} = C_{i_0}^{TB} \frac{e^{y/r} + e^{l/r} e^{-y/r}}{1 + e^{l/r}}, \quad (5-114)$$

где  $C_{i_0}^{TB} = Bp_0$ .

Из уравнения (5-114) следует, что распределение  $C_i^{TB}/C_{i_0}^{TB} = f(y/l)$  носит симметричный характер с минимумом при  $y = l/2$ .

Результаты экспериментальных исследований [264] неравномерности распределения As в эпитаксиальных слоях GaP, выращенных сэндвич-методом на подложку GaAs, качественно согласуются с теоретической оценкой. В этом случае As попадает в эпитаксиальный слой в результате автолегирования.

Сильная неоднородность легирования обнаружена и при использовании открытой системы Ga—AsCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub> [265]. На последовательно расположенных горизонтальных подложках GaAs происходила одновременная автоэпитаксия слоев, легированных теллуrom или цинком. Использовали также одиночные подложки длиной  $\sim 4$  см.

При легировании теллуром концентрация электронов в образцах сильно снижалась (в 3—7 раз) по ходу потока газа, что связано с обеднением газовой фазы теллуром, который интенсивно переходил в пленку. При легировании цинком концентрация дырок в слоях оставалась практически постоянной. Последнее обусловлено большой величиной коэффициента распределения между газовой и твердой фазами. Авторы [265] не обратили внимания на изменение температуры подложек в зоне осаждения, которое может несколько повлиять на количественные результаты, так как коэффициенты распределения газ — кристалл зависят от температуры.

#### Список литературы

1. Фистуль В. И. Сильно легированные полупроводники. М., «Наука», 1967, 415 с. с ил.
2. Le May C. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, № 2, p. 439.
3. Беркова А. В., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. — «Заводская лаборатория», 1965, т. XXXI, вып. 9, с. 1095—1096 с ил.
4. Jungbluth E. H., Буц Э. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1968, т. IV, вып. 8, с. 1340—1343 с ил.
5. Желиховская Э. Н., Борисова Л. А. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1969, т. V, вып. 12, с. 2205—2206 с ил.
6. Jungbluth E. D. — «Metallurgical Transactions», 1970, v. 1, p. 575.
7. Pierron E. D., Burd J. W., Mc Neely J. B. — «Metallurgical Transactions», 1970, v. 1, p. 639.
8. Tagui Y. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 1, p. 118.
9. Косов А. В., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1973, т. IX, вып. 7, с. 1105—1108 с ил.
10. Молчанова С. А., Ерусалимчик И. Г. — «Электрохимия», 1971, т. VII, вып. 7, с. 1025—1028 с ил.
11. Мильвидский М. Г., Беркова А. В., Большева Ю. Н. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 11, с. 1858—1863 с ил.
12. Уманский Я. С., Рентгенография металлов. М., Металлургиздат, 1960. 448 с. с ил.
13. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Пер. с англ. М., Физматгиз, 1961. 604 с. с ил.
14. Фомин В. Г., Мильвидский М. Г., Гришина С. П., Беляцкая Н. С. — «Кристаллография», 1964, т. 9, вып. 2, с. 219—226 с ил.
15. Кэмптон А., Аллисон С. Рентгеновские лучи. Пер. с англ. М., ИЛ, 1941. 450 с. с ил.
16. Боровский И. Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований. М., изд. МГУ, 1956. 463 с. с ил.
17. Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках. Ч. I. Новосибирск, СО АН СССР, 1969, с. 121—132 с ил. Авт.: Н. С. Беляцкая, С. П. Гришина, М. Г. Мильвидский и др.
18. Беляцкая Н. С., Гришина С. П., Мильвидский М. Г. и др. — «Кристаллография», 1972, т. XVII, вып. 1, с. 158—165 с ил.
19. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. Пер. с англ. Под ред. А. М. Елистратова. М., «Мир», 1965. 351 с. с ил.
20. Lang A. R. — «J. Appl. Phys.», 1959, v. 30, № 11, p. 1748.
21. Shuttke G. H. — «J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, № 9, p. 2712.
22. Borrmann L., Lehman K. Direct observation of imperfections in crystals. N. Y.—L., Interscience Publ., 1962, p. 409.
23. Schuttke G. H., Rupprecht H. Technical Report I. R. 22.19 IBM Systems Development Division, May, 1966, p. 19.
24. Black J. F., Jungbluth E. D. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 2, p. 181.

25. Rozgonyi G. A., Hoszko S. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 12, p. 1562.
26. Meieran E. S. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1968, v. 242, p. 413.
27. Томас Г. Электронная микроскопия металлов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1963. 351 с с ил.
28. Thornton P. R. Scanning Electron Microscopy, N. Y.—L., Interscience Publ., 1968.
29. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Быков М. В. — УФН, 1969, т. 99, вып. 4, с. 635—672 с ил.
30. Casey H. C. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 22, p. 153.
31. Iizuka Takashi. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1968, v. 7, № 5, p. 490.
32. Meieran E. S. — «J. Appl. Phys.», 1965, v. 37, № 8, p. 2544.
33. Laister D., Jenkins G. M. — «J. Mat. Sci.», 1968, v. 3, p. 584; Phil. Mag., 1969, v. 19, № 158, p. 361; Phil. Mag., 1971, v. 24, № 191, p. 1077.
34. Wittry D. B. — «Appl. Phys. Letters», 1966, v. 8, № 6, p. 142.
35. Abraham M. — «J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 2, p. 760.
36. Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках. Ч. 2. Новосибирск, СО АН СССР, 1970, с. 122—134 с ил. Авт.: С. П. Гришина, Л. М. Моргулис, М. Г. Мильвидский и др.
37. Горелик С. С., Мироненко В. А., Литвинов Ю. М. и др. — «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 5, с. 1089—1090 с ил.
38. MacDonald N. C. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 11, p. 4516.
39. Masvoу В. R. — «Appl. Phys. Lett.», 1969, v. 14, № 1, p. 18.
40. Беркова А. В., Гришина С. П., Мильвидский М. Г. — «Заводская лаборатория», 1965, т. XXXI, вып. 5, с. 586—588 с ил.
41. Black J. F., Sherman B., Fowler V. Semicond. Silicon, N. Y., The Electrochemical Soc., 1969, p. 693.
42. Jones C., Hilton A. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 5, p. 504.
43. Mazur R. G., Dickey D. H. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 3, p. 255.
44. Царенков Б. В. — ПТЭ, 1960, вып. 2, с. 144—145 с ил.
45. Norwood M. H. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, № 8, p. 875.
46. Воронина Т. И., Гольдберг Ю. А., Емельяненко О. В. и др. — ФТП, 1969, т. 3, вып. 10, с. 1591—1593 с ил.
47. Воронина Т. И., Емельяненко О. В. — «Изв. АН СССР, Неорганич. материалы», 1970, т. VI вып. 8, с. 1522—1523 с ил.
48. Alfano R., Baird D. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 6, p. 2931.
49. Орлов П. Б., Колесник Л. И., Кудин Ю. В. — «Заводская лаборатория», 1971, т. XXXVII, вып. 4, с. 440—442 с ил.
50. Орлов П. Б., Колесник Л. И. — ФТП, 1969, т. 3, вып. 9, с. 1420—1423 с ил.
51. Ильин М. А., Рашевская Е. П., Шляков О. Н. — «Заводская лаборатория», 1968, т. XXXIV, вып. 6, с. 693—694 с ил.
52. Мейер А. А., Фистуль В. И., Юрьева И. М. и др. — «Заводская лаборатория», 1973, т. XXXIX, вып. 4, с. 438—441 с ил.
53. Прошко Г. П., Швейкин В. И. — ФТП, 1967, т. I, вып. 4, с. 514—517 с ил.
54. Drougard M. E. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 4, p. 1858.
55. Арнольд Д. И., Бакуменко В. Л., Заргарьянц М. Н. и др. — ФТП, 1968, т. 2, вып. 6, с. 876—879 с ил.
56. Дуденкова А. В., Калачева В. А., Попов Ю. М. и др. — ФТП, 1971, т. 5, вып. 1, с. 3—8 с ил.
57. Каратаев В. В., Мильвидский М. Г., Немцова Г. А., Прошко Г. П. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1973, т. IX, вып. 4, с. 703—706 с ил.
58. Fabre E. — «Solid State Communicat.», 1971, v. 9, p. 635.
59. Биркс Л. С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1966. 216 с с ил.
60. Масленков С. Б. Применение микрорентгеноспектрального анализа. М., «Металлургия», 1968. 110 с с ил.

61. Гиммельфарб Ф. А., Мильвидский М. Г., Пелевин О. В. и др. — ФТТ, 1969, т. II, вып. 7, с. 2000—2002 с ил.
62. Гиммельфарб Ф. А., Гирич Б. Г., Мильвидский М. Г. и др. — «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 1, с. 112—118 с ил.
63. Гиммельфарб Ф. А., Лайнер Б. Д., Мильвидский М. Г. и др. — «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 1, с. 201—203 с ил.
64. Гиммельфарб Ф. А., Кистова Е. М., Маслов В. Н. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1970, т. 6, вып. 3, с. 461—463 с ил.
65. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Гарбузов Д. З. и др. — ФТП, т. 4, вып. 9, с. 1826—1831 с ил.
66. Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, 250 с. с ил.
67. Главин Г. Г., Любченко В. И. — ФТТ, 1965, т. 7, вып. 2, с. 513—516 с ил.
68. Чупахин М. С., Рамендик Г. М., Крючкова О. И. — ЖАХ, 1969, т. XXIV, вып. 3, с. 352—357 с ил.; вып. 7, с. 965—973 с ил.
69. Чупахин М. С., Венецианов Е. В., Рамендик Г. И. — ДАН СССР, 1970, т. 190, вып. 4, с. 905—908 с ил.; ЖАХ, 1970, т. XXV, вып. 5, с. 855—861 с ил.
70. Нарбутт К. И. — «Изв. АН СССР. Серия физич.», 1964, т. XXVIII, вып. 5, с. 857—863 с ил.
71. Термонд С. Д. — В кн.: Полупроводники. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962, с. 140—176 с ил.
72. Вигдорович В. Н. Оценка и расчет коэффициентов распределения при кристаллизационной очистке металлов и полупроводниковых материалов. М., ЦНИИТЭИЦМ, 1967, 73 с. с ил.
73. Trumbore F. A. — «Bell. Syst. Techn. J.», 1960, v. 1, p. 205.
74. Fishler S. — «J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, № 4, p. 1615.
75. Stats H. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1963, v. 24, № 5, p. 699.
76. Наскайлор М. — «Bull. Amer. Phys. Soc.», 1970, v. 15, p. 11.
77. Properties of Elemental and Compound Semicond. Ed. by H. G. Gatos, N.Y.—L., Interscience Publ., 1960, p. 152.
78. Лазарев В. Б., Дашевский М. Я. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 11, с. 1901—1905 с ил.; «Изв. АН СССР. Серия химич.», 1965, т. I, вып. 1, с. 170—172 с ил.; В кн.: Поверхностные явления в расплавах и в возникающих из них твердых фазах. Нальчик, Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965, с. 383—388 с ил.
79. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н., Марычев В. В. — ЖФХ, 1965, т. XXXIX, вып. 11, с. 2738—2741 с ил.
80. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н., Марычев В. В. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1966, т. II, вып. 2, с. 44—46 с ил.
81. Нисельсон Л. А., Вигдорович В. Н., Серяков Г. В. — В кн.: Разделение близких по свойствам редких элементов. М., Металлургиздат, 1962, с. 243—254 с ил.
82. Trumbore F. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, № 8, p. 782.
83. Земсков В. С. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1966, т. II, вып. 8, с. 1349—1358 с ил.
84. Фуллер С. С. — В кн.: Полупроводники. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962, с. 177—201 с ил.
85. Пелевин О. В., Воронков В. В., Мильвидский М. Г. — ФТП, 1971, т. V, вып. 5, с. 980—983 с ил.
86. Пелевин О. В., Воронков В. В., Гирич Б. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 1, с. 57—61 с ил.
87. Reiss H., Fuller C. S. — «J. Metals», 1956, v. 8, p. 276.
88. Trumbore F. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, № 12, p. 1208.
89. Logens M. R., Blum S. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 6, p. 559.
90. Merten H., Hatcher A. P. — «J. Phys. Chem. Solids», 1963, v. 24, № 8, p. 1064.
91. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 477 с. с ил.



92. Rupperecht H. — «Appl. Phys. Letters», 1966, v. 9, № 5, p. 221.
93. Селиванова В. А., Павлова Г. С., Боброва Л. И. — В кн.: Арсенид галлия. Вып. 2. Томск, изд. ТГУ, 1969, с. 30—32 с ил.
94. Allred W. P., Cumming G., Kung J. et al., Intern. Symp. on GaAs, L., Adlard and Son Ltd., 1969, p. 66—72.
95. Spitzer W. G., Panish M. B. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 10, p. 4200.
96. Kressel H., Von Philipsborn H. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 5, p. 2244.
97. Чернов А. А. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 3. М., «Наука», 1961, с. 52—63 с ил.
98. Воронков В. В., Гришин В. П., Шашков Ю. М. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 12, с. 2139—2144 с ил.
99. Brice J. C. The Growth of Crystals from the Melt, Amsterdam, North-Holland, 1965, p. 64; — «J. Cryst. Growth», 1971, v. 10, № 2, p. 205.
100. Baralis G. — «J. Cryst. Growth», 1968, v. 3/4, p. 627.
101. Jindall B. K., Tiller W. A. — «J. Chem. Phys.», 1968, v. 49, p. 4632.
102. Longini R. L., Greene R. F. — «Phys. Rev.», 1956, v. 102, p. 992.
103. Lehovec K. — «Surface Sci.», 1964, v. 1, p. 165.
104. Merten U. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1969, v. 30, № 3, p. 627.
105. Casey H. C., Panish M. B. (Jr.), Wolfstirn K. B. — «J. Phys. Chem. Solids», 1971, v. 32, № 3, p. 571; Casey H. C., Panish M. B. (Jr.) — «J. Crystal. Growth», 1972, v. 13/14, p. 818.
106. Лаврентьева Л. Г., Захаров И. С. — В кн.: Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Ч. 1. Новосибирск, «Наука», 1968, с. 275—282 с ил.
107. Лаврентьева Л. Г. — В кн.: Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Ч. 1. Новосибирск, «Наука», 1968, с. 229—236 с ил.
108. Лаврентьева Л. Г., Кашаев Ю. Г. — В кн.: Арсенид галлия. Вып. 2. Томск, изд. ТГУ, 1969, с. 46—53 с ил.
109. Кулиш И. М., Вяткин А. П. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 8. М., «Наука», 1968, с. 214—220 с ил.
110. Keller K., Muench W. — «Solid State Electr.», 1971, v. 14, № 6, p. 526.
111. Tiller W. A. — «Acta Met.», 1953, v. 1, p. 428.
112. Wagner C. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1954, v. 200, p. 154.
113. Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P. — «J. Chem. Phys.», 1953, v. 21, p. 1991.
114. Лайнер Б. Д., Воронков В. В., Мильвидский М. Г. и др. — «Кристаллография», 1969, т. 14, вып. 3, с. 537—539 с ил.
115. Пфанн В. Дж. Зонная плавка. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1960. 272 с. с ил.
116. Вигдорович В. Н., Ивлева В. С. — «Изв. АН СССР. Metallurgia и топливо», 1960, вып. 6, с. 51—53.
117. Александров Б. И., Веркин Б. И., Лившиц И. М. и др. — ФММ, 1956, т. II, вып. 1, с. 105—119 с ил.
118. Вигдорович В. Н., Розин К. М. — «Изв. АН СССР. Metallurgia и топливо», 1962, вып. 2, с. 63—65 с ил.
119. Вигдорович В. Н., Адлер Ю. П., Маричев В. В. — «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1961, вып. 3, с. 108—115 с ил.
120. Нашельский А. Я., Черномордин И. Ф. Современная теория и практика зонной плавки. М., ЦНИИ ЦМ, 1966. 86 с. с ил.
121. Розин К. М., Крейнин О. Л., Шаскольская М. П. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1971, т. VII, вып. 7, с. 1105—1109 с ил.
122. Whelan J. M., Struthers I. D., Ditzenbarger J. A. Properties of Elemental and Compound Semicond., N. Y.—L., Interscience Publ., 1960, p. 275.
123. Weisberg L. R., Ross F. D., Herkart P. G. Properties of Elemental and Compound Semicond., N. Y.—L., Interscience Publ., 1960, p. 25.
124. Hilsun C. — «Progress in Semicond.», L., Heywood, 1965, v. 9, p. 135.

125. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г., Гирич Б. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 7, с. 1152—1158 с ил.
126. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 7, с. 1159—1165 с ил.
127. Мильвидский М. Г., Пелевин О. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 9, с. 1454—1459 с ил.
128. Каратаев В. В., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 11, с. 1994—1998 с ил.
129. Пелевин О. В., Шершакова И. Н., Гиммельфарб Ф. А. и др. — «Кристаллография», 1971, т. XVI, вып. 3, с. 622—627 с ил.
130. Пелевин О. В., Гирич Б. Г., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1969, т. V, вып. 7, с. 1200—1203 с ил.
131. Haisty R. W., Croppin G. R. Proc. 7th Int. Conf. on the Physics of Semicond. (Paris: Dunod; N. Y.: Academic Press), 1964, p. 1161.
132. Edmond J. T. — «Proc. Phys. Soc.», 1959, v. 73, p. 622.
133. Willardson R. K., Allred W. P. Intern. Symp. on Gallium Arsenide, & Adlard Son Ltd., 1967, p. 35.
134. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1969, т. V, вып. 10, с. 1674—1678 с ил.; 1968, т. IV, вып. 11, с. 1864—1868 с ил.
135. Smith V. D., Tiller W., Rutter W. — «Canad. J. Phys.», 1955, v. 33, p. 723.
136. Элбаум К. — УФН, 1963, т. LXXIX, вып. 3, с. 545—584 с ил.
137. Vradshaw S. E., Mlavsky A. J. — «J. Electronics.», 1956, v. 2, p. 134.
138. Сахаров Б. А., Воронов И. Н., Тумин И. М. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 2, с. 161—164 с ил.
139. Ziegler G. — «Z. Metallkunde», 1958, Bd 49, S. 491
140. Van den Boomgaard. — «Philips Res. Reports», 1955, v. 10, p. 319.
141. Беляев А. И., Воронков В. В., Мильвидский М. Г. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1966, т. II, вып. 3, с. 409—412 с ил.
142. Madelung O. — «Z. Physik», 1961, Bd 162, S. 508.
143. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1968, т. IV, вып. 11, с. 1864—1868 с ил.; 1969, т. V, вып. 10, с. 1674—1678 с ил.
144. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г. — В кн.: Арсенид галлия. Вып. 2. Томск. изд. ТГУ, 1969, с. 20—25 с ил.
145. Воронков В. В., Мильвидский М. Г., Пелевин О. В. — «Кристаллография», 1969, т. XIV, вып. 6, с. 1091—1093 с ил.
146. Романенко В. Н. Получение однородных полупроводниковых кристаллов. М., «Металлургия», 1966, 181 с. с ил.
147. Liverton W. F. — «J. Appl. Phys.», 1958, v. 29, № 8, p. 1241.
148. Воронков В. В., Дашевский М. Я. — В кн.: Вопросы металлургии и физики полупроводников. М., Изд. АН СССР, 1961, с. 51—55 с ил.
149. Мильвидский М. Г. — «Кристаллография», 1961, т. 6, вып. 5, с. 803—805 с ил.
150. Баранский П. И., Сеитов Е. П. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 4, с. 755—761 с ил.
151. Туровский Б. М., Мильвидский М. Г. — «Кристаллография», 1961, т. VI, вып. 5, с. 759—763 с ил.
152. Venson K. E. — «Electrochem. Technol.», 1965, v. 3, p. 332.
153. Vanus M. D., Gatos H. C. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 9, p. 829.
154. Carruthers J., Nassau K. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 11, p. 5205.
155. Туровский Б. М. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1968, т. IV, вып. 3, с. 307—311 с ил.
156. Губенко А. Я. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1970, т. VI, вып. 3, с. 550—555.
157. Мильвидский М. Г., Головин Б. И. — ФТТ, 1961, т. III, вып. 4, с. 1015—1018 с ил.

158. Arizumi Tetsuay, Kobayashi Nobuyuki. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1969, v. 8, № 9, p. 1091; 1970, v. 9, № 10, p. 1255.
159. Ziegler G., Henkel H. J. — «Z. Angew. Phys.», 1965, Bd 19, S. 401.
160. Shaw D. A., Thornton P. R. — «J. Materials Science», 1968, v. 3, p. 507.
161. Косов А. В., Мильвидский М. Г. Физико-химические методы исследования полупроводниковых материалов, М., «Металлургия», 1973 (Научные труды Гиредмета, т. XLVI), с. 43—49 с ил.
162. Охуата Масанобу. — «J. Phys. Soc. Jap.», 1970, v. 29, p. 706.
163. Шашков Ю. М., Шушлебина Н. Я. — «Физика и химия обработки материалов», 1971, т. III, вып. 4, с. 30—35 с ил.
164. Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. и др. — ФТП, 1971, т. V, вып. 8, с. 1674.
165. Furuoga Takashi. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1962, v. 1, № 3, p. 135.
166. Shwuttke G. H. — «J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, № 9, p. 2760.
167. Ефимов О. И., Елистратов А. М. — ФТТ, 1963, т. V, вып. 8, с. 2116—2120 с ил.
168. Елистратов А. М., Сорокин Л. М. — ФТТ, 1964, т. 6, вып. 10, с. 3050—3055 с ил.
169. Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. и др. — «Кристаллография», 1973, т. 18, вып. 4.
170. Моргулис Л. М., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. — ФТТ, (в печати).
171. Witt A. F., Gatos H. G. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 8, p. 808.
172. Plaskett T., Pearгон A. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, № 10, p. 984.
173. Abbon N. — «J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, № 9, p. 2912.
174. Херл Д. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. Пер. с англ. М., «Мир», 1968, с. 227—229 с ил.
175. Hurler D. T. J. — «Phil. Mag.», 1966, v. 14, № 128, p. 305.
176. Hurler D. T. J., Gillman J., Harp E. J. — «Phil. Mag.», 1966, v. 14, № 127, p. 205.
177. Hurler D. T. J., Jakeman E., Pike E. R. — «J. Cryst. Growth», 1968, v. 3/4, p. 633; 1969, v. 5, № 4, p. 227.
178. Muller A., Wilhelm M. — «Z. Naturforsch.», 1965, Bd 20, S. 1190.
179. Utech U. P., Flemings M. C. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 5, p. 2021.
180. Muhlbauer Q. — «Z. Naturforsch.», 1966, Bd 21a, S. 490.
181. Wilcox W. P., Fuller I. D. — «J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, № 7, p. 2201.
178. Muller A., Wilhelm M. — «Z. Naturforsch.», 1965, Bd 20, S. 1190.
182. Hiroshi Ueda. — «J. Phys. Soc. Jap.», 1961, v. 16, p. 61.
183. Dismukes J. P., Ekstrom L. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1965, v. 233, p. 672.
184. Комаров Г. В., Регель А. Р. — ФТТ, 1963, т. V, вып. 3, с. 773—777 с ил.
185. Филиппов М. А., Смирнов В. А., Мильвидский М. Г. и др. — «Изв. АН СССР. Серия физич.», 1972, т. XXXVI, вып. 3, с. 543—546 с ил.
186. Cole G. S., Winegard W. C. — «J. Ints. Metals», 1964—1965, v. 93, p. 153.
187. Утек Х., Флемингс М. — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968, с. 236—243 с ил.
188. Morizane K., Witt A. F., Gatos H. C. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 1, p. 51.
189. Muller A., Wilhelm M. — «Z. Naturforsch.», 1964, Bd 19a, S. 254.
190. Chandrakhar S. Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, Oxford, Clarendon Press, 1961.
191. Carruthers J. R. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 10, p. 1077.
192. Шашков Ю. А., Степанова Г. М. — ДАН СССР, 1968, и. 179, вып. 4, с. 840—843 с ил.

193. Шашков Ю. М., Степанова Г. М., Никитин В. М. — «Изв. АН СССР. Серия физич.», 1969, т. XXXIII, вып. 12, с. 2027—2030 с ил.
194. Мильвидский М. Г., Титюник Л. Н., Филиппов М. А. — В кн.: Сб. докладов IV Всесоюзного совещания по росту кристаллов. Ереван АН Арм. ССР, 1972, с. 114—117 с ил.
195. Шашков Ю. М., Силкин В. Б. — ДАН СССР, 1969, т. 187, вып. 4, с. 861—863 с ил.
196. Шашков Ю. М., Силкин В. Б., Шушлебина Н. Я. — «Изв. АН СССР. Серия физич.», 1971, т. XXXV, вып. 3, с. 481—485 с ил.
197. Мильвидский М. Г. — ФТТ, 1963, т. 5, вып. 8, с. 2102—2104 с ил.
198. Петров Д. А., Буханова А. А. — ДАН СССР, 1961, т. 139, вып. 4, с. 933—935 с ил.
199. Witt A. F., Gatos H. C. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 8, p. 808.
200. Morizane K., Witt A. F., Gatos H. C. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 7, p. 738.
201. Шашков Ю. М., Шушлебина Н. Я. — ДАН СССР, 1968, т. 178, вып. 1, с. 160—163 с ил.
202. Шушлебина Н. Я., Шашков Ю. М., Сахаров Б. А. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1969, т. V, вып. 4, с. 712—717 с ил.
203. Whiffin P. A. C., Brice J. C. — «J. Cryst. Growth», 1971, v. 10, p. 91—96.
204. Туровский Б. М., Мильвидский М. Г. — ФТТ, 1961, т. III, вып. 9, с. 2519—2525 с ил.
205. Carruthers J. R., Benson K. E. — «Appl. Phys. Letters», 1963, v. 3, № 6, p. 100.
206. Петров Д. А. — ЖФХ, 1956, т. XXX, вып. 1, с. 50—55 с ил.
207. Grinberg D. K. — «Phys. Status Sol.», 1965, v. 10, p. 467.
208. Ландау А. И. — ФММ, 1958, т. VI, вып. 1, с. 148—156 с ил.
209. Милевский Л. С. — «Кристаллография», 1961, т. 6, вып. 2, с. 249—255 с ил.
210. Kralina A. A. — «Phys. Stat. Sol.», 1965, v. 8, p. 619.
211. Samp P. R. — «J. Appl. Phys.», 1954, v. 25, № 4, p. 459.
212. Faust J. W. — В кн.: Metallurgy Semicond. Mater. N. Y., 1962, p. 127.
213. Варшавский О. Г., Автоматизация процессов производства редких элементов. М., «Металлургия», 1964 (Научные труды Гиредмета. Т. XIII), с. 363—366 с ил.
214. Воронков В. В. — ФТТ, 1965, т. 7, вып. 3, с. 899—904 с ил.
215. Хёрл Д. Т. — В кн.: Процессы роста и выращивание монокристаллов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1963, с. 303—308 с ил.
216. Tiller W. A. — «J. Appl. Phys.», 1958, v. 29, № 4, p. 611.
217. Witt A. F. — «J. Mater. Science», 1970, v. 5, p. 822.
218. Каулинг Т. Магнитная гидродинамика. Пер. с англ. М., ИЛ, 1959. 363 с ил.
219. Шашков Ю. М., Шушлебина Н. Я., Каневский Б. М. — «Физико-химические методы исследования полупроводников». М., «Металлургия» 1971 (Научные труды Гиредмета, т. XXXIII), с. 10—12 с ил.
220. Kim K. M., Witt A. F., Gatos H. C. — «J. Mater. Science», 1971, v. 6, p. 1036.
221. Witt A. F., Gatos H. C. — «J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, № 4, p. 511.
222. Vanus M. D., Gatos H. C. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 9, p. 829.
223. Meltzer G. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 10, p. 947.
224. Dorendorf H. — «Z. Angew. Phys.», 1957, Bd 89, S. 513.
225. Кагановский И. П., Косоурова Т. Т., Лепихова Е. Е. и др. — «Заводская лаборатория», 1967, т. XXXIII, вып. 1, с. 52—60 с ил.
226. Кагановский И. П., Филиппов М. А., Смирнов В. А. и др. — «Заводская лаборатория», 1973, т. XXXIX, вып. 1, с. 58—63 с ил.
227. Bolling G. F. — «Canad. J. Phys.», 1956, v. 34, p. 234.
228. Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. Пер. с англ. М., Металлургиздат, 1957, 199 с. с ил.

229. Bardsley W. — «Solid State Electron.», 1961, v. 2, № 2, p. 142.
230. Мильвидский М. Г., Гришина С. П., Еремеев В. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 2, с. 1864—1872 с ил.
231. Tiller W. A. — «Acta Met.», 1962, v. 10, p. 681.
232. Мильвидский М. Г., Гришина С. П. — ФТТ, 1964, т. VI, вып. 2, с. 483—488 с ил.
233. Steinemann A., Zimmerli U. — «Solid State Electr.», 1963, v. 6, № 6, p. 597.
234. Пелевин О. В., Гирич Б. Г., Мильвидский М. Г. и др. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 261—268.
235. Weisberg L. R. — «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 7, p. 643.
236. Лайнер Б. Д., Раков В. В., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1969, т. V, вып. I, с. 25—29 с ил.; — «Кристаллография», 1969, т. XIV, вып. 5, с. 867—871 с ил.
237. Каратаев В. В., Мильвидский М. Г., Захарова Н. Я. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1966, т. II, вып. 5, с. 833—837 с ил.
238. Kodera Hiroshi. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1963, v. 2, № 9, p. 527.
239. Tiller W. A. — «Science», 1965, v. 146, p. 871.
240. Hurlle D. T. J. — «Solid State Electron.», 1961, v. 2, № 1, p. 37.
241. Темкин Д. Е. — В кн.: Кристаллизация и фазовые переходы. Минск. Изд-во АН БССР, 1962, с. 249—260 с ил.
242. Mullinz W. W., Sekerka R. F. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 2, p. 444.
243. Воронков В. В. — ФТТ, 1964, т. VI, вып. 10, с. 2984—2989 с ил.
244. Sekerka R. F. — «J. Cryst. Growth», 1968, v. 3/4, p. 71.
245. Лайнер Б. Д., Раков В. В., Мильвидский М. Г. — ДАН СССР, 1969, т. 185, вып. I, с. 142—144 с ил.
246. Delves R. T. — «J. Cryst. Growth», 1968, v. 3/4, p. 562; 1971, v. 8, № 1, p. 13.
247. Singh R., Witt A. F., Gatos H. C. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 6, p. 2730.
248. Brice J. C. — «J. Cryst. Growth», 1969, v. 6, № 1, p. 9.
249. Tiller W. A. — «J. Cryst. Growth», 1968, v. 2, № 1, p. 69.
250. Minden Henry T. — «J. Cryst. Growth», 1970, v. 6, № 3, p. 228.
251. Tiller W. A., Kang C. — «J. Cryst. Growth», 1968, v. 2, № 3, p. 345.
252. Чернов А. А. В кн.: Сб. докладов IV Всесоюзного совещания по росту кристаллов. Ереван, АН Арм. ССР. 1972, с. 168—171 с ил.
253. Kang C. S., Greene P. E. Arsenide Gallium, Proc. Int. Symp., L., Inst. Phys. and Phys. Soc., 1969, p. 18.
254. Kinoshita J., Stein W. W., Day G. F. et al. Arsenide Gallium. Proc., Int. Symp. L., Inst. Phys. and Phys. Soc., 1969, p. 22.
255. Saul R. N., Hackett W. H. (Jr.). — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 921.
256. Saul R. N., Hackett W. H. (Jr.). — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 8, p. 3554.
257. Peaker A. R., Smith B. L. — «Solid State Electron.», 1970, v. 13, № 10, p. 1407.
258. Nannichi Y., Nishida K., Mizusawa K. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1970, v. 9, № 3, p. 332.
259. Акинобу К., Макото Н., Масahару Т. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 1, p. 117.
260. Moest R. R., Lassota D. T. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 1, p. 110.
261. Александров Л. Н., Каменская А. В., Залетин В. М. — В кн.: Арсенид галлия, вып. 3. Томск, изд. ТГУ, 1970, с. 29—35 с ил.
262. Nasegawa F., Saito T. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1968, v. 7, № 11, p. 1324.
263. Любов Б. Я., Плахотник В. Т. — «Кристаллография», 1971, т. 16, вып. 5, с. 989—991 с ил.
264. Дьяконов Л. И., Маслов В. Н. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1967, т. III, вып. 7, с. 1147—1151 с ил.
265. Альтман Ж. И., Дьяконов Л. И., Маслов В. Н. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1970, т. VI, вып. 12, с. 2190—2195 с ил.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ И СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

---

При попытке предварительных оценок возможного влияния примесей и дефектов структуры на электрические, оптические и другие свойства полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$  приходится сталкиваться с гораздо большими затруднениями по сравнению с элементарными полупроводниками германием и кремнием. Образую растворы замещения, примеси могут занимать места атомов III или V группы, либо входить в решетку парами, замещая соседние разноименные атомы. Внедряясь в междоузлие, примесный атом может иметь ближайшими соседями атомы элементов III и V группы. Различные комбинации замещения и внедрения атомов примеси в основную решетку должны по-разному влиять на электрофизические свойства монокристаллов. Наконец, один и тот же примесный элемент в разных соединениях может вести себя по-разному.

Изложенное выше распространяется и на точечные структурные дефекты, концентрация которых в полупроводниковых соединениях, как правило, на несколько порядком выше, чем в элементарных полупроводниках. Дополнительные осложнения возникают в связи с наличием в решетке цинковой обманки двух типов атомов, что значительно расширяет «ассортимент» точечных нарушений и, возможно, отклонение от стехиометрии, приводящее к генерации вакансий в той или иной подрешетке, будет существенно и по-разному влиять на свойства монокристаллов. Следует иметь в виду, что уже сам факт введения в арсенид галлия примесей, замещающих узлы в галлиевой или мышьяковой подрешетках, также приводит к отклонению состава кристалла от стехиометрии. Поэтому легированный монокристалл представляет собой не просто твердый раствор

легирующей примеси в арсениде галлия, но и соответствующего избыточного компонента соединения.

Экспериментальные исследования точной природы энергетических уровней, обусловленных примесями и дефектами в соединениях  $A^{III}B^V$ , в значительной степени осложняются из-за трудностей их очистки и обеспечения строго стехиометрического состава, а также заданного отклонения от стехиометрии. Тем не менее, основываясь на общих положениях теории и используя накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал, можно сделать некоторые обобщающие выводы о поведении примесей в соединениях  $A^{III}B^V$  [1—3].

Примесные атомы в решетке соединения должны распределяться так, чтобы не создавался локальный центр с большим избыточным зарядом. Поэтому примеси элементов II группы образующие, как правило, растворы замещения, должны размещаться в узлах атомов III группы, являясь акцепторами, примеси элементов VI группы — в узлах атомов V группы, играя роль доноров, а примеси элементов IV группы могут замещать в соединении атомы обоих типов, проявляя амфотерные свойства. В последнем случае логично предположить, что примесные атомы должны занимать те места, в которых замещение приводит к наименьшему структурному нарушению в решетке.

Взаимное замещение атомами элементов подгрупп IIIб и Vб в аналогичных подрешетках не должно приводить к образованию электрически активных центров. Сложное поведение могут обнаруживать элементы I группы Периодической системы. При образовании растворов внедрения эти примеси должны играть роль доноров, при размещении в узлах решетки — образовывать несколько акцепторных уровней. Трудно однозначно предсказать особенности поведения примесей элементов VII и VIII групп. Они, как правило, образуют глубокие уровни в запрещенной зоне соединений типа  $A^{III}B^V$  и являются эффективными центрами рекомбинации.

Как и для германия и кремния, для большинства простых доноров и акцепторов в соединениях  $A^{III}B^V$  (прежде всего для примесей элементов II и VI групп) при оценке энергии ионизации достаточно хорошим приближением является водородоподобная модель. Для арсенида галлия, например, энергия ионизации мелких доноров по этой модели составляет  $E_D = 0,006$  эВ, а энергия ионизации мелких акцепторов  $E_A \approx 0,04$  эВ. Это свидетельствует о том, что примесные атомы, подчиняющиеся водородоподобной модели, должны быть практически полностью ионизованы при комнатной температуре.

В реальных условиях дело обстоит намного сложнее. В общем случае влияние примесей на электрофизические свойства полупроводниковых материалов определяется не только природой полупроводника и примеси, но в значительной степени зависит от конкретной формы нахождения примеси в кристалле. Последняя же при прочих равных условиях обусловлена особенностями взаимодействия данной примеси с атомами основного вещества, а также

со структурными дефектами и сопутствующими примесями в слитке. Так как реальный монокристалл всегда содержит конечное количество структурных дефектов и посторонних примесей, такого рода взаимодействие является достаточно общим явлением. Тем более необходимо его учитывать при одновременном легировании полупроводника несколькими примесями. При этом следует иметь в виду, что взаимодействие атомов примеси с атомами основного вещества и межпримесное взаимодействие могут проявляться не только в самом кристалле, но и непосредственно в расплаве вблизи температуры кристаллизации [4, 5].

Несомненно, что для разных примесей в различных полупроводниках это взаимодействие носит неодинаковый характер и проявляется в разной степени. Тем не менее с учетом его можно, по-видимому, считать, что большинство примесей в реальном монокристалле может присутствовать одновременно в нескольких состояниях. С точки зрения влияния на электрофизические свойства полупроводника каждому из этих состояний можно приписать свой энергетический уровень в запрещенной зоне (возможно, что в некоторых состояниях примесь будет и электрически нейтральна). Общее влияние примеси на свойства монокристалла должно определяться соотношением ее концентраций в разных формах. В большинстве практических случаев выращивания легированных монокристаллов концентрация легирующей примеси в одном из состояний (например, элементарная примесь в твердом растворе замещения) значительно превосходит ее содержание в других состояниях. При этом в широком интервале температур и концентраций легирующей примеси свойства кристалла определяются тем ее состоянием, которое преобладает. С ним, в частности, связан приписываемый легирующей примеси энергетический уровень в запрещенной зоне полупроводника. Однако это не исключает возможности присутствия примеси в других состояниях и лишь недостаточная чувствительность существующих методов анализа, а в ряде случаев и просто отсутствие необходимых методов не позволяют часто обнаруживать эти состояния при малом уровне легирования. Положение несколько облегчается при глубоком легировании полупроводника данной примесью. При этом действительно удается четко показать, что для многих легирующих примесей, которые до последнего времени считались классическими примесями замещения, характерно наличие в кристалле нескольких состояний, в том числе возможно присутствие примеси в положении внедрения. В этом отношении особенно показательны результаты по исследованию диффузии примесей замещения в различных полупроводниках [6, 7].

Еще более наглядной демонстрацией общности рассматриваемого явления служит поведение примесей внедрения. Большая скорость диффузии, значительное различие атомных размеров примеси и основного вещества, возможность кулоновского и химического взаимодействий с рядом сопутствующих примесей в значительной мере способствуют расширению возможного «ассортимента» состояний этих примесей в полупроводнике. При этом концентрации примесей



в различных состояниях могут быть соизмеримы, что в значительной мере обуславливает сложное влияние этих примесей на электрофизические свойства кристалла.

На основании изложенного выше можно, по-видимому, утверждать что влияние данной примеси на свойства полупроводника будет существенно зависеть от структурных особенностей монокристалла, содержания в нем сопутствующих примесей, а также от конкретных условий выращивания, в частности, режимов охлаждения от температуры плавления, оказывающих заметное воздействие на характер взаимодействия примесей и структурных дефектов между собой. Значительно влиять на свойства монокристаллов может и термообработка, поэтому ее можно рассматривать как эффективный дополнительный метод целенаправленного изменения свойств полупроводниковых материалов.

## 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ И СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

При исследовании взаимодействия дефектов в полупроводниках весьма плодотворным оказалось применение методов термодинамики и закона действия масс. Основные принципы такого подхода к исследованию равновесных процессов в твердых телах были сформулированы в тридцатых годах Вагнером и Шоттки [8—10] и развиты в дальнейшем в целом ряде работ (например, [7, 11—16] и др.). При этом обычно сам полупроводник рассматривают как растворитель, а дефекты в кристалле — как растворенное вещество. Так как в большинстве случаев концентрации дефектов в кристалле достаточно малы, то такие растворы рассматривают как идеальные. При наличии взаимодействия между растворенными компонентами вместо концентраций следует рассматривать активности. Показано, что если поведение полупроводника подчиняется классической статистике Максвелла—Больцмана, то при описании поведения в нем дефектов справедлив закон действия масс [15].

Наиболее важными дефектами в полупроводниках являются электроны и дырки (электронные дефекты), вакансии, атомы основного вещества в междоузлиях и примесные атомы (атомные дефекты), а также различные ассоциации между ними. Рассмотрим взаимодействия дефектов такого рода, а также основные случаи взаимодействия с участием дислокаций, так как они играют в реальных монокристаллах полупроводников наиболее существенную роль.

В абсолютно чистом, беспримесном полупроводнике при  $T > 0$  К всегда существует проводимость, обусловленная переходом части электронов из валентной зоны в зону проводимости. При этом в валентной зоне появляется соответствующее количество дырок. Реакцию между дефектами в этом случае можно записать в виде



Применение закона действия масс к этой реакции приводит к хорошо известному выражению для концентрации носителей тока в собственном полупроводнике при данной температуре

$$pn = n_i^2 = K_i^i(T) = N_c N_v \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{kT}\right), \quad (6-2)$$

где  $p, n$  — концентрация электронов и дырок в собственном полупроводнике;

$N_c$  и  $N_v$  — плотности состояний, соответственно, в зоне проводимости и валентной зоне;

$\Delta E_0$  — ширина запрещенной зоны;

$K_i^i(T)$  — константа равновесия реакции.

На рис. 115 приведены данные по концентрации собственных носителей тока в различных полупроводниках в зависимости от температуры [17].

Атомные дефекты в чистом двойном соединении типа  $AB$ , согласно классификации Крегера [16], можно разделить на две большие группы: симметричные и антисимметричные дефекты.

К симметричным дефектам относятся: дефекты по Шоттки, представляющие собой вакансии в соответствующих узлах  $V_A$  и  $V_B$ , межузельные атомы  $A_i$  и  $B_i$ , а также антиструктурные нарушения типа  $A_B$  и  $B_A$ , когда атомы данного типа занимают места в узлах другой подрешетки.

В группу антисимметричных дефектов входят дефекты по Френкелю, включающие  $V_A$  и  $A_i$  или  $V_B$  и  $B_i$ ; дефекты типа вакансии — антиструктурное нарушение  $V_A$  и  $A_B$  или  $V_B$  и  $B_A$ ; дефекты типа

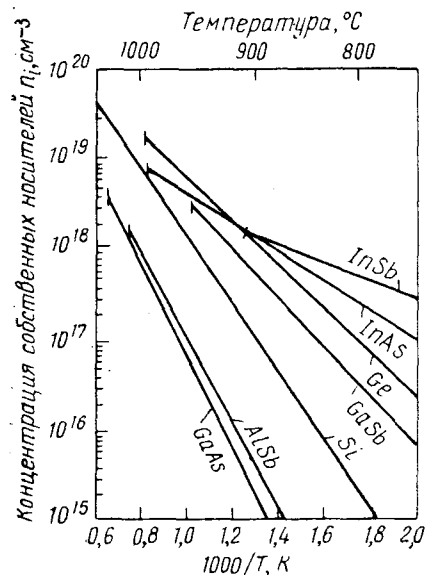


Рис. 115. Зависимость концентрации собственных носителей тока в различных полупроводниках от температуры [17]

межузельный атом — антиструктурное нарушение  $A_i$  и  $B_A$  или  $B_i$  и  $A_B$ .

Рассмотрим более детально основные закономерности образования и взаимодействия вакансий в двойных соединениях, используя данные работ [7, 16] и ограничиваясь дефектами по Шоттки. Образование вакансий в двух подрешетках можно представить как результат перехода атомов  $A$  и  $B$  из нормальных положений в кристалле в новые положения на поверхности [8—10]. Формально этот процесс можно записать в виде реакции



где  $V_A^0$  и  $V_B^0$  — неионизированные вакансии в соответствующих узлах;

н. з. — заполненные атомами узлы решетки.

Учитывая, что обычно концентрации вакансий  $V_A$  и  $V_B$  в кристалле малы (соединения типа  $A^{III}B^V$  имеют узкую область гомогенности), можно считать концентрацию (н. з.) постоянной, и тогда из закона действующих масс следует

$$(V_A^0)(V_B^0) = K_s, \quad (6-3')$$

где  $K_s$  — константа Шоттки.

В последующем изложении букву  $K$  с соответствующим символом будем использовать для обозначения констант равновесия рассматриваемых реакций.

Область гомогенности легированного соединения  $AB$  на диаграмме состояния тройной системы представляет собой объем (см. гл. 2). Поэтому в отличие от элементарных полупроводников, где концентрация вакансий является функцией только температуры, концентрация вакансий в соединениях контролируется давлением паров одного из компонентов в окружающей среде. Для разлагающихся соединений типа  $A^{III}B^V$  таким компонентом обычно является более летучий элемент  $B$ . Если элемент  $A$  существует в парах в виде одноатомных молекул, а элемент  $B$  — в виде четырехатомных, то реакции образования вакансий в кристалле с участием газовой фазы можно записать в виде:



Предполагая опять, что концентрации соответствующих вакансий в кристалле малы и что давления паров компонентов  $P_A$  и  $P_{B_4}$  пропорциональны их термодинамической активности в паровой фазе, из закона действия масс получаем

$$(V_A) = \frac{K_A}{P_A} \quad \text{и} \quad (V_B) = \frac{K_B^{1/4}}{P_{B_4}^{1/4}}. \quad (6-5)$$

Реакцию образования соединения можно записать в виде:



откуда следует, что  $P_A^4 P_{B_4} = K_R$ , и тогда  $(V_A)$  можно выразить через давление паров компонента  $B$ .

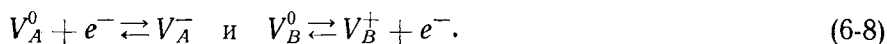
$$(V_A) = \frac{K_A P_{B_4}^{1/4}}{K_R^{1/4}}. \quad (6-7)$$

Из (6-5) и (6-7) легко вывести соотношение (6-3').

При использовании полученных соотношений следует иметь в виду, что пары элементов пятой группы состоят в основном из четырехатомных молекул лишь в равновесии с конденсированной фазой самого элемента. Как мы отмечали в гл. 1, в равновесии с арсенидом галлия (как впрочем и с другими соединениями  $A^{III}B^V$ ) в определенном температурном интервале в паровой фазе в значительных коли-

чествах могут присутствовать двух- и даже одноатомные молекулы элемента  $B$ . Это всегда необходимо учитывать при обработке соответствующих экспериментальных данных.

Находясь в кристалле, вакансии могут существенно влиять на его электрофизические свойства. В отличие от ионных кристаллов, в соединениях типа  $A^{III}B^V$ , обладающих преимущественно ковалентной связью, заранее трудно точно предсказать природу электрической активности вакансий в различных подрешетках, а однозначные экспериментальные данные в этом направлении практически полностью отсутствуют. Часто, по аналогии с ионными кристаллами, с учетом наличия доли ионной связи в соединении предполагается, что вакансия в подрешетке элемента  $A$  играет роль акцептора, а в подрешетке элемента  $B$  — роль донора. При этом реакции ионизации записывают в виде



Для противоположно заряженных вакансий в разных подрешетках можно написать реакцию типа (6-3), для которой закон действия масс имеет вид

$$(V_A^-)(V_B^+) = K_s' \quad (6-9)$$

В отличие от нейтральных вакансий концентрация заряженных дефектов должна зависеть от содержания электрически активных примесей в кристалле и от положения уровня Ферми.

Вакансии в разных подрешетках могут взаимодействовать с образованием пар, или дивакансий



Константа равновесия данной реакции

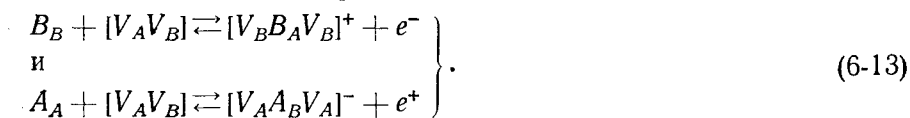
$$K_{VV} = \frac{([V_A V_B])}{(V_A)(V_B)} \quad (6-11)$$

С учетом (6-3) имеем

$$([V_A V_B]) = K_{VV} K_s \quad (6-12)$$

откуда следует, что концентрация дивакансий не зависит от давления паров компонентов, а является функцией только температуры. При достаточно высоких температурах концентрация дивакансий в кристалле может превышать концентрацию единичных вакансий. При этом дивакансии могут быть и более подвижными [7].

Дивакансии могут взаимодействовать с атомами основных компонентов в узлах с образованием более сложных дефектов [7]:



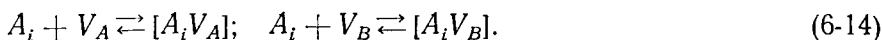
Здесь знаки  $+$  и  $-$  обозначают наиболее вероятное состояние каждого комплекса при ионизации. Присутствие донорного комплекса

$[V_B B_A V_B]^+$  более предпочтительно в материале  $p$ -типа, где его растворимость должна увеличиваться, а акцепторного комплекса  $[V_A A_B V_A]^-$  по той же причине — в материале  $n$ -типа.

Необходимо отметить, что дивакансии типа  $[V_A V_B]$  и их модификации по своей природе являются стехиометрическими дефектами и не вносят вклада в размеры области гомогенности на соответствующих диаграммах состояния.

Другая модификация дефектов типа дефектов по Шоттки — комплексы вакансий одного типа  $[V_A V_A]$  или  $[V_B V_B]$ . Исходя из общих соображений, эти дефекты должны быть соответственно акцепторами и донорами. Каждый из этих дефектов может взаимодействовать с атомами в узлах по реакциям типа (6-13) с образованием более сложных электрических активных комплексов.

Аналогичное рассмотрение можно провести и для атомных дефектов других типов (атомы в междоузлиях, антиструктурные дефекты, дефекты по Френкелю и пр.). В каждом из этих случаев также возможно образование различного рода комплексов. Например, при наличии дефектов по Френкелю возможно образование пар типа



Прямых экспериментальных доказательств существования такого рода дефектов в монокристаллах соединений  $A^{III}B^V$  в настоящее время нет, однако в работе [18] для объяснения высокой концентрации дефектов, вводимых в арсенид галлия при термообработке, сделано предположение о наличии в монокристаллах пар  $Ga_i V_{As}$ . Подробно все эти случаи описаны в работах [7, 16]. Следует отметить только, что в реальных монокристаллах возможно одновременное присутствие дефектов различных типов, что приводит к существенному усложнению и без того далеко непростой картины взаимодействия атомных дефектов в беспримесных полупроводниковых соединениях.

Еще большее значение взаимодействие атомных дефектов приобретает в кристаллах, содержащих примеси; при этом последние активно участвуют в образовании различного рода комплексов и ассоциаций. Рассмотрим это на примере взаимодействий вакансии — примесь и примесь — примесь [14—16].

Образование комплексов между вакансиями и примесями определяется, с одной стороны, тем, что оба дефекта являются источником внутренних напряжений в решетке, а, с другой стороны, — кулоновским взаимодействием между ними, так как обычно и примеси, и вакансии в кристаллах полупроводников бывают заряжены. В реальном монокристалле наряду со свободными вакансиями всегда присутствуют вакансии, связанные с примесями. Рассмотрим реакцию типа



где  $I_A$  — примесь замещения в подрешетке атомов  $A$  соединения.

Изменение свободной энергии при этой реакции

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{I_V}, \quad (6-16)$$

где  $K_{I_V}$  — константа равновесия реакция (6-15);

$$K_{I_V} = \frac{a_{[I_A^V B]}}{a_{I_A} a_{V_B}},$$

$a_i$  — активности соответствующих компонентов реакции.

В реальных условиях  $x_{I_A}$  и  $x_{V_B} \ll 1$ , поэтому и  $x_{[I_A^V B]} \ll 1$  ( $x$  — атомная доля соответствующих дефектов в кристалле). В связи с этим можно считать, что для всех компонентов реакции выполняется закон Генри, и коэффициенты активности их при заданной температуре постоянны. Тогда получаем

$$\frac{[I_A^V B]}{(V_B)} = b K_{I_V} = b \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = b \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}\right), \quad (6-17)$$

где  $b$  — постоянная, включающая в себя активность примеси и коэффициенты активности связанных и свободных вакансий;

$\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  — изменение энтальпии связи и колебательной энтропии соответственно в результате образования комплекса.

Надежные значения термодинамических констант, фигурирующих в уравнении (6-17), для большинства полупроводников в литературе отсутствуют, что связано с трудностями проведения точных расчетов и постановки соответствующих экспериментов в «чистом» виде. Для представления о порядке величин отметим, что по теоретическим оценкам вклад упругого взаимодействия в энергию связи для примесей в германии и кремнии составляет  $\sim 0,3$  эВ [19].

Вклад кулоновского взаимодействия в величину  $\Delta H^{\circ}$  можно в первом приближении оценить по формуле

$$\Delta H_c^{\circ} = \frac{L_V L_I e^2}{\epsilon r_0}, \quad (6-18)$$

где  $L_V$  и  $L_I$  — валентность вакансии и примеси соответственно;  
 $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная;  
 $r_0$  — расстояние между зарядами.

Принимая примесь и вакансию в качестве простых акцептора и донора, используя значение  $\epsilon = 12,5$  и считая  $r_0$  равным межатомному расстоянию, получаем для арсенида галлия  $\Delta H_c^{\circ} = \pm 0,52$  эВ.

Если общая величина  $\Delta H^{\circ}$  имеет отрицательный знак, то как следует из (6-17), отношение  $([I_A^V B])/(V_B)$  увеличивается по мере снижения температуры, т. е. роль комплексообразования возрастает. При положительном знаке  $\Delta H^{\circ}$  наблюдается противоположная картина.

Количество образующихся комплексов пропорционально активности примеси. Взаимодействие типа вакансия — примесь может существенно влиять на энергетическое положение в запрещенной зоне уровней компонентов, участвующих в реакции, на характер рассеяния носителей тока, оптические и другие свойства полупроводника, а также на величину коэффициента диффузии примесей в кристалле.

В основе образования комплексов между различными примесями в кристалле, как и комплексов вакансия — примесь, лежит упругое и кулоновское взаимодействие их. Дополнительный вклад в общую энергию связи в данном случае вносит ее химическая составляющая, обусловленная различием электроотрицательностей взаимодействующих примесей. Кулоновское взаимодействие между примесями обычно играет решающую роль. Теоретическое рассмотрение образования комплексов между примесями в твердых телах аналогично рассмотрению таких же явлений в водных растворах, где, например, отрицательный ион имеет вокруг себя атмосферу положительных ионов. Распространение основных положений теории водных растворов на взаимодействие примесей в кристаллах оказалось плодотворным и позволило объяснить целый ряд экспериментальных данных [11, 13].

Одинаково заряженные примеси отталкиваются друг от друга, и комплексы при этом не образуются. Примеси с противоположным знаком заряда могут образовывать комплексы, при этом потенциальную энергию их взаимодействия можно определить с помощью уравнения типа (6-18).

Так как диэлектрическая постоянная воды равна  $\sim 80$ , а полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$  не превышает 15—16, то потенциал взаимодействия примесей в последнем случае значительно выше. С учетом того, что доля образующихся пар является экспоненциальной функцией  $\Delta H^0$  [см. выражение (6-17)], комплексообразование в этих полупроводниках будет играть значительно большую роль, чем в водных растворах (следует еще учитывать более сильное сближение ионов в твердых телах). Наличие сильного взаимодействия между противоположно заряженными примесями в полупроводниках будет приводить к образованию не диффузионных атмосфер (что имеет место в растворах), а стабильных ионных пар или нейтральных комплексов. Реакцию взаимодействия между примесями можно записать в виде



Пусть  $(N_{I_1} - P)$ ,  $(N_{I_2} - P)$  и  $P$  — концентрация доноров, акцепторов и ионных пар соответственно. Тогда из закона действия масс получаем константу равновесия

$$K_{I_1 I_2} = \frac{a_{[I_1^+ I_2^-]}}{a_{I_1^+} a_{I_2^-}}. \quad (6-20)$$

Так как в реальных монокристаллах растворы реагирующих компонентов обычно разбавлены и удовлетворяется закон Генри, коэффициенты активности можно считать постоянными и тогда константа равновесия, выраженная через концентрации, равна

$$K'_{I_1 I_2} = \frac{\Pi}{(N_{I_1} - \Pi)(N_{I_2} - \Pi)}. \quad (6-21)$$

Зная энергию кулоновского взаимодействия, из (6-21) легко получить численное значение  $K'_{I_1 I_2}$  [13]. С позиций термодинамики, по аналогии с (6-17),  $K'$  можно выразить следующим образом [15]:

$$K'_{I_1 I_2} = \frac{1}{2N} \exp\left(\frac{\Delta S_V}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_V}{kT}\right), \quad (6-22)$$

где энергия связи пар

$$\Delta H_c = \frac{L_{I_1^+} L_{I_2^-} e^2}{\epsilon r_0}. \quad (6-23)$$

Образование пар происходит между ионами с зарядом разного знака, поэтому величина  $\Delta H_c$  отрицательна. Отсюда, как следует из (6-22), образование пар наиболее существенно при низких температурах. Расчеты величины  $\Pi$  в зависимости от концентрации в кристалле противоположно заряженных примесей и температуры для образования пар между примесями замещения и внедрения одинаковой валентности (+1 и —1) выполнены в [20]. Из этих расчетов следует, что образование пар при низких температурах (до 600—700 К) может играть очень большую роль и доля их может приближаться к 100%. В результате при сравнительно низких температурах общая растворимость данной примеси в полупроводнике с большим содержанием примеси противоположной природы может значительно отличаться от ее растворимости в собственном полупроводнике. Образующиеся в результате межпримесного взаимодействия ионные пары с термодинамических позиций можно рассматривать в качестве самостоятельных «частиц» со своими собственными свойствами, отличными от свойств составляющих их компонентов. Аналогичные соображения можно, по-видимому, распространить и на рассмотренные выше комплексы типа вакансия — примесь.

При наличии в кристалле примесей, образующих многозарядные уровни, межпримесное кулоновское взаимодействие может приводить к образованию в кристалле тройных и более сложных ионных комплексов.

Межпримесное взаимодействие с образованием ионных комплексов наиболее выражено в системах, содержащих одновременно примесь замещения и примесь внедрения, так как последняя обладает значительной скоростью диффузии в кристалле при сравнительно невысоких температурах.



Следует иметь в виду, что взаимодействие заряженных атомных дефектов не обязательно сопровождается образованием ионных пар; оно может проявляться через изменение энергии ионизации дефекта, рядом с которым присутствует другой заряженный дефект [7]. В качестве примера рассмотрим мелкую донорную примесь  $I_D^+$ , с которой связан электрон, находящийся на водородоподобной орбите. Радиус орбиты в данном случае можно выразить в виде

$$r_e = \frac{r_H^e}{(m_e^*/m_0)}, \quad (6-24)$$

где  $r_H$  — боровский радиус атома водорода (0,49 Å);  
 $m_e^*/m_0$  — эффективная масса электрона.

В различных ковалентных полупроводниках этот радиус изменяется в диапазоне 10—1000 Å. При больших электронных (или дырочных) орбитах взаимодействие дефектов может проявляться при очень малых концентрациях. Например, в InSb перекрытие электронных орбит мелких доноров наблюдается при концентрации  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, а в арсениде галлия  $\sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. С ростом концентрации происходит уменьшение энергии ионизации доноров. Аналогично заряженный противоположно дефект (акцептор), находящийся в пределах электронной орбиты донора, также может уменьшать его энергию ионизации. Такого рода взаимодействие может проявляться при значительном расстоянии между дефектами.

До сих пор мы рассматривали взаимодействие, связанное в той или иной мере с физической ассоциацией атомных дефектов в кристалле. Однако существует еще один вид взаимодействия, играющий существенную роль в полупроводниках и связанный с учетом роли электронно-дырочного равновесия. Он является прямым следствием закона действия масс и по своему содержанию сводится к взаимодействию электронных и атомных дефектов в монокристалле.

Рассмотрим растворенную донорную примесь  $I_D$ , находящуюся в равновесии с полупроводником и с внешней фазой, в которой активность вещества  $I_D$  постоянна [13]. Тогда с учетом ионизации примеси в кристалле можно написать следующие реакции:



где  $I_D^e$  и  $I_D^s$  — неионизованные атомы во внешней и в твердой полупроводниковой фазе соответственно.

Из реакций следует, что всякое увеличение концентрации  $e^-$  по закону действия масс будет уменьшать ионизацию, и следовательно растворимость вещества  $I_D$ . Наоборот, уменьшение концентрации электронов будет способствовать повышению растворимости донорной примеси. Количественное рассмотрение этого эффекта на примере влияния акцепторной примеси  $I_A$  на увеличение растворимости донорной примеси  $I_D$  при условии их полной ионизации выполнено

в [21]. Используя закон действия масс и условие электронейтральности, авторы нашли, что

$$N_{I_D^+} = \frac{N_{I_A^-}}{1+B} + \left[ \left( \frac{N_{I_A^-}}{1+B} \right)^2 + \left( N_{I_D^+}^0 \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (6-26)$$

где

$$B = \left[ 1 + \left( \frac{2n_i}{N_{I_D^+}^0} \right)^2 \right]^{1/2};$$

$N_{I_A^-}$  — концентрация акцептора;

$n_i$  — концентрация собственных носителей тока;

$N_{I_D^+}^0$  — растворимость донора при отсутствии акцептора.

Соотношение (6-26) тщательно проанализировано в работах [4, 13].

Рассмотрим роль электронно-дырочного равновесия на менее распространенных, но не менее важных с практической точки зрения примерах. Вернемся к вакансиям. Как мы видели выше, концентрация вакансий в собственном полупроводниковом соединении является функцией температуры и внешнего давления паров составляющих компонентов. С учетом электрической природы вакансий в полупроводниках часть из них будет заряжена.

Для реакции типа  $V_B^0 \rightleftharpoons V_B^+ + e^-$ , по закону действия масс

$$K_{V_B} = \frac{(V_B^+)n}{(V_B^0)}. \quad (6-27)$$

Из (6-27) следует, что при введении в собственный полупроводник донорной или акцепторной примеси концентрация вакансий в нем должна изменяться. В общем случае [23]

$$\frac{(V_B^+)}{(V_B^+)_i} = \exp\left(\frac{E_{F_i} - E_F}{kT}\right), \quad (6-28)$$

где  $(V_B^+)$  и  $(V_B^+)_i$  — концентрация заряженных донорных вакансий в примесном и собственном полупроводниках соответственно;

$E_F$  и  $E_{F_i}$  — положение уровня Ферми в примесном и собственном полупроводниках.

Величина  $(E_{F_i} - E_F)$  положительна при введении акцепторных примесей и отрицательна при введении донорных примесей. Отсюда следует, что общая концентрация вакансий  $V_B$  в кристалле, легированном акцепторной примесью, будет возрастать, а в легированном донорной примесью — падать.

С учетом (6-8) для вакансий  $V_A$  справедлива обратная закономерность. При полной ионизации вакансий и таких температурах, когда  $N_{I_A}^- \gg n_i$ ,

$$(V_B^+) = (V_B^+)_i \frac{N_{I_A}^-}{n_i} \quad (6-29)$$

легко показать, что

$$(V_B^+)_i = \left( \frac{(V_B^0) K_{V_B}}{n_i} \right). \quad (6-30)$$

В (6-30), согласно (6-5), величина  $(V_B^0)$  — функция давления пара компонента  $B$  в окружающей кристалл газовой фазе.

Как следует из (6-28), растворимость заряженных вакансий в полупроводниковом соединении является экспоненциальной функцией  $(E_{F_i} - E_F)$ , т. е. уже при небольшом изменении положения уровня Ферми она существенно изменяется. Аналогичные закономерности наблюдаются и при рассмотрении растворимости донорных и акцепторных примесей в кристаллах [15, 24].

Не менее важную роль играют электронно-дырочные равновесия в поведении так называемых «амфотерных» примесей в полупроводниках. В данном случае изменение положения уровня Ферми приводит к изменению соотношения растворимостей примеси в различных ее состояниях, что обуславливает изменение влияния примеси на электрофизические свойства кристалла. Особенности поведения примесей элементов IV группы в соединениях  $A^{III}B^V$  мы опишем ниже. Вначале рассмотрим некоторые особенности поведения быстродиффундирующих примесей типа меди, лития и золота в соединениях  $A^{III}B^V$ .

В настоящее время достаточно точно установлено, что эти примеси могут присутствовать в кристалле и во внедренном, и в замещающем состоянии. Находясь в междоузлиях, они имеют большую скорость диффузии и дают однозарядные донорные уровни в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости. В положении замещения эти примеси являются многозарядными акцепторами, и коэффициенты диффузии у них намного меньше. Рассмотренные выше закономерности могут быть распространены на разные состояния одной и той же примеси в кристалле. В частности, растворимость примеси внедрения должна возрастать в материале  $p$ -типа и уменьшаться в материале  $n$ -типа. Как показано в [24], для невырожденного полупроводника

$$N^i \approx N_i^i \frac{p}{n_i} \quad \text{и} \quad N^s \approx N_i^s \left( \frac{n}{n_i} \right)^{r_A}, \quad (6-31)$$

где  $N^i$  и  $N^s$  — растворимость примеси внедрения и замещения в легированном кристалле  $p$ - и  $n$ -типа;

$N_i^i$  и  $N_i^s$  — растворимость примеси внедрения и замещения в собственном полупроводнике;

$p$  и  $n$  — концентрации носителей тока в легированных кристаллах;

$r_A$  — число акцепторных уровней, вносимых замещающей примесью в запрещенную зону.

Таким образом, в данном случае дополнительное легирование кристалла донорными и акцепторными примесями приводит не только к изменению общей растворимости изучаемой примеси, но и к существенному изменению соотношения ее концентраций во внедренном и замещающем состояниях. Следствие этого — значительное изменение влияния данной примеси на свойства кристалла, а также величины ее эффективного коэффициента диффузии.

Существенное влияние на состояние примесей, особенно при достаточно высокой их подвижности в кристалле, может оказывать и химическое взаимодействие, приводящее к образованию соединений. В определенном смысле рассмотренные выше ионные пары также являются примером образования соединения, так как эти пары могут быть очень устойчивыми. Наряду с этим возможно образование соединений с ковалентной и металлической связями между атомами. Атомы легирующей примеси могут взаимодействовать друг с другом, с атомами основного вещества и других присутствующих в кристалле примесей [13]. Образующиеся при этом продукты можно рассматривать как зародыши новой фазы.

Как мы отмечали в начале настоящего раздела, одной из основных предпосылок для изложенного подхода к взаимодействию дефектов является предположение, что поведение полупроводника подчиняется классической статистике Максвелла—Больцмана. В этом случае уровень Ферми находится в запрещенной зоне на достаточном удалении от валентной зоны и зоны проводимости, концентрация электронов и дырок является простой экспоненциальной функцией его энергетического положения, а при описании взаимодействия дефектов справедлив закон действия масс.

При высокой концентрации примеси, когда уровень Ферми достигает края одной из зон, простые соотношения перестают выполняться и необходим переход к статистике Ферми—Дирака. Если концентрации электронов или дырок известны, то трудности и в данном случае могут быть преодолены, например, путем введения понятия о коэффициентах активности электронов или дырок при подсчете отклонений от простых соотношений закона действия масс в области высоких концентраций носителей тока [25, 26]. Учет изменений зонной структуры полупроводника при высоком уровне легирования, связанный прежде всего с появлением так называемых «хвостов» в зоне проводимости и в валентной зоне с малыми эффективными массами носителей, привел авторов работ [27, 28] к выводу, что коэффициенты активности электронов и дырок при этом становятся меньше единицы.

В ряде случаев для расчета концентраций различных дефектов выгоднее использовать графический метод типа предложенного в работе [24], но, используя для определения концентрации электронов и дырок статистику Ферми-Дирака [7].

Необходимо также иметь в виду, что наиболее устойчивое состояние дефектов и их ассоциаций при комнатной температуре может отличаться от их равновесных состояний при более высоких температурах. Это особенно характерно для легированных полупроводников, у которых процесс охлаждения может быть связан с переходом от собственной проводимости к несобственной проводимости а, следовательно, и с изменением условий электронейтральности.

Не менее важную роль в определении состояния примеси в кристалле и ее влияния на электрофизические свойства полупроводника играет взаимодействие атомных дефектов с дислокациями [14, 29, 30]. Оно существенно сказывается и на особенностях поведения самих дислокаций в кристаллах. Основной вклад в энергию взаимодействия в данном случае вносят: а) упругое взаимодействие, обусловленное различием размеров атомов растворенного вещества и растворителя, а также модулей упругости материала дефекта и матрицы; б) электрическое взаимодействие, обусловленное нарушением зонной структуры в непосредственной близости от дислокаций, а также наличием «ненасыщенных» связей; в) взаимодействие, обусловленное неупругим искажением в области ядра дислокации. Для первых двух составляющих взаимодействия имеются достаточно надежные теоретические оценки. Учесть третью составляющую довольно сложно, но можно с достаточным основанием предполагать, что ее роль должна быть существенно меньше.

Энергия упругого взаимодействия, обусловленного различием размерных факторов, записывается в виде [30]

$$E_1 = \frac{4}{3} \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \frac{\mu b \delta r_0^3 \sin \psi}{R}, \quad (6-32)$$

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона;  
 $\mu$  — модуль сдвига;  
 $b$  — вектор Бюргерса дислокации;  
 $r_0$  — радиус данного дефекта в кристалле;  
 $r_0 (1 + \delta)$  — радиус дефекта в свободном состоянии;  
 $\psi$  и  $R$  — цилиндрические полярные координаты центра дефекта.

Рассматривая, например, положительную краевую дислокацию, следует отметить, что при  $\delta < 0$  значение  $E_1$  отрицательно для углов  $\psi$  от 0 до  $\pi$ , т. е. в области, расположенной над дислокацией. Это значит, что дефект, имеющий меньшие размеры, чем атом матрицы (например, вакансия), будет притягиваться к этой области (область сжатия). При  $\delta < 0$  имеет место противоположный случай. Учет возможного отклонения формы дефекта от сферической приводит к более сложной зависимости  $E_1$  от  $\psi$  для краевой дислокации и к выводу о наличии конечного взаимодействия дефекта с винтовой дислокацией.

Определение энергии упругого взаимодействия, обусловленного «размерным эффектом», на примере различных примесей в германии и кремнии выполнено в [30]. Найдено, что в зависимости от разли-

чия ковалентных радиусов основного вещества и примеси величина  $E_1$  изменяется в пределах 0,03—1 эВ (при температуре 0,8—0,85  $T_{пл}$ ).

Многие авторы обычно пренебрегают вкладом взаимодействия, обусловленного различием упругих постоянных материала дефекта и матрицы. Между тем в ряде случаев такое взаимодействие может быть существенным, например, для вакансий, упругие константы которых равны нулю. Выражения для энергии взаимодействия дислокации и вакансии в данном случае таковы [30]:

для краевой дислокации

$$E_2 = - \frac{5\mu b^2 r_0^3}{\pi(1-\nu)(7-5\nu)} \frac{1}{R^2} \left[ 1 - \frac{(1+6\nu-5\nu^2)}{5} \sin^2 \psi \right];$$

для винтовой дислокации

$$E_2 = - \frac{5\mu b^2 r_0^3 (1-\nu)}{\pi(7-5\nu)} \frac{1}{R^2}, \quad (6-33)$$

где  $r_0$  — радиус вакантного узла решетки.

Как следует из полученных соотношений, при наличии винтовой дислокации энергия взаимодействия не зависит от  $\psi$ , при наличии краевой дислокации она максимальна в плоскости скольжения ( $\psi = 0$ ). Оценки энергии взаимодействия вакансий с дислокациями, выполненные в [30] на примере германия и кремния, составили: для винтовых дислокаций  $E_{2\max} \approx 0,16$  эВ и для краевых дислокаций  $E_{2\max} \approx 0,25$  эВ (при температурах 0,8—0,85  $T_{пл}$ ). Эти значения свидетельствуют о значительном вкладе различия упругих постоянных в энергию взаимодействия дислокаций с вакансиями.

Электрическое взаимодействие дислокаций и атомных дефектов в ковалентных полупроводниках — достаточно сложное явление, полная теория которого в настоящее время отсутствует. В данном случае обычно рассматривают два эффекта. Первый связан с учетом разного знака изменения ширины запрещенной зоны в сжатой и растянутой области кристалла, соответственно, выше и ниже плоскости скольжения, в непосредственной близости от краевой дислокации, что приводит к возникновению слабого электрического диполя [31]. Согласно этой модели положительно заряженные примеси будут притягиваться к области отрицательного заряда, а отрицательно заряженные — к области положительного заряда. Вряд ли возможно, что такое взаимодействие внесет существенный вклад в общую энергию связи.

Второй эффект обусловлен наличием «болтающихся» связей вдоль ядра дислокации с краевой компонентой. Эти связи обычно рассматривают в качестве локализованных акцепторных состояний. В частности, в материале  $n$ -типа они захватывают электроны из зоны проводимости, в результате чего на дислокации возникает линейный отрицательный заряд. При этом сама дислокация окружена цилиндрической областью положительного заряда.

При исследовании дислокационной структуры соединений типа  $A^{III}B^V$  следует иметь в виду, что многие дислокации в них могут

существовать в двух видах —  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций, экстраплоскости которых заканчиваются соответственно атомами  $A$  или  $B$  [32]. Рассмотрение модели связей в ядре дислокации [33] позволяет в данном случае предполагать различие электронного взаимодействия  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций с примесями. Экспериментальное подтверждение этого на примере арсенида галлия, легированного цинком, получено в работах [34, 35].

Общая энергия связи примесного атома с дислокацией является суммой энергий взаимодействия, рассмотренных выше. При этом составляющие ее компоненты могут иметь и разный знак. Если взаимодействующая с дислокацией примесь остается подвижной и равновесное состояние подчиняется максвелловскому распределению, то согласно [30]

$$C(r, \psi) = C_0 \exp - \frac{E_i(r, \psi)}{kT}, \quad (6-34)$$

где  $C(r, \psi)$  — концентрация примеси в непосредственной близости от дислокации;

$C_0$  — концентрация примеси в кристалле на большом удалении от дислокации;

$E_i$  — общая энергия взаимодействия.

Если примеси взаимодействуют друг с другом или с «ненасыщенными» связями на дислокациях и теряют свою подвижность, то в общую энергию взаимодействия должен быть добавлен член, обусловленный химической связью.

В результате взаимодействия инородных атомов с дислокациями вокруг последних образуются «примесные атмосферы», существенно обогащенные примесью по сравнению с остальным кристаллом. Такого рода взаимодействие может привести к значительному изменению положения энергетических уровней, образуемых примесями и дислокациями в запрещенной зоне полупроводника, и заметно изменить их влияние на электрические, оптические, механические и другие свойства кристалла.

Следует отметить еще одну характерную особенность взаимодействия атомных дефектов и дислокаций в монокристаллах: дислокации могут быть дополнительными источниками и стоками для таких дефектов, как вакансии и межузельные атомы; вместе с тем, образование дискообразных скоплений вакансий может привести к образованию дислокационных петель [14, 29].

## 2. РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Процессы распада существенно влияют на состояние примесей и ряд важнейших свойств монокристаллов полупроводников при высоком уровне легирования. Ими в значительной степени определяются такие характеристики, как термостабильность полупроводника и возможность деградации изготовленных из него приборов.

Большинство примесей в элементарных полупроводниках и соединениях типа  $A^{III}B^V$  характеризуется ретроградной растворимостью с максимумом в области высоких температур. Это приводит к тому, что в широком интервале температур в кристаллах полупроводников могут образовываться пересыщенные твердые растворы. Распад пересыщенных растворов возможен непосредственно в процессе выращивания монокристалла при охлаждении от температуры плавления, а также в процессе его последующей термообработки, например, на стадии изготовления приборов.

Распад пересыщенных твердых растворов относится к числу процессов, контролируемых диффузией, и состоит из двух стадий: 1) образования зародышей термодинамически устойчивой (или промежуточной) фазы и 2) роста зародышей новой фазы с образованием выделений.

Сопоставление различных теорий зародышеобразования, выполненное в [36], показывает, что для твердых растворов в полупроводниках с малым содержанием примеси наиболее эффективен формальный подход, связывающий величину потенциального барьера с величиной положительной свободной энергии, требующейся для образования поверхности раздела вокруг скопления, состав которого значительно отличается от состава матрицы. В этом случае свободную энергию сферического скопления (без учета упругой энергии) можно записать в виде

$$\Delta G = 4\pi r^2 \Delta G_s + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v, \quad (6-35)$$

где  $r$  — радиус скопления;

$\Delta G_s$  — межфазная свободная энергия;

$\Delta G_v$  — разница свободных энергий зародыша и матрицы;

$\Delta G_s$  и  $\Delta G_v$  — функции состава; при этом  $\Delta G_s > 0$ , а  $\Delta G_v < 0$ .

При малых значениях  $r$  решающую роль играет член с  $\Delta G_s$ , общая свободная энергия образования малого скопления будет положительна. По мере роста скопления преодолевается энергетический барьер и общая свободная энергия уменьшается. Критическое значение  $r^*$  для устойчивого зародыша новой фазы находим из условия

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 8\pi r \Delta G_s + 4\pi r^2 \Delta G_v = 0. \quad (6-36)$$

Величина критического радиуса для ряда примесей в элементарных полупроводниках составляет  $r^* \approx 3\text{Å}$  [36]. К зародышам такого размера неприменимо понятие об объемной свободной энергии или о конечной межфазной поверхности. Скорее всего их можно рассматривать в качестве областей предвыделения или когерентных метастабильных зародышей и комплексов в пределах основной матрицы, образование которых приводит к снижению межфазной энергии при последующем образовании выделений. Несомненно, что состав конечных выделений, образующихся при длительном распаде, так же,



как и их структура могут существенно отличаться от состава и структуры зародышей критического размера.

В реальных монокристаллах полупроводников нельзя пренебрегать влиянием на процесс зародышеобразования присутствующих в кристалле структурных дефектов и сопутствующих примесей. Формально их влияние сводится к изменению высоты энергетического барьера при фазовом переходе. Рассмотренные выше различного рода комплексообразования, образование примесных атмосфер на дислокациях и другие виды взаимодействия могут значительно способствовать процессу возникновения зародышей новой фазы.

Кинетика распада пересыщенного твердого раствора в общем случае определяется концентрацией и формой зародышей, степенью пересыщения раствора и скоростью диффузии растворенных атомов в решетке основного вещества. При наличии диффузионного контроля процесса выделения при постоянном во времени количестве зародышей уравнение, характеризующее скорость распада, имеет вид [37]

$$F = \exp(\beta t^n), \quad (6-37)$$

где  $F$  — величина, обратная доле невыделившейся примеси равная  $\frac{C_i - C_e}{C_t - C_e}$ ;

здесь  $C_i$  — начальная концентрация примеси в твердом растворе;  
 $C_e$  — равновесная концентрация примеси при данной температуре;

$C_t$  — концентрация примеси в твердом растворе в данный момент времени  $t$ .

Величина  $n$  зависит от геометрии высидившихся частиц. В частности, при распаде на дислокациях  $n = 1$ , на частицах сферической формы  $n = 3/2$ , на частицах плоской дискообразной формы  $n = 5/2$ . При уменьшении скорости распада во времени, например, за счет появления дополнительных внутренних напряжений при образовании выделений, величина  $n$  может быть меньше единицы. Константа  $\beta$  определяется количеством зародышей, степенью пересыщения и величиной коэффициента диффузии выделяющейся примеси.

Как и при зародышеобразовании, существенное влияние на кинетику распада может оказывать взаимодействие выделяющихся атомов примеси с сопутствующими примесями и структурными дефектами в монокристаллах. Впервые это было подробно изучено в работе [37], авторы которой с использованием формальных представлений кинетики химических реакций попытались учесть влияние различных взаимодействий между атомными дефектами на скорость распада. Дальнейшее развитие эти представления получили в работах [38—40].

Так, авторы работы [40] рассмотрели специфику распада в полупроводниках, учтя при этом возможное зарядовое состояние атомных дефектов, участвующих в реакциях. На примере донорных примесей замещения они рассмотрели два механизма распада; 1) переход атомов примеси в междоузлия с последующей диффузией к зародышам; 2) образование быстродиффундирующих комплексов типа примесь замещения — вакансия. Наряду с этими реакциями авторами

была учтена возможность диффузии межузельных атомов, вакансий и комплексов к стокам. Эти процессы по аналогии с [14] также рассматриваются как химические реакции. Считая, что каждый дефект находится в одном определенном зарядовом состоянии, авторы получили систему уравнений, описывающих изменение во времени концентрации примеси в положениях замещения и внедрения, а также концентраций вакансий и комплексов. Эта система была дополнена уравнением, выражающим условие электронейтральности, и решена в линейном приближении с учетом малых отклонений концентраций рассматриваемых дефектов от их равновесных значений. При межузельном механизме миграции атомов примеси получены следующие выражения для постоянных времени распада:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{(Z+1)\gamma\rho D_V \alpha_{I_i} \beta_V}{\frac{D_V}{D_{I_i}} + (Z+1)\alpha_{I_i} \beta_V + \alpha_V \frac{D_V}{D_{I_i}} + \alpha_{I_i}}; \quad D_{I_i} \gg D_V \quad (6-38)$$

и

$$\frac{1}{\tau} = (Z+1)\gamma\rho D_{I_i} \frac{\alpha_{I_i} \beta_V}{\frac{D_{I_i}}{D_V} (1 + \alpha_{I_i}) + (Z+1)\alpha_{I_i} \beta_V + \alpha_V}; \quad D_V \gg D_{I_i}.$$

Для распада посредством диффузии комплексов типа примесь замещения — вакансия наименьшая постоянная времени распада выражается в виде

$$\frac{1}{\tau} = (Z' + 1) \frac{\gamma\rho D_{[I_s V]} \frac{C_V^0}{C_{I_s}^0}}{\left(\frac{D_{[I_s V]}}{D_V}\right) + \left(\frac{C_V^0}{C_{[I_s V]}^0}\right)}. \quad (6-39)$$

Здесь  $Z = Z_{I_s} - Z_V - Z_{I_i}$ ;  $Z' = Z_{I_s} - Z_V - Z_{[I_s V]}$ ,  
 где  $Z_i$  — величина заряда соответствующего атомного дефекта;  
 $\rho$  — плотность стоков на единицу площади;  
 $\gamma$  — множитель, определяемый формой стоков;  
 $D_i$  — величина коэффициента диффузии соответствующего атомного дефекта;

$$\alpha_{I_i} (\alpha_V) = \frac{4\pi r_0 C_{I_i}^0 (C_V^0)}{\gamma\rho}; \quad \beta_{I_i} (\beta_V) = \frac{C_{I_i}^0 (C_V^0)}{C_{I_s}^0}.$$

Из полученных результатов следует, что взаимодействие атомных дефектов может оказывать существенное влияние на кинетику распада пересыщенного твердого раствора в полупроводниках, приводя к значительному ускорению процесса; при этом существенно и зарядовое состояние дефектов, определяющее участие в реакциях свободных носителей тока.

Как и в работах [37—39], в данном случае при описании распада сделано предположение о постоянстве числа зародышей и отсутствии упругих напряжений на границе раздела частиц выделений и матрицы.

В реальных условиях возможен распад с изменением числа выделений во времени, например в системах с разным размером выделяющихся частиц. Известно, что растворимость частиц в основной матрице существенно зависит от их размера. В частности, в [15] показано:

$$\ln\left(\frac{S_r}{S_R}\right) = \left(\frac{2M\sigma}{\rho RT}\right) / r = \frac{\alpha}{r}, \quad (6-40)$$

где  $S_r$  — растворимость частицы с радиусом  $r$ ;  
 $S_R$  — растворимость частицы с радиусом  $R$ ;  
 $M$  и  $\rho$  — истинная атомная масса и плотность матрицы соответственно;  
 $\sigma$  — межфазная поверхностная энергия.

Если при большой степени пересыщения образуются частицы выделений разных размеров, то по мере распада относительное пересыщение для тонкодисперсных частиц резко уменьшается, и при малом общем пересыщении они могут растворяться. При этом большие частицы продолжают расти — происходит укрупнение выделений второй фазы. По мере увеличения среднего размера выделений в системе происходит устойчивое распределение частиц по размерам. Протекание процессов такого рода будет приводить к существенному уменьшению скорости распада. Теоретически это рассмотрено в [41]. Полученное уравнение кинетики распада имеет вид

$$F^3 = K_F t + B, \quad (6-41)$$

где  $K_F$ ,  $B$  — константы;

$$K = \frac{4}{9} \left(\frac{C_e}{C_p}\right) \left(\frac{C_i - C_e}{C_e}\right) \frac{D}{\alpha^2} \quad [42];$$

здесь  $C_p$  — концентрация примеси в выделившейся фазе;

$D$  — коэффициент диффузии примеси;

$\alpha$  — определяется из уравнения (6-40).

Таким образом, в общем случае распад может протекать в несколько стадий. При этом на различных стадиях возможно образование устойчивых метастабильных предвыделений и когерентных выделений, которые по составу и структуре могут значительно отличаться от равновесных некогерентных выделений. При образовании метастабильных ассоциатов такого рода существенную роль могут играть присутствующие в кристалле вакансии [43].

Интересно отметить, что образование на ранних стадиях распада ассоциатов с участием атомов примеси может приводить к замедлению процесса последующего выделения вследствие того, что при ассоциации растворимость примеси в матрице основного вещества может возрастать [16]. Это нередко служит причиной длительной устойчивости метастабильных образований.

Как и при взаимодействии примесей и структурных дефектов, процесс распада связан с изменением формы нахождения примеси в кристалле и ее влияния на основные электрофизические свойства полупроводника. При этом возможно, что метастабильные когерентные выделения будут совершенно по-иному влиять на свойства кристаллов по сравнению со стабильными некогерентными выделениями.

При исследовании кинетики распада твердых растворов и анализе характера происходящих при этом изменений свойств монокристаллов может быть получена полезная информация о механизме распада, форме, размерах и зарядовом состоянии образующихся продуктов, а также о значениях коэффициентов диффузии и энергий миграции участвующих в процессе атомных дефектов [37, 39, 44—46].

### 3. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ GaAs

Рассмотрим на основе экспериментальных данных особенности поведения наиболее хорошо изученных и наиболее интересных с точки зрения описанных выше закономерностей примесей в монокристаллах GaAs. Накопленный к настоящему времени фактический материал свидетельствует о том, что поведение большинства примесей в GaAs отличается значительной сложностью, что обусловлено существенным вкладом процессов взаимодействия различных дефектов в определение формы нахождения примеси в кристалле.

#### *Медь и литий*

Как было отмечено в гл. 3 при рассмотрении диаграммы состояния Ga—As—Cu, медь при любых температурах не может сосуществовать с GaAs. Поэтому правильнее говорить о растворимости в арсениде галлия не элементарной меди, а соответствующих ее соединений с галлием и мышьяком. Однако при малой концентрации меди к оценке поведения ее в кристаллах с достаточной достоверностью можно подходить, предполагая о существовании твердого раствора элементарной примеси.

Как и в большинстве других полупроводников, в арсениде галлия медь может присутствовать во внедренном и замещающем состоянии [47—50]. Замещающая атомы галлия, она ведет себя как двойной акцептор с уровнями 0,145 эВ и 0,42—0,47 эВ выше потолка валентной зоны [47, 49—56], а во внедренном состоянии проявляет донорные свойства с уровнем 0,07 эВ ниже дна зоны проводимости [50].

Растворимость меди в GaAs имеет ярко выраженный ретроградный характер с максимумом при температуре  $\sim 1100^\circ\text{C}$ , где она достигает  $\sim 8 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> [17]. Температурная зависимость растворимости в интервале температур  $700\text{—}1000^\circ\text{C}$  хорошо описывается экспоненциальной кривой, энтальпия растворимости при этом равна  $\sim 2,6$  эВ [17, 47].

Ниже  $700^\circ\text{C}$  растворимость слабо зависит от температуры и составляет  $\sim 1,5 \cdot 10^{16}$  ат/см<sup>3</sup>. Аномальный ход кривой растворимости

при сравнительно невысоких температурах может быть обусловлен интенсивным взаимодействием атомов меди с сопутствующими дефектами с образованием различного рода комплексов. Этот эффект можно связать и с особенностями диаграммы состояния системы Ga—As—Cu (см. гл. 3).

Соотношение растворимостей замещающей и внедренной меди в собственном GaAs практически не зависит от температуры и равно 30 [17]. Поэтому при насыщении медью нелегированного GaAs  $n$ -типа при достаточно высоких температурах образцы приобретают дырочный тип проводимости. При легировании кристаллов донорными и акцепторными примесями это соотношение изменяется в широких

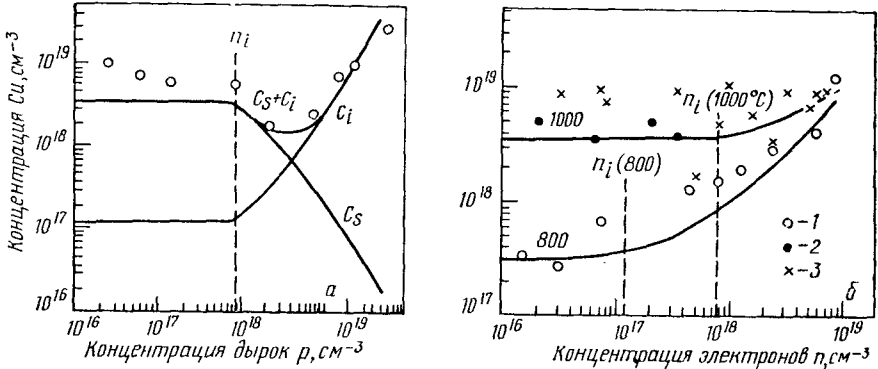


Рис. 116. Зависимость растворимости меди от концентрации основной легирующей примеси в монокристаллах GaAs [57]:  
 а — в материале  $p$ -типа ( $1000^\circ\text{C}$ ); б — в материале  $n$ -типа: сплошные линии — теоретические кривые; 1—3 — экспериментальные значения: 1 — непрерывная диффузия при  $800^\circ\text{C}$ ; 2 — то же, при  $1000^\circ\text{C}$ ; 3 — диффузия в несколько циклов при  $1000^\circ\text{C}$

пределах и составляет при  $1000^\circ\text{C}$  170 в сильно легированном материале  $n$ -типа ( $n \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и 15 в сильно легированном материале  $p$ -типа ( $p \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). При более низких температурах диффузии это соотношение в результате легирования меняется еще резче [50].

Содержание и тип легирующей примеси в кристалле оказывают существенное влияние и на общую растворимость меди в арсениде галлия. Как показано в работах [17, 57], растворимость меди при ее введении в процессе диффузии возрастает с повышением концентрации легирующей примеси в исходном кристалле в материале  $n$ - и  $p$ -типа проводимости. В последнем случае кривая проходит через минимум в области перехода к несобственной проводимости (рис. 116). Эти результаты легко объяснить с точки зрения влияния сдвига электронно-дырочного равновесия на растворимость замещающей и внедренной меди, и на общую растворимость ее в кристалле, учитывая неодинаковую электрическую активность меди в различных состояниях.

Экспериментальные данные для материала  $p$ -типа хорошо согласуются с результатами расчетов по формулам (6-31) при введении в них поправки, учитывающей вырождение материала при сильном легировании. При этом минимум на кривой общей растворимости

обусловлен тем, что концентрация меди внедрения с ростом концентрации дырок в кристалле возрастает, а меди замещения — падает. При достаточно высокой концентрации акцепторной примеси цинка в кристалле преобладает медь внедрения. Экспериментальные данные по растворимости меди для материала *n*-типа лучше согласуются с результатами расчетов по формуле типа (6-26) [52, 57].

Существенный интерес представляет обнаруженный в работах [49, 58] так называемый «эффект удваивания» концентрации меди. Он заключается в том, что в кристаллы GaAs, закаленные после высокотемпературной диффузии меди (при температурах выше 700° С), при повторном диффузионном отжиге при температурах 375—500° С можно дополнительно ввести практически такое же количество меди. При этом для каждой температуры первичного насыщения существует предельная концентрация меди, выше которой при повторной диффузии количество вводимой примеси начинает уменьшаться. Коэффициент диффузии меди при повторной диффузии намного меньше значения, характерного для диффузии по междоузлиям. Малая скорость охлаждения образца после высокотемпературной диффузии исключает эффект удваивания. Присутствие легирующих примесей теллура и цинка в таких концентрациях, при которых GaAs при температуре диффузии является собственным, не оказывает существенного влияния на этот эффект.

Значительное влияние на диффузию меди в GaAs может оказывать отклонение состава кристаллов от стехиометрического. Установлено, что при диффузии в условиях повышенного, в отличие от равновесного, давления паров мышьяка над образцами концентрация меди в них уменьшается [53, 59].

При исследовании эффекта Холла и электропроводности образцов арсенида галлия, легированных медью в процессе диффузии, наряду с упомянутыми, был обнаружен еще целый ряд уровней. В различных условиях проведения диффузии в нелегированные кристаллы наблюдались следующие акцепторные уровни: 0,023 [54, 56, 60, 61]; 0,1 [52, 54, 60, 62, 63]; 0,063 и 0,11 эВ [47, 64]. В образцах арсенида галлия, легированных теллуrom, после насыщения медью при различных температурах обнаружены акцепторные уровни, расположенные на 0,123; 0,16; 0,18; 0,19 и 0,5 эВ выше потолка валентной зоны [49, 50, 63, 65—68]. Ряд глубоких и сложных по своей природе уровней обнаружен при термообработке в присутствии меди высокоомного арсенида галлия [69].

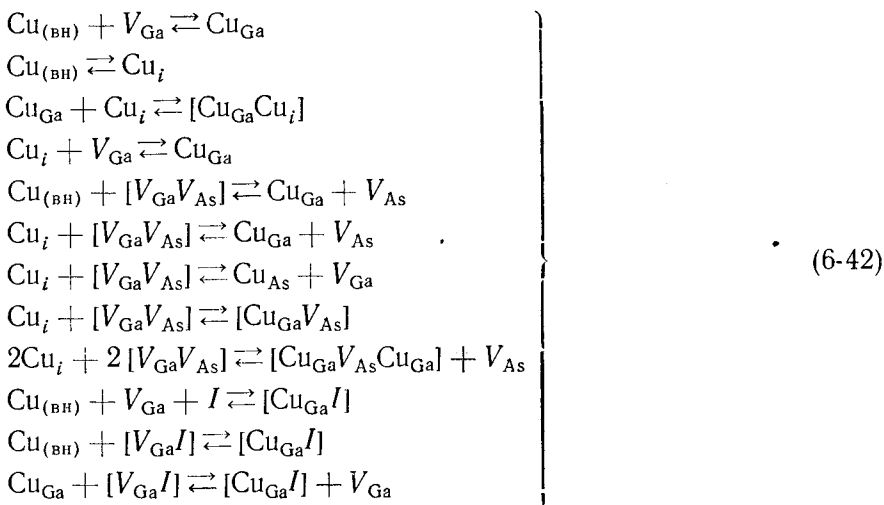
О существовании большого количества уровней в монокристаллах арсенида галлия с медью свидетельствуют и данные исследования фотолюминесценции [63, 67, 70—72] и электролюминесценции [50, 73—76]. Наличие значительного количества дополнительных центров излучательной рекомбинации, обусловленных присутствием меди в арсениде галлия, существенно снижает рабочие характеристики излучательных и лазерных диодов, изготовленных из такого материала [77, 78].

Интересные данные получены при исследовании подвижности дырок в монокристаллах с медью [51, 79]. Обнаружено, что после

введения меди в GaAs подвижность дырок существенно выше, чем у кристаллов, легированных до тех же концентраций свободных носителей тока цинком или кадмием. Выполненные на основе данных по температурной зависимости подвижности расчеты концентрации неосновных доноров в кристаллах указывают на наличие сильного взаимодействия меди с остаточными донорными примесями.

Совокупность экспериментальных данных по закономерностям растворимости меди в GaAs и влиянию меди на его электрофизические свойства однозначно свидетельствуют о сложном поведении меди в кристаллах. Эта сложность, по-видимому, обусловлена интенсивным взаимодействием меди с сопутствующими структурными дефектами и примесями.

В качестве возможных реакций при этом рассматривают следующие [47, 49, 53, 58] (для простоты реакции записаны без учета зарядового состояния участвующих в них компонентов):



где  $\text{Cu}_{(\text{вн})}$  — медь во внешней фазе;

$I$  — сопутствующая примесь в кристалле.

Как следует из реакций (6-42), введение меди в монокристалл может сопровождаться возникновением различного рода дефектов, в том числе и комплексов, в состав которых необязательно входит сама медь. При этом в ряде случаев медь может выступать просто в роли катализатора образования электрически активных центров [69]. В частности, как показано в [60], возникновение уровня 0,1 эВ может быть обусловлено переходом меди в междоузлия с образованием галлиевых вакансий и их комплексов с другими дефектами.

Для определения конкретной формы нахождения меди в монокристаллах арсенида галлия большой интерес представляют результаты, полученные в работах [80—83]. Авторы детально исследовали спектры связанных экситонов образцов нелегированного арсенида галлия, диффузионно насыщенных медью. Они показали, что медь в GaAs может образовывать несколько примесных центров разного

типа (*F*- и *C*-центры), отличающихся коэффициентами диффузии, растворимостью, электронными и колебательными свойствами. Пьезоспектроскопические исследования позволили установить, что эти центры являются анизотропными и по своей симметрии относятся к тригональному и ромбическому классам. Существенно влияет на концентрацию центров термообработка насыщенных медью образцов при различных давлениях паров мышьяка — она приводит к изменению содержания вакансий в кристалле. На основании полученных данных авторы сделали вывод, что центр *F* с ромбической симметрией представляет собой комплекс  $[\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{Cu}_{\text{Ga}}]$ , а центр *C*, у которого тригональная симметрия, — комплекс  $[\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}]$ . Установлено, что существенную роль в происходящих в кристалле при термообработке кристаллохимических реакциях с участием меди и вакансий могут играть и атомы остаточной амфотерной примеси кремния.

В связи с этим следует отметить, что некоторые авторы [54, 84] связывают появление мелкого акцепторного уровня 0,021—0,023 эВ в арсениде галлия, насыщенном медью, с перераспределением атомов остаточных амфотерных примесей (кремния или углерода) между подрешетками галлия и мышьяка при изменении концентрации различных вакансий в кристаллах в процессе реакций с участием атомов меди [см. (6-42)].

Если медь вводят в кристаллы, предварительно легированные донорными или акцепторными примесями, то возможно образование комплексов атомов *Cu* с атомами легирующей примеси. Например, появление уровня 0,18—0,19 эВ при введении меди в кристаллы, легированные теллуrom, ряд авторов [65, 68, 70] связывает с образованием комплекса  $[\text{Te}_{\text{As}}^+\text{Cu}_{\text{Ga}}^2-]^-$ .

При этом активную роль в реакции могут играть комплексы теллура с вакансиями, изменение концентрации которых также может быть источником появления новых энергетических уровней в запрещенной зоне.

В монокристаллах, легированных кремнием, возможно образование комплексов типа  $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+\text{Cu}_{\text{Ga}}^-]$  [85]. Образование комплексов меди с донорными примесями наблюдали и в работе [63] при исследовании фотолюминесценции в кристаллах, легированных теллуrom, селеном, серой, кремнием, германием и оловом после диффузионного введения в них меди.

Наряду с точечными дефектами медь в арсениде галлия может интенсивно взаимодействовать с дислокациями, приводя к их декорированию. Как показано в работах [60, 86, 87], выделение меди по дислокациям происходит преимущественно при высокотемпературном отжиге (800° С и выше) насыщенных медью кристаллов. По аналогии с кремнием методику декорирования медью можно успешно использовать для исследования дислокационной структуры монокристаллов GaAs.

Выше мы отмечали, что растворимость меди в GaAs носит ярко выраженный ретроградный характер. Отсюда следует, что в про-



цессе отжига образцов, насыщенных медью при более высоких температурах, должен происходить распад пересыщенных твердых растворов. Из-за большой подвижности меди в арсениде галлия и возможности значительных пересыщений, частичный распад происходит непосредственно в процессе охлаждения образца от температуры диффузионного насыщения. Уже ранними исследованиями влияния отжига на электрические свойства монокристаллов, диффузионно насыщенных медью, выявлена большая сложность происходящих при этом процессов, приводящих при разных температурах термообработки к появлению различных дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне [55, 88, 89].

Наиболее детально, с привлечением методов исследования эффекта Холла и электропроводности, обычной и инфракрасной микроскопии, дифракционной рентгеновской топографии, трансмиссионной электронной микроскопии и измерения «горячей» микротвердости вопросы распада пересыщенных твердых растворов меди в GaAs изучены в работах [90—94]. Авторы установили, что по характеру поведения при распаде все кристаллы арсенида галлия можно разбить на две большие группы, отличающиеся по такому формальному признаку, как декорируются или не декорируются в них дислокации выделяющейся медью. Различие этих групп кристаллов связано прежде всего с особенностями зародышеобразования. В недекусирующихся кристаллах имеются более эффективные, чем дислокации, центры зарождения, связанные с наличием в объеме кристалла значительного количества ассоциаций атомных дефектов и (или) тонкодисперсных выделений сопутствующих примесей. Это находит свое отражение и в различии электрических свойств исходных кристаллов.

В обоих случаях кинетические кривые распада хорошо объясняются теорией распада, контролируемого диффузией [см. уравнение (6-37)]. Однако характер кривых существенно зависит от способности кристаллов к декорированию дислокаций и от температуры отжига. В декорирующихся кристаллах при высокотемпературном отжиге ( $800^{\circ}\text{C}$ ) выделение меди происходит преимущественно по дислокациям, при этом показатель степени в уравнении (6-37) равен единице. В недекусирующихся кристаллах распад наблюдается по всему объему и особенно на ранних стадиях протекает с гораздо большей скоростью. В процессе распада, как правило, изменяется количество выделений во времени — с растворением дисперсных и ростом более крупных частиц. При этом происходит замедление процесса [см. уравнение (6-41)], что выражается в уменьшении  $n$  и появлении изломов на кинетических кривых.

Распад сопровождается существенными изменениями электрических свойств монокристаллов. В исходных насыщенных медью нелегированных образцах наблюдается акцепторный уровень  $0,14\text{ эВ}$ . По мере распада возникают акцепторные центры с энергией ионизации  $0,1\text{ эВ}$ . Концентрация этих центров зависит от температуры отжига и способности кристаллов к декорированию дислокаций. Наряду с изменением природы и концентрации акцепторных центров

в процессе распада наблюдается изменение концентрации неосновных доноров и подвижности дырок.

Отклонение состава исходных кристаллов от стехиометрического накладывает специфические особенности на процесс распада, что выражается не только в изменении характера кинетических кривых и увеличении концентрации акцепторных центров с энергией ионизации 0,1 эВ, но и в появлении в кристаллах по мере выделения меди дополнительных акцепторных центров с энергией ионизации 0,02 эВ. При этом наблюдаются различия в кристаллах, выращенных с избытком галлия и с избытком мышьяка.

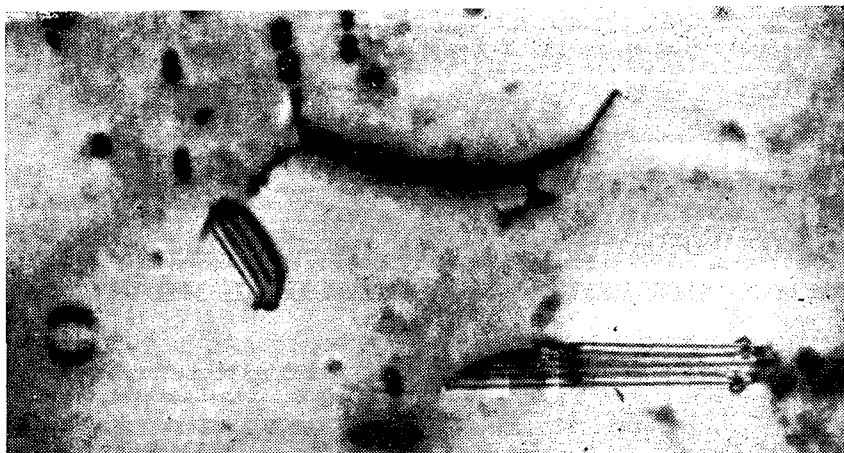


Рис. 117. Дефекты, образующиеся при распаде пересыщенных твердых растворов меди в GaAs, при наблюдении с помощью электронного микроскопа. Отражение  $\{422\}$ ,  $\times 28500$

В легированных теллуrom монокристаллах непосредственно после насыщения медью и в процессе распада вместо уровня 0,14 эВ проявляется уровень 0,19 эВ. Кинетика распада в таких кристаллах существенно отличается от кинетики распада в исходных нелегированных образцах.

Обнаруженные закономерности изменения электрических свойств авторы объясняют образованием в кристаллах при распаде различного рода комплексов с участием атомов меди и вакансий, а также атомов легирующей и сопутствующих примесей, типа рассмотренных нами выше. Аналогичные представления изложены в работе [95].

Распад сопровождается резким ухудшением совершенства структуры монокристаллов и появлением в объеме кристалла дисперсных частиц выделений второй фазы, полных и частичных дислокационных петель, дефектов упаковки (рис. 117). Выделения образуются преимущественно по плоскостям  $\{111\}$  и на ранней стадии когерентны с матрицей. Они не дают дополнительных рефлексов на картинах микродифракции, несоответствие периодов решетки частиц выделений и матрицы на всех стадиях распада (в том числе и при потере

когерентности в процессе длительного отжига) составляет  $\sim 2\%$ . Эти частицы являются, по-видимому, метастабильными выделениями и представляют собой области арсенида галлия, сильно обогащенного медью [содержание меди в выделениях составляет  $\sim 5\%$  (ат.)].

Закономерности изменения механических свойств монокристаллов при распаде характерны для процессов дисперсионного твердения.

Мы не будем рассматривать возможные источники загрязнения монокристаллов GaAs медью при различных термообработках, а также процессы экстракции меди из арсенида галлия. Эти вопросы, а также другие особенности поведения меди в GaAs достаточно полно освещены в работе [96].

Не менее сложное поведение в арсенида галлия обнаруживает и литий, однако, его исследованию в литературе уделено гораздо меньше внимания, чем меди. Растворимость лития в GaAs носит ретроградный характер (см. рис. 31). Максимальная растворимость  $\sim 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  имеет место при температуре  $\sim 1080^\circ \text{C}$ . По мере снижения температуры вплоть до  $500^\circ \text{C}$  наблюдается монотонное снижение растворимости [97]. В этих же работах исследовали влияние лития на электрические свойства арсенида галлия. Показано, что литий так же, как и медь, может присутствовать в кристаллах во внедренном и замещающем состояниях, проявляя соответственно донорные и акцепторные свойства. Как предполагают авторы [97], при введении лития в кристалл происходят следующие реакции:



Образующиеся комплексы являются акцепторами с уровнем 0,044 эВ выше потолка валентной зоны. Таким образом, одна дырка в валентной зоне появляется при введении в кристалл по крайней мере двух атомов лития.

Эти акцепторные комплексы могут при сравнительно невысоких температурах реагировать с  $\text{Li}_i^+$ , образуя незаряженные триплеты



Такого рода триплеты могут быть устойчивы при температурах до  $400^\circ \text{C}$ .

При высоких концентрациях лития в кристаллах возможен частичный распад пересыщенных, твердых растворов с образованием электрически нейтральных выделений [98].

Более поздние исследования [85, 99—102] показывают, что в легированных монокристаллах литий может интенсивно взаимодействовать с атомами легирующей примеси с образованием соответствующих комплексов. Например, методом локальных колебательных мод в легированных разными примесями монокристаллах после вве-

дения в них лития обнаружены:  $\text{Li}_i^+$ ,  $\text{Li}_{\text{Ga}}^-$ , комплексы  $[\text{Zn}_{\text{Ga}}^- \text{Li}_i^+]$ ,  $[\text{C}_{\text{Ga}}^- \text{Li}_i^+]$ ,  $[\text{Te}_{\text{As}}^+ \text{Li}_{\text{Ga}}^-]$  [99] и комплексы  $[\text{Li}_{\text{Ga}}^- \text{Si}_{\text{Ga}}^+]$  [85, 100]. В кристаллах, легированных цинком, обнаружено четыре различных комплекса лития с цинком [102]. В этой же работе показано, что  $\text{Li}_i^+$  находится в тетраэдрических порах, окруженных атомами мышьяка. В [103] обнаружена способность введенного в кристалл лития образовывать разнообразные комплексы с присутствующими дефектами структуры. Имеются данные [97] о возможности взаимодействия лития в нелегированных кристаллах с атомами сопутствующих примесей, например кислородом, с образованием нейтральных выделений.

Таким образом, литий так же, как медь, может интенсивно взаимодействовать с присутствующими в кристалле сопутствующими примесями и структурными дефектами с образованием разнообразных комплексов и выделений. Это и обуславливает сложное влияние лития на электрофизические свойства арсенида галлия.

### Кремний, германий, олово

Как мы отмечали выше, примеси элементов IV группы могут замещать узлы в обеих подрешетках соединения и должны проявлять амфотерные свойства. Замещая узлы галлия, эти примеси ведут себя как доноры, замещая узлы мышьяка — как акцепторы. Теоретическому рассмотрению особенностей поведения амфотерных примесей элементов IV группы в соединениях типа  $A^{III}B^V$  с позиций термодинамики, в рамках квазихимического приближения посвящены работы [16, 104, 105]. В частности, в [105] с использованием теоретических представлений о поведении амфотерных примесей в элементарных полупроводниках, развитых в работе [23], показано, что равновесное распределение атомов элемента IV группы по различным подрешеткам при температуре  $T$  и давлении паров мышьяка  $P_{\text{As}_m}$  может быть представлено в виде

$$\frac{(I_A^-)}{(I_D^+)} = K_i \left( \frac{n}{n_i} \right)^2; \quad (6-45)$$

$$K_i = \frac{N_V}{N_c} \exp \left( \frac{\Delta E_D - \Delta E_A}{T} \right) \exp \left( \frac{g(D^0) - g(A^0)}{T} \right) \times$$

$$\times \exp \left( \frac{2\mu(\text{As}_{\text{As}}) - \frac{2\psi}{m}}{T} \right) (P_{\text{As}_m})^{-2/m}.$$

В этих уравнениях

$n$  — концентрация электронов в материале при температуре  $T$ ;

$N_v$  и  $N_c$  — плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости;

$n_i$  — концентрация собственных носителей при температуре  $T$ ;

- $\Delta E_D$  и  $\Delta E_A$  — расстояние от донорного и акцепторного уровня до краев соответствующих зон;
- $g(D^0)$  и  $g(A^0)$  — свободная энергия Гиббса для введения соответствующего атома примеси в чистый кристалл (предполагается, что она зависит только от температуры);
- $\mu(As_{As})$  — химический потенциал атомов мышьяка, занимающих узлы в мышьяковой подрешетке;
- $\psi(T)$  — химический потенциал идеального газа;
- $m$  — число атомов в молекуле мышьяка в паровой фазе.

При полной ионизации примесных уровней уравнение (6-45) описывает распределение всей амфотерной примеси в решетке арсенида галлия. Из этого уравнения следует, что при отсутствии посторонней компенсации в материале  $n$ -типа  $K_i < 1$ , в материале  $p$ -типа  $K_i > 1$ .

Из (6-45) следует, что на распределение атомов между подрешетками галлия и мышьяка существенное влияние должны оказывать: условия выращивания кристаллов (или их термообработки), определяемые температурой и давлением паров мышьяка; концентрация носителей тока в кристаллах, определяющая положение уровня Ферми и зависящая от концентрации примеси элемента IV группы и от концентрации сопутствующих электрически активных примесей; природа атомов самого легирующего элемента.

В частности, повышение давления паров мышьяка по сравнению с равновесными значениями, связанное с увеличением в кристалле концентрации галлиевых вакансий, должно приводить к увеличению содержания атомов элемента IV группы в галлиевых узлах и, соответственно, — к увеличению вероятности проявления донорных свойств. Если амфотерная примесь проявляет преимущественно донорные свойства, то при увеличении ее содержания в кристалле количество атомов примеси в узлах мышьяковой подрешетки, проявляющих акцепторные свойства, должно возрастать. Аналогичные результаты наблюдаются при введении в кристалл посторонней донорной примеси; введение же акцепторной примеси дает противоположный эффект. Наконец, максимальную способность к проявлению амфотерных свойств должны, по-видимому, обнаруживать те примеси, атомные радиусы которых незначительно отличаются от атомных радиусов основных компонентов. В этом отношении можно предположить, что германий и кремний, имеющие тетраэдрические радиусы 1,22 и 1,17 Å, должны быть в GaAs «более амфотерны», чем олово, тетраэдрический радиус которого 1,40 Å. Атомы олова должны, по-видимому, размещаться преимущественно в подрешетке галлия, как элемента с большим тетраэдрическим радиусом, и проявлять в основном донорные свойства.

Характер распределения атомов примеси между различными подрешетками должен в значительной мере определять электрофизические свойства монокристаллов GaAs, легированных элементами IV группы. Например, если равновесное распределение амфотер-

ной примеси при температуре  $T$  сохраняется при комнатной температуре, то для материала  $n$ -типа в условиях отсутствия посторонней компенсации соотношение между измеряемой концентрацией электронов  $n_0$  и общим содержанием легирующей примеси в кристалле  $N$  при полной ее ионизации описывается соотношением [105]

$$N = n_0 \frac{1 + \frac{K_i}{4} \left[ \frac{n_0}{n_i} + \sqrt{4 + \left( \frac{n_0}{n_i} \right)^2} \right]^2}{1 - \frac{K_i}{4} \left[ \frac{n_0}{n_i} + \sqrt{4 + \left( \frac{n_0}{n_i} \right)^2} \right]^2}. \quad (6-46)$$

Анализ этого соотношения показывает, что при малых концентрациях электронов ( $\frac{n_0}{n_i} \ll 1$ ) имеет место постоянная компенсация  $\frac{N_A}{N_D} = K_i$  и линейная зависимость между  $N$  и  $n_0$

$$N = n_0 \frac{1 + K_i}{1 - K_i}. \quad (6-47)$$

При  $K_i \ll 1$  из (6-47) следует, что  $N \approx n_0$ , т. е. примесь проявляет только донорные свойства.

В области высоких концентраций кривая  $n_0 = n_0(N)$  достигает насыщения, при этом предельное значение  $n_0$  составляет

$$n_0^{\text{кр}} = n_i \left( \frac{1}{\sqrt{K_i}} - K_i \right). \quad (6-48)$$

Существенное влияние на ход кривой  $n_0 = n_0(N)$  в области малых концентраций может оказывать присутствие в кристалле в сравнимых концентрациях компенсирующих дефектов.

Экспериментальные данные по поведению примесей IV группы в GaAs сравнительно хорошо согласуются с имеющимися теоретическими представлениями.

Исследование монокристаллов арсенида галлия, легированных до различных концентраций кремнием и выращенных из расплава примерно стехиометрического состава, показывает, что кристаллы имеют электронный тип проводимости. В области малых концентраций кремний ведет себя как простой донор, обуславливая появление мелкого уровня на расстоянии 0,006 эВ от дна зоны проводимости [22], что удовлетворительно согласуется со значением энергии ионизации, вычисленным в предположении водородоподобной модели.

При концентрациях более  $2 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> наблюдается систематическое расхождение данных по концентрациям носителей тока и атомов легирующей примеси (см., например, [106—112]). Величина концентрации электронов начинает отставать от величины концентрации кремния, и это различие возрастает с увеличением уровня легирования. Наконец, в области концентраций кремния в кристалле  $(3 \div 5) \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> кривая  $n_0 = n_0(N_{\text{Si}})$  выходит на плато. Максимально достижимая концентрация электронов в кристаллах составляет при этом  $(4 - 6) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> при содержании кремния в кристалле до  $(1 \div 2) \cdot 10^{20}$  ат/см<sup>3</sup>. Подвижность электронов в монокристаллах,

сильно легированных кремнием, значительно ниже, чем в монокристаллах, легированных до тех же концентраций носителей тока теллуrom; это свидетельствует о более высокой степени компенсации при легировании кремнием. В большинстве указанных работ сделано предположение, что при увеличении общего содержания кремния в кристаллах возрастает количество его атомов, замещающих узлы в мышьяковой подрешетке и проявляющих акцепторные свойства. При наиболее высоких концентрациях кремний может входить в решетку в виде пар  $[\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}}]$ .

Действительно, опыты по ядерному магнитному резонансу [109] и данные исследований локальных колебательных мод [85, 101, 113—116] подтверждают эту точку зрения. При содержаниях кремния менее  $(1 \div 2) \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> в кристаллах в основном присутствует донорный  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ; при  $N_{\text{Si}} \approx 2 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> отношение интенсивностей пиков поглощения для  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  и  $\text{Si}_{\text{As}}$  равно примерно 4—5. При дальнейшем росте  $N_{\text{Si}}$  наблюдается увеличение концентрации  $\text{Si}_{\text{As}}$ , наряду с этим в кристаллах значительно возрастает концентрация пар  $[\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}}]$ .

Одновременное легирование донорными примесями — селеном [110], серой [113] или теллуrom [85] — приводит к существенному перераспределению кремния между узлами различных подрешеток, вызывая заметное увеличение концентрации  $\text{Si}_{\text{As}}$ . При легировании акцепторным цинком наблюдается противоположный эффект [85].

Исследования с помощью методики локальных колебательных мод кристаллов, содержащих одновременно две примеси, показывают, что кремний может взаимодействовать с сопутствующими примесями с образованием пар. В кристаллах, легированных Si и Li, Si и Cu, Si и Zn, наблюдались соответственно комплексы  $[\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Li}_{\text{Ga}}]$ ,  $[\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Cu}_{\text{Ga}}]$  и  $[\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Zn}_{\text{Ga}}]$  [85, 100, 101].

Интересные данные получены при исследовании фотolumинесценции объемных монокристаллов арсенида галлия [117, 118]. В [118] показано, что интенсивность краевой полосы излучения в области концентраций носителей тока  $5 \cdot 10^{17}$ — $3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> практически постоянна. При более высоких концентрациях электронов интенсивность краевого излучения снижается. По мере увеличения концентрации электронов пик основного излучения смещается в область более низких энергий [118, 119], что, например, не наблюдается на образцах, легированных до тех же концентраций носителей тока теллуrom, и является следствием большей компенсации из-за амфотерного поведения кремния.

Наряду с краевой полосой в спектрах фотolumинесценции обнаружена [117—119] более длинноволновая полоса с максимумом при 1,2 эВ (77 К). Появление этой полосы авторы [117, 118] связывают с наличием в кристаллах комплексов  $[\text{Si}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}]$ , образующих акцепторные уровни на расстоянии 0,23—0,26 эВ выше потолка валентной зоны.

Интегральная интенсивность излучения в кристаллах, легированных кремнием в широком диапазоне концентраций носителей тока, ниже, чем в выращенных в аналогичных условиях кристаллах

с теллуrom, что свидетельствует о наличии большого количества центров безизлучательной рекомбинации.

Отжиг в течение 3 ч при  $800^{\circ}\text{C}$  мало влияет на интенсивность краевой полосы излучения при 77 К. Зато интенсивность полосы 1,2 эВ заметно снижается [118]. Автор объясняет это частичным разрушением комплексов  $[\text{Si}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}]$  и образованием в процессе их распада других неизвестных дефектов, также имеющих акцепторную природу. При этом не исключается присутствие в кристаллах и акцепторных центров, связанных с  $\text{Si}_{\text{As}}$ . Как показывают результаты измерения диффузионной длины и времени жизни дырок в монокристаллах после отжига, все эти центры принимают активное участие в захвате дырок, обуславливая меньшие значения времени жизни дырок по сравнению с кристаллами, легированными теллуrom. Возможно, что именно с образованием такого рода акцепторных центров связано изменение концентрации носителей тока и даже типа проводимости монокристаллов, легированных кремнием, в процессе их термообработки в широком интервале температур [111, 118, 120].

Интересно отметить, что автор [111] наблюдал после термообработки в течение 10 мин при  $1050^{\circ}\text{C}$  сильно легированных кремнием кристаллов ( $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) появление интенсивного пика при энергии на 0,1 эВ меньшей ширины запрещенной зоны и связал его с эффектом компенсации, обусловленным переходом кремния из галлиевых в мышьяковые узлы. Такого же рода перераспределение атомов кремния было обнаружено при высокотемпературной термообработке (более  $890^{\circ}\text{C}$ ) слабо и сильно легированных монокристаллов [118].

Во всех перечисленных работах по изучению влияния термообработки на свойства сильно легированных кремнием монокристаллов структурные исследования не проводили. Однако выполненные нами электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что многие из описанных эффектов могут быть в значительной мере обусловлены процессом распада пересыщенного твердого раствора кремния в GaAs. Действительно, при исследовании выращенных из стехиометрических расплавов монокристаллов, легированных кремнием ( $n \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), в них были обнаружены призматические петли Франка «внедренного» типа. Плотность этих петель составляла  $(4-6) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Интересно, что эта величина совпадает с плотностью «включений», наблюдавшихся авторами [121] в аналогичном материале. Образование такого рода дефектов, несомненно, обусловлено частичным распадом пересыщенного твердого раствора.

Существенное влияние на электрическую активность кремния в монокристаллах оказывает отклонение от стехиометрического состава в процессе выращивания или термообработки: избыток галлиевых вакансий приводит к увеличению в кристалле концентрации доноров  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ , избыток мышьяковых вакансий оказывает противоположное влияние [111, 122, 123].

Данные по выращиванию легированных кремнием эпитаксиальных слоев GaAs методом жидкостной эпитаксии показывает, что тип про-



водимости слоев может изменяться при изменении температуры кристаллизации и содержания кремния в растворе (рис. 118). При температурах выше 800—850° С кристаллизация из растворов, содержащих ~0,1% (ат.) Si, приводит к получению GaAs *n*-типа, при более низких температурах слои имеют дырочный тип проводимости [116, 124—126]. Результаты исследования локальных колебательных мод в таких слоях [116] свидетельствуют о том, что отношение  $(Si_{Ga})/(Si_{As})$  в них больше единицы и в широком диапазоне концентраций близко к таковому для кристаллов, выращиваемых из стехиометрических расплавов. Таким образом, изменение типа проводимости в данном случае нельзя объяснить перераспределением атомов кремния между узлами различных подрешеток; оно связано, по-видимому, с появлением дополнительных акцепторных центров, имеющих другую природу. Следует отметить, что при получении легированных кремнием пленок методом газовой эпитаксии даже при температурах кристаллизации 700° С образуются пленки электронного типа проводимости с концентрацией носителей тока до  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [123, 127].

В этой связи большой интерес представляют результаты исследования фотолюминесценции легированных кремнием эпитаксиальных слоев. В монокристаллических слоях *p*-типа, полученных методом жидкостной эпитаксии, обнаружены два акцепторных уровня: 0,03 и 0,1 эВ выше потолка валентной зоны [128—130]. В некоторых образцах при 77 К наблюдался еще более глубокий акцепторный уровень на расстоянии 0,23 эВ от валентной зоны. В слоях *n*-типа, содержащих кремний и теллур, обнаружен только один акцепторный уровень 0,08 эВ.

Предполагается, что уровень 0,03 эВ обусловлен  $Si_{As}$ , уровень 0,1 эВ — комплексами с участием  $Si_{As}$ , например  $[Si_{As}Si_{Ga}]$ , а уровень 0,23 эВ — вакансиями мышьяка или комплексами с их участием; уровень 0,08 эВ в материале *n*-типа может быть связан с образованием комплексов  $[Si_{Ga}Te_{As}]$ .

В работах [130—132] в полученных жидкостной эпитаксией слоях *p*-типа обнаружен только уровень 0,03 эВ. Уровень 0,23 эВ обнаружен в легированных кремнием в процессе жидкостной эпитаксии пленках GaAs *p*-типа [133] и в пленках *n*-типа, полученных в процессе газовой эпитаксии [127]. В последнем случае появление уровня 0,23 эВ связывается с наличием комплексов кремния с сопутствующими примесями. В этой связи представляет интерес работа [108], авторы которой связывают появление дополнительных

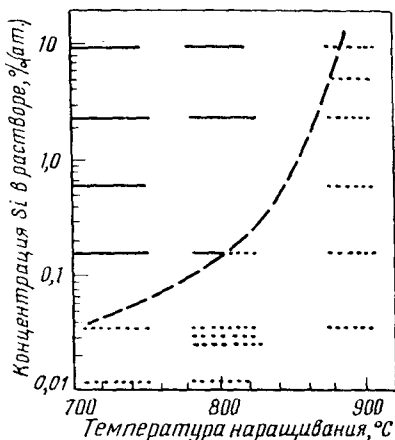


Рис. 118. Влияние температуры кристаллизации и концентрации кремния в растворе на его поведение в эпитаксиальных слоях GaAs [123]:

— — *p*-типа; . . . . . *n*-типа

акцепторных уровней с энергией ионизации  $\sim 0,2$  эВ в объемных монокристаллах и эпитаксиальных слоях арсенида галлия, содержащих кремний, с образованием комплексов между атомами кремния в галлиевых узлах и внедренным кислородом типа  $[\text{Si}_{\text{Ga}}\text{O}_i]$ . Возможно, что с этих же позиций можно объяснить результаты работы [112]; авторы ее обнаружили, что температура инверсии, типа проводимости в эпитаксиальных слоях  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , легированных кремнием и выращенных из галлиевых растворов, уменьшается с увеличением отношения атомных долей алюминия и мышьяка в исходном расплаве (содержание Al в шихте изменяли в пределах 0,0025—0,017 ат. долей). Действительно, алюминий, характеризующийся большим сродством к кислороду, может препятствовать образованию комплексов кислорода с кремнием.

В большинстве работ по получению легированных эпитаксиальных пленок отмечена большая роль конкретных условий кристаллизации в формировании их электрических и оптических свойств. Так в работе [123] показано, что при кристаллизации из газовой фазы очень существенную роль могут играть температура наращивания и состав газовой фазы, определяющий возможное отклонение от стехиометрии в эпитаксиальном слое.

Существенное влияние на свойства эпитаксиальных слоев оказывает концентрация легирующей примеси. При изменении концентрации дырок в слоях  $p$ -типа, полученных методом жидкостной эпитаксии, в диапазоне  $10^{16}$ — $10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  наблюдается значительный сдвиг положения максимума основной полосы излучения в длинноволновую область [128, 131, 134]. Авторы [128] связывают этот сдвиг с наличием глубоких уровней кремния в арсениде галлия. Наблюдаемые явления могут быть объяснены и в рамках модели образования «хвостов» плотности состояний вблизи краев запрещенной зоны в сильно легированном полупроводнике [131, 134, 135]. Как показано в [136], при сильной компенсации (этот случай, по-видимому, имеет место в сильно легированном кремнием арсениде галлия за счет самокомпенсации) роль «хвостов» состояний может стать определяющей в формировании оптических свойств таких полупроводников.

Интересно отметить, что в легированных кремнием пленках  $n$ -типа, полученных методом газовой эпитаксии, максимум краевой полосы излучения при увеличении концентрации носителей тока смещается в область более высоких энергий, т. е. наблюдается эффект, характерный для сильно легированного донорными примесями элементов VI группы GaAs. Интенсивность краевой полосы при изменении  $n$  в интервале  $(1 \div 5) \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  меняется существенно меньше, чем в кристаллах, выращенных из стехиометрических расплавов [127].

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что специфические электрофизические свойства монокристаллов GaAs, легированных кремнием, в значительной степени определяются сложным поведением кремния, обусловленным проявлением амфотерных свойств и интенсивным взаимодействием с сопутствующими дефектами.

Поведение германия в арсениде галлия во многом напоминает поведение кремния, а основные отличия обусловлены тем, что германий в объемных монокристаллах проявляет «большую амфотерность». При выращивании из стехиометрических расплавов монокристаллы, легированные германием, имеют электронный тип проводимости, однако отношение  $\text{Ge}_{\text{Ga}}/\text{Ge}_{\text{As}}$  намного ниже такового при легировании кремнием и уже при  $N_{\text{Ge}} \sim 1 \cdot 10^{17}$  ат/см<sup>3</sup> наблюдается существенное различие между концентрацией электронов и содержанием легирующей примеси [106, 108, 110, 137—139].

Так, при  $n = 3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> отношение  $\text{Ge}_{\text{Ga}}/\text{Ge}_{\text{As}} \approx 1,25$  и становится еще меньше при дальнейшем росте концентрации. Максимальная концентрация носителей тока в кристаллах не превышает  $(1—1,5) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> при содержании германия  $(5—7) \cdot 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>. Подвижность электронов в монокристаллах, легированных германием, существенно ниже, чем в легированных кремнием, что также является следствием очень высокой степени компенсации. Энергия ионизации донорного уровня германия близка к значению, полученному для кремния, и составляет  $\sim 0,0061$  эВ [22].

В связи с высокой степенью компенсации уже сравнительно небольшие изменения давления паров мышьяка над расплавом могут приводить к существенным изменениям электрических свойств кристаллов за счет перераспределения атомов германия между подрешетками галлия и мышьяка [138, 140]. При давлении паров мышьяка в рабочем объеме ниже 0,65 ат удавалось выращивать кристаллы даже *p*-типа проводимости [140]. Аналогичные изменения типа проводимости наблюдались при термообработке уже выращенных кристаллов при различных давлениях паров мышьяка [112].

При этом хорошо выполнялось соотношение

$$\frac{(\text{Ge}_{\text{Ga}})}{(\text{Ge}_{\text{As}})} = A (P_{\text{Asm}})^{1/m}, \quad (6-49)$$

выведенное при применении закона действия масс к реакции  $\text{Ge}_{\text{Ga}} + V_{\text{As}} \rightleftharpoons \text{Ge}_{\text{As}} + V_{\text{Ga}}$  в предположении, что собственная концентрация носителей тока при температуре термообработки существенно превышает концентрацию носителей тока, вносимых германием (в условиях высокой самокомпенсации это справедливо). Здесь  $A$  — константа.

Фотолюминесценцию легированных германием монокристаллов, выращенных из стехиометрических расплавов, исследовали в работах [119, 139]. При максимально достижимых концентрациях электронов  $(1,4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) наблюдается гораздо более существенный, чем при легировании кремнием, сдвиг максимума краевого излучения в область более низких энергий, что авторы [119] связывают с более высокой степенью компенсации в монокристаллах с германием. При 293 К интенсивность краевой фотолюминесценции в монокристаллах с германием сравнима с таковой в кристаллах с кремнием, а при снижении температуры до 77 К она значительно возрастает и превышает значения, получаемые при легировании кремнием. С

изменением концентрации носителей тока интенсивность краевой фотолюминесценции в легированных германием образцах меняется по кривой с максимумом при  $n \approx (3-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Помимо краевой полосы в спектрах фотолюминесценции обнаружены более длинноволновые полосы, обусловленные наличием в запрещенной зоне акцепторных уровней, расположенных на расстоянии 0,03 и 0,2 эВ над потолком валентной зоны. Предполагается, что уровень 0,03 эВ обусловлен  $\text{Ge}_{\text{As}}$ , а уровень 0,2 эВ — более сложным дефектом, в состав которого, по-видимому, входит и германий. Наиболее вероятно, что таким дефектом является комплекс типа германий—вакансия.

Действительно, в работе [141] при исследовании образцов  $n$ -типа, легированных германием до концентрации  $\geq 1 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ , наблюдалось стоксовское смещение люминесценции, обусловленное присутствием этого глубокого акцепторного центра, что позволило однозначно интерпретировать его как комплекс  $[\text{Ge}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}]$ .

Интегральная интенсивность излучения в легированных германием монокристаллах, как и при легировании кремнием, существенно ниже, чем в образцах, легированных до таких же концентраций электронов теллуром. Это свидетельствует о наличии в кристаллах значительного количества центров безизлучательной рекомбинации, природа которых пока не ясна. Не исключено, что атомы легирующей примеси принимают активное участие в их образовании.

Термообработка при 800 °С приводит к значительному усилению интенсивности краевой полосы излучения при 77 К и некоторому ее сдвигу в длинноволновую область спектра; одновременно несколько возрастает интенсивность длинноволнового излучения. По-видимому, отжиг при 800 °С сопровождается существенным уменьшением концентрации центров безизлучательной рекомбинации в объеме кристалла.

Данные по структурным особенностям легированных германием объемных монокристаллов в литературе, по-видимому, отсутствуют. Выполненные нами электронномикроскопические исследования сильно легированных германием монокристаллов ( $n \approx 1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) позволили выявить в их объеме многослойные дефекты упаковки и мелкие призматические петли. Характер обнаруженных дефектов свидетельствует о том, что при высоких концентрациях германия в кристаллах в процессе выращивания происходит частичный распад пересыщенного твердого раствора.

Учитывая высокую амфотерность германия, выражающуюся в большой степени самокомпенсации при выращивании из стехиометрических расплавов, можно предполагать, что при получении легированного германием GaAs методом жидкостной эпитаксии из галлиевых растворов должны получаться слои дырочного типа проводимости с достаточно высокой концентрацией носителя тока. Многочисленные экспериментальные данные [133, 142—147] подтверждают это положение. Лишь в работе [147] отмечена возможность получения при низких концентрациях германия в растворе-расплаве слоев  $n$ -типа, однако, по мнению авторов большинства после-

дующих исследований, это было обусловлено наличием в системе посторонней донорной примеси.

Методом жидкостной эпитаксии при легировании германием были получены пленки  $p$ -типа с концентрацией дырок до  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [145, 146, 148]. При этом установлено, что предельно достижимая концентрация дырок увеличивается при уменьшении температуры наращивания (исследования вели при температуре  $750\text{—}1000^\circ\text{C}$ ) и увеличении содержания германия в расплаве. При исследовании температурной зависимости эффекта Холла в пленках, полученных при  $900\text{—}875^\circ\text{C}$ , было обнаружено, что в широком диапазоне концентраций содержание «акцепторного» германия более чем в 6 раз превышает содержание германия «донорного» и лишь при концентрациях дырок выше  $(5 \div 6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  наблюдается заметное увеличение степени компенсации, приводящее к более резкому снижению подвижности дырок при высоких уровнях легирования. О малой степени компенсации в легированных германием пленках  $p$ -типа свидетельствует и сопоставление результатов электрических измерений с данными определения общего содержания легирующей примеси методами радиоактивного индикатора, локального рентгеноспектрального и масс-спектрального анализов [147]. По данным холловских измерений германий в положении  $\text{Ge}_{As}$  дает акцепторный уровень, расположенный на  $0,035 \text{ эВ}$  выше потолка валентной зоны.

При исследовании фотолюминесценции эпитаксиальных слоев, полученным методом жидкостной эпитаксии, также подтвердилось наличие акцепторного уровня, связанного с  $\text{Ge}_{As}$  и отстоящего на  $0,03$  [149] или  $0,038\text{—}0,04 \text{ эВ}$  [145, 146] от потолка валентной зоны. Изучение концентрационной зависимости фотолюминесценции подтвердило наличие низкой степени компенсации в слоях  $p$ -типа в широком интервале концентраций дырок. Например, при  $p = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  концентрация доноров в пленках не превышала  $(2 \div 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [147]. В легированных германием пленках  $p$ -типа, в отличие от легированных кремнием, наблюдается очень слабое смещение основной полосы излучения в длинноволновую область спектра при увеличении концентрации дырок в кристалле [145, 146], что также, по-видимому, свидетельствует о низкой степени компенсации в таких пленках. Вообще до концентраций  $p \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  поведение германия в пленках, полученных методом жидкостной эпитаксии, практически не отличается от поведения типичного простого акцептора цинка [146]. При концентрациях выше  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в пленках появляется отчетливый пик с более низкой энергией, при этом резко падает эффективность фотолюминесценции. Из изложенного следует, что в области наиболее высоких концентраций поведение германия существенно отличается от поведения простого акцептора. Эти данные хорошо согласуются с данными электрических измерений.

Авторы [149] обнаружили в легированных германием в процессе жидкостной эпитаксии пленках, помимо мелкого акцепторного уровня, обусловленного  $\text{Ge}_{As}$ , более глубокий уровень на расстоянии  $0,07 \text{ эВ}$  от потолка валентной зоны. Концентрация более глубоких акцепторных центров зависит от условий выращивания и в  $10^2\text{—}10^3$  раз

меньше, чем концентрация мелких акцепторов. Предполагают, что эти центры обусловлены наличием в пленках комплексов с участием атомов германия. В связи с этим следует отметить и результаты, полученные в работе [148]. Авторы выращивали легированные германием пленки арсенида галлия из обогащенных золотом расплавов при температурах 500—750 °С. Были получены слои *n*-типа с концентрацией электронов до  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Низкие значения подвижности носителей заряда в таких слоях свидетельствовали о высокой степени компенсации. При оптических исследованиях в слоях было обнаружено большое количество ловушек. Один из обнаруженных акцепторных уровней, расположенный на 0,16 эВ выше потолка валентной зоны, был идентифицирован как комплекс, состоящий из атомов золота и германия.

Легированные германием пленки, полученные методом газовой эпитаксии, в зависимости от условий выращивания могут иметь электронный либо дырочный тип проводимости [150, 151]. В таких пленках наряду с мелким акцепторным уровнем, характерным для  $\text{GeAs}$ , обнаружены глубокие акцепторные уровни, обуславливающие появление в спектрах люминесценции при 77 К полос излучения с максимумами при 1,20 и 1,36 эВ [150]. Появление таких уровней вероятнее всего обусловлено наличием в пленках дефектов типа комплексов, в образовании которых могут принимать активное участие и атомы германия.

Таким образом, как и при легировании кремнием, специфика электрофизических свойств монокристаллов  $\text{GaAs}$ , легированных германием, в значительной степени обусловлена амфотерным характером его поведения и способностью взаимодействовать с другими присутствующими в кристалле дефектами.

Как мы отмечали выше, учитывая большие значения тетраэдрического радиуса атомов олова, следует ожидать, что оно при легировании арсенида галлия будет размещаться преимущественно в узлах галлиевой подрешетки. Действительно, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что амфотерные свойства олова проявляются в  $\text{GaAs}$  слабо. При выращивании из стехиометрических расплавов легированные оловом монокристаллы всегда имеют электронный тип проводимости [106, 110, 119, 152—154]. Максимальная концентрация электронов в таких кристаллах не превышает  $(4 \div 6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

В широком диапазоне концентраций ( $1 \cdot 10^{17} \div 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) не наблюдается существенного различия между концентрацией электронов в монокристаллах и содержанием олова, определяемым аналитическими методами.

Однако подвижность электронов в кристаллах, легированных оловом, ниже, чем в кристаллах, легированных теллуром, что свидетельствует о большей степени компенсации в первом случае. Отмеченное в некоторых работах [153] значительное несоответствие *n* и содержания легирующей примеси при наиболее высоких уровнях легирования скорее всего обусловлено наличием в таких кристаллах выделений второй фазы. Действительно, в сильно легированных оловом монокристаллах ( $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) при металлографических

и электронномикроскопических исследованиях обнаружены дисперсные выделения второй фазы, обусловленные частичным распадом пересыщенного твердого раствора в процессе выращивания.

Фотолюминесценцию объемных монокристаллов, легированных оловом, исследовали в работах [119, 155]. Наряду с краевым пиком излучения в кристаллах наблюдалась более длинноволновая полоса с максимумом при 1,23—1,26 эВ [119] или 1,15—1,18 эВ [155] (при 77 К). По аналогии с другими донорными примесями, обнаруживаемыми в GaAs излучательную полосу с близкой энергией, можно предполагать, что она обусловлена наличием комплексов типа донор—вакансия галлия [70, 117].

При увеличении уровня легирования не наблюдается заметного сдвига краевого пика излучения в более длинноволновую область, что, по-видимому, свидетельствует о невысокой степени компенсации в исследованных образцах. Интенсивность краевого излучения в легированных оловом монокристаллах, так же, как и интегральная интенсивность излучения, существенно ниже, чем в легированных до тех же концентраций электронов теллуром. Это скорее всего обусловлено высокой концентрацией в кристаллах центров безизлучательной рекомбинации. При концентрациях электронов  $n > 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в кристаллах наблюдается резкое снижение интенсивности краевого излучения. Термообработка при 800 °С не приводит к существенным изменениям спектра фотолюминесценции легированных оловом монокристаллов.

При получении легированного оловом GaAs в процессе жидкостной эпитаксии из галлиевых растворов выращиваемые слои также имеют электронный тип проводимости [155—159]. С уменьшением температуры кристаллизации концентрация электронов в пленках уменьшается. При концентрации олова в пленках менее  $1 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$  не наблюдается существенного различия между концентрацией электронов и содержанием легирующей примеси (например, при  $n = 7,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$   $N_{\text{Sn}} = 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), при более высоких концентрациях степень компенсации заметно увеличивается, однако по-прежнему донорное олово преобладает [155].

При исследовании фотолюминесценции легированных оловом слоев, полученных методом жидкостной эпитаксии [155, 158], не получено четких доказательств существования мелкого акцепторного уровня, наблюдающегося в арсениде галлия, легированном кремнием и германием. Однако обнаружен глубокий акцепторный уровень  $0,2 \pm 0,02 \text{ эВ}$  [155] или  $0,17 \text{ эВ}$  [158], существование которого обусловлено присутствием олова в кристаллах. Предполагают, что такой уровень может дать  $\text{Sn}_{\text{As}}$  или комплекс с участием атомов олова. Интересно, что легирование в процессе жидкостной эпитаксии свинцом, у которого также большой тетраэдрический радиус, тоже приводит к получению слоев  $n$ -типа, в которых отсутствует мелкий акцепторный уровень, но обнаруживается уровень  $E_v + 0,12 \text{ эВ}$ , близкий по природе к глубокому уровню, наблюдаемому в кристаллах с оловом [155].

Таким образом, в отличие от кремния и германия, олово по своему поведению больше напоминает поведение в арсениде галлия простых доноров.

### *Теллур, селен, сера*

Как следует из рассмотрения диаграмм состояния Ga—As — примесь VI группы (см. гл. 3), политермические разрезы GaAs — примесь не являются разделительными и не определяют триангуляцию соответствующих тройных систем. Таким образом, в данном случае правильнее говорить не о растворимости в арсениде галлия этих примесей в элементарном виде, а о растворимости определенных соединений их с галлием и мышьяком. Тем не менее при малых концентрациях легирующей примеси в кристаллах, выращиваемых из стехиометрических расплавов, вполне оправдано предположение об атомарной растворимости этих примесей в арсениде галлия. Действительно, как показывают многочисленные исследования электрофизических свойств кристаллов, легированных теллуром, селеном и серой, в достаточно широком диапазоне концентраций эти примеси занимают узлы в подрешетке мышьяка и дают мелкие донорные уровни  $\sim 0,006$  эВ вблизи дна зоны проводимости [22]. Надежные данные по растворимости этих примесей в GaAs в литературе отсутствуют. Однако при исследовании распада пересыщенных твердых растворов в арсениде галлия, легированном элементами VI группы, необходимо учитывать особенности триангуляции в соответствующих системах Ga—As — примесь.

Более детальное изучение особенностей поведения примесей VI группы в арсениде галлия показывает, что в области сравнительно высоких концентраций их в кристаллах наблюдаются существенные отклонения от поведения, характерного для простых водородоподобных доноров. Это выражается в том, что в кристаллах наблюдается систематическое расхождение между концентрацией носителей тока и общим содержанием легирующей примеси: концентрация носителей тока оказывается существенно ниже, и это различие возрастает по мере увеличения содержания примеси в кристалле «Пороговое» значение концентрации легирующей примеси, начиная с которого наблюдаются эти расхождения, а также величина самих расхождений, определяются природой легирующей примеси и существенно зависят от условий выращивания. Максимальное несоответствие концентраций примеси и свободных носителей тока наблюдается в кристаллах, легированных серой, минимальное — в кристаллах, легированных теллуром [160—168].

Типичные результаты сопоставления концентраций носителей тока и содержания легирующих примесей элементов VI группы в кристаллах приведены на рис. 119. Из него видно, что для всех трех примесей заметные расхождения наблюдаются уже при концентрациях более  $(1 \div 3) \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>. В области этих высоких концентраций сказывается влияние природы легирующей примеси на величину подвижности носителей тока [166, 169] и коэффициента поглощения



в инфракрасной области спектра [170, 171]: максимальная величина подвижности электронов и минимальное поглощение наблюдаются в кристаллах, легированных теллуром, далее — селеном и серой (рис. 120).

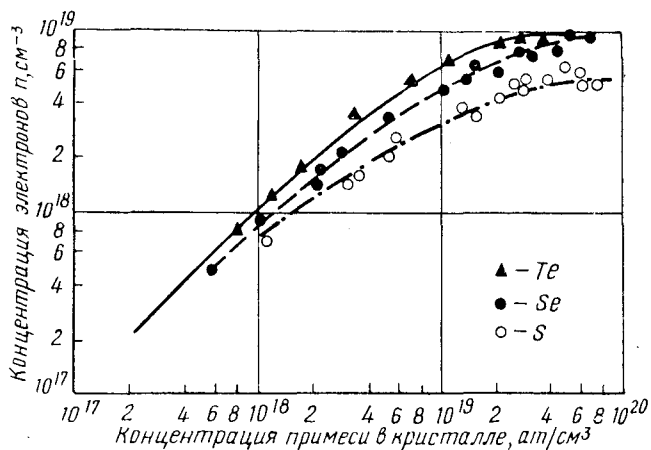


Рис. 119. Зависимость концентрации электронов от содержания легирующих примесей элементов VI группы в монокристаллах GaAs

Автор [172] исследовал концентрационную зависимость диффузионной длины и времени жизни дырок в кристаллах, легированных теллуром, и показал, что при  $n > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  эти величины резко

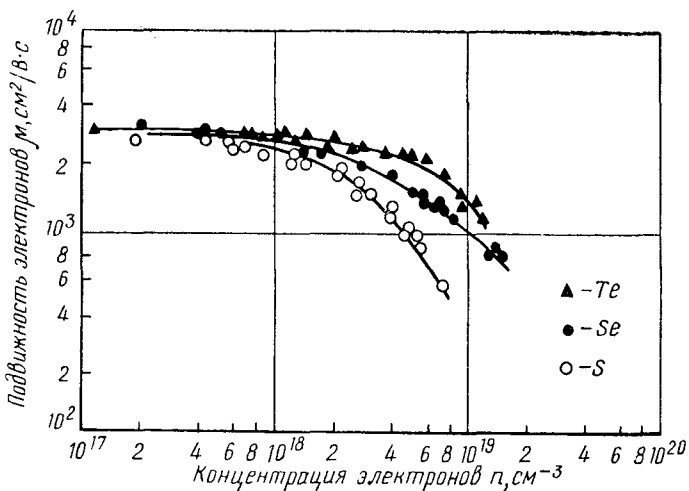


Рис. 120. Зависимость подвижности электронов в монокристаллах GaAs, легированных примесями элементов VI группы, от концентрации

уменьшаются с увеличением концентрации электронов. При этом существенно возрастает скорость безизлучательной рекомбинации, что автор связывает с увеличением концентрации дефектов в кристаллах при высоком уровне легирования.

Интересные результаты получены при исследовании люминесцентных свойств легированных теллуrom монокристаллов арсенида галлия [117, 172—175]. При изменении концентрации электронов в диапазоне  $2 \cdot 10^{16}$ — $8 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> величина интенсивности краевой фотолюминесценции и при 300 К, и при 77 К меняется по кривой с максимумом, который наблюдается при  $n \approx 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. При дальнейшем увеличении концентрации концентрации носителей тока краевая фотолюминесценция резко снижается. Наряду с краевой полосой в спектрах люминесценции сильно легированных образцов в разном диапазоне концентраций проявляются более длинноволновые полосы:  $\sim 1,13$ ;  $\sim 1,20$ ;  $\sim 1,23$ ;  $\sim 1,30$  эВ при 77 К и  $\sim 1,0$  и  $\sim 1,15$  эВ при 293 К. Кроме того, в кристаллах присутствуют различные центры безызлучательной рекомбинации с разной температурной зависимостью сечения захвата, концентрация которых особенно велика в наиболее сильно легированных образцах. В образцах, легированных до высоких концентраций селеном, также обнаружено появление глубоких уровней в запрещенной зоне [162].

В большинстве перечисленных работ отмеченные особенности электрофизических свойств сильно легированных монокристаллов объясняются возможностью присутствия атомов примесей элементов VI группы одновременно в нескольких состояниях, обусловленных возникновением различного рода комплексов при взаимодействии легирующей примеси со структурными дефектами, а также появлением областей предвыделений и выделений при распаде пересыщенных твердых растворов.

Так, при исследовании сильно легированных теллуrom монокристаллов методом внутреннего трения [176] в них наряду с галлиевыми дивакансиями обнаружены комплексы типа  $[\text{Te}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}]$ . При этом концентрация этих комплексов в кристаллах при  $n \approx 5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> составляет  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. При дальнейшем увеличении концентрации носителей тока содержание этих комплексов в кристаллах уменьшается; при  $n \geq 8 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> измерение внутреннего трения не позволяет обнаружить их присутствие в кристаллах. Повидимому, при такой высокой концентрации легирующей примеси основная часть электрически неактивных атомов теллура находится в форме более сложных комплексов или выделений, не влияющих на увеличение внутреннего трения. Об изменении формы нахождения атомов Te в GaAs в зависимости от их концентрации свидетельствуют и результаты измерения магнитной восприимчивости [177, 178].

Ряд интересных особенностей обнаружен при исследовании структуры сильно легированных элементами VI группы монокристаллов арсенида галлия [179—187]. При этом широко использовали методы обычной и инфракрасной микроскопии, дифракционной рентгеновской топографии, двухкристального спектрометра, прецизионного определения периода решетки, растровой и трансмиссионной электронной микроскопии. Выявление при избирательном травлении наряду с дислокациями фона специфических более мелких ямок травления; «естественное» декорирование дислокаций легирующей примесью; отсутствие при наиболее высоком уровне легирования

эффекта аномального прохождения рентгеновских лучей при исследовании по методу Борманна и наличие интенсивного диффузного фона на топограммах при исследовании по методу Ланга; обнаружение в бездислокационных монокристаллах «упругой блочности»; аномальное увеличение периода решетки с ростом концентрации легирующей добавки — все это привело исследователей к выводу о том, что в сильно легированных донорными примесями элементов VI группы монокристаллах арсенида галлия наблюдается частичный распад пересыщенных твердых растворов в процессе выращивания. Действительно, при детальном электронномикроскопическом исследовании напросвет сильно легированных теллуром и селеном монокристаллов в них были обнаружены дисперсные выделения второй фазы [179—181, 183, 184]. Например, в результате распада в кристаллах, легированных теллуром, образуются одно-, двух-, а иногда трехслойные дефекты упаковки внедрения. Эти дефекты наблюдаются в кристаллах уже при концентрациях носителей тока  $n \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Внутри дефектов упаковки удалось обнаружить мелкие частицы размерами 100—600 Å (рис. 121). Частицы некогерентны с матрицей, имеют кристаллическую решетку, идентичную решетке GaAs, при этом несоответствие периодов решетки частиц и матрицы составляет  $\sim 6\%$ . Все это позволило предположить, что наблюдаемые частицы являются частицами фазы  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  [184]. В кристаллах, легированных селеном, обнаружены выделения состава  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  [179]. С увеличением концентрации легирующей примеси в кристалле объемная плотность выделений в них существенно возрастает. В наиболее сильно легированных теллуром монокристаллах ( $n \geq 9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), кроме отмеченных выше дефектов упаковки, наблюдаются равномерно распределенные по всему объему мелкие пластинчатые выделения с контрастом изображения, характерным для призматических петель. Плотность этих петель достигает  $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Не исключено, что эти дефекты близки по своей природе к зонам Гинье—Престона. Расчеты показывают, что в наиболее сильно легированных монокристаллах в составе выделений может быть сосредоточена основная часть электрически неактивной примеси [179, 184].

Таким образом, совокупность экспериментальных данных по исследованию электрофизических свойств и структуры сильно легированных примесями VI группы монокристаллов GaAs свидетельствует о том, что основные особенности поведения в них примесей так или иначе связаны с распадом пересыщенных твердых растворов. Глубина распада зависит от природы и содержания легирующей примеси в кристалле, а также конкретных тепловых условий выращивания. Следует отметить, что при высоком уровне легирования трудно провести четкую грань между комплексами, областями предвыделения или дисперсными выделениями. Так, образование комплексов в пересыщенных твердых растворах можно рассматривать как начальную стадию образования зародышей новой фазы. Вместе с тем ранняя стадия распада связана с образованием когерентных метастабильных областей предвыделения и выделений в основной матрице, состав которых может существенно отличаться от состава

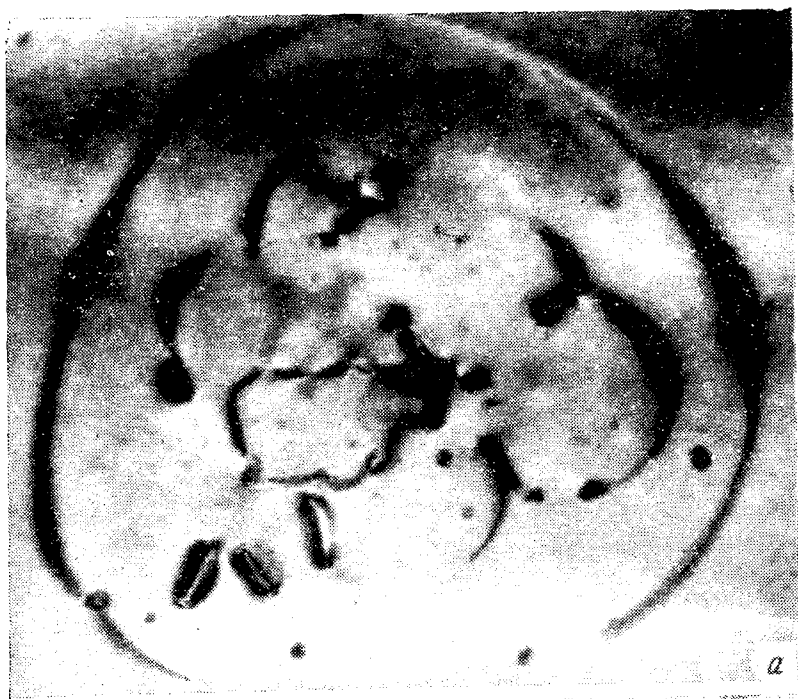


Рис. 121. Дефекты упаковки и частицы выделений в монокристаллах GaAs, легированных теллуром:

*a* —  $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , ось зоны, [111], дефекты упаковки лежат в плоскости фольги, отражение {220},  $\times 93\,000$ ; *б* —  $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , ось зоны [112], отражение {220},  $\times 35\,000$

конечных выделений и которые по своей природе мало чем отличаются от комплексов.

Так как скорость охлаждения кристалла при выращивании достаточно большая, то эффективное время пребывания его в области высоких температур ограничено. Поэтому вряд ли возможно, что процессы, связанные с образованием в выращиваемом монокристалле различного рода комплексов, предвыделений или выделений, успевают пройти до конца. Выращенный сильно легированный монокристалл представляет собой метастабильную систему, в которой с течением времени может изменяться форма нахождения легирующей примеси, а соответственно электрофизические свойства и структура. В связи с этим существенное влияние на структуру и свойства таких кристаллов должна оказывать термообработка.

Изменение электрических свойств в процессе термообработки сильно легированных элементами VI группы монокристаллов GaAs исследовано в работах [163, 174, 188—191]. Наиболее полно исследован арсенид галлия, легированный теллуром. Отжиг кристаллов, в которых наблюдается расхождение между концентрацией носителей тока и примеси, при температуре 1100 °C с последующей закалкой приводит к увеличению концентрации электронов в образцах. Максимальные изменения характерны для кристаллов, легированных серой, минимальные — для кристаллов, легированных теллуром. Величина эффекта возрастает при увеличении концентрации легирующей примеси в кристалле. Однако во всех случаях концентрация электронов по-прежнему остается ниже содержания легирующей примеси. Это свидетельствует о том, что в процессе высокотемпературного отжига активируется далеко не вся избыточная примесь. По-видимому, быстрее всего разрушаются различного рода комплексы, в состав которых входит легирующая примесь. Действительно, исследование внутреннего трения в легированных теллуром монокристаллах показывает, что при закалке с 1100 °C комплексы  $[Te_{As} V_{Ga}]$  исчезают [176].

Последующий длительный отжиг закаленных с 1100 °C образцов при температурах 700—1000 °C приводит к уменьшению концентрации носителей тока в кристаллах. Наиболее резкие изменения наблюдаются в первые 10—15 мин обработки. У кристаллов, легированных теллуром, по особенностям кинетики и характеру изменения электрических свойств можно выделить две температурные области: 700—800 °C и 900—1000 °C [189]. В низкотемпературной области происходит монотонное изменение концентрации носителей, тогда как в высокотемпературной области наблюдаются две стадии, первая из которых заканчивается через 25—30 мин отжига. Каждая стадия характеризуется определенными значениями кинетического коэффициента в уравнении (6-37). Количественная обработка полученных экспериментальных результатов с учетом данных работы [45] позволяет заключить, что наблюдаемые изменения концентраций и подвижности носителей тока обусловлены образованием в процессе отжига нескольких типов заряженных комплексов, в состав которых входят атомы теллура. В высокотемпературной области преобладают

комплексы, характеризующиеся энергией активации процесса  $\sim 0,7$  эВ, в низкотемпературной области  $\sim 0,1$  эВ. При этом не исключено образование и дисперсных выделений второй фазы. Таким образом, превращение при термообработке сильно легированного теллуром арсенида галлия носят более сложный характер, чем это предполагается в работах [70, 117, 174], где отмечено образование только одного типа комплексов состава  $[\text{Te}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}]$ .

Эти результаты хорошо согласуются с рассмотренными выше особенностями спектров фотолюминесценции сильно легированных теллуром монокристаллов и подтверждаются данными по влиянию термообработки на люминесцентные свойства кристаллов. Исследованию влияния термообработки на фотолюминесценцию легированных теллуром до концентрации носителей тока  $(1 \div 9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  монокристаллов арсенида галлия посвящены работы [174, 175, 192]. Отжиг при температурах 700—1100 °С сопровождается существенным изменением оптических свойств кристалла, причем характер этих изменений в значительной степени определяется концентрацией легирующей примеси в кристалле и режимами термообработки.

Из рассмотренных работ следует общий вывод о том, что отжиг сильно легированных монокристаллов сопровождается значительным уменьшением интенсивности краевой фотолюминесценции, усилением интенсивности полос более длинноволнового излучения и увеличением концентрации центров безизлучательной рекомбинации в кристаллах. При этом, как показано в [175, 192], на разных стадиях отжига при неодинаковых температурах в кристаллах появляются разнообразные центры излучательной и безизлучательной рекомбинации, соотношение концентраций которых может изменяться в процессе термообработки. Как правило, увеличение интенсивности полос длинноволнового излучения (1,1; 1,23; 1,34 эВ) сопровождается уменьшением степени безизлучательной рекомбинации, и наоборот. В кристаллах с концентрацией носителей тока  $(2 \div 7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  природа образующихся центров рекомбинации одинакова, хотя и обнаруживаются количественные различия в изменении параметров спектров на разных стадиях отжига при температурах 700 и 900 °С. В кристаллах с  $n \approx 9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  закономерности изменения спектра в процессе отжига носят качественно другой характер.

Изменения люминесцентных свойств при термообработке обратимы. Нагрев предварительно отожженных кристаллов до 1200 °С с последующим охлаждением, соответствующим режиму выращивания, приводит к полному восстановлению исходного спектра фотолюминесценции при 293 К. При 77 К спектр фотолюминесценции полностью не восстанавливается, однако высокотемпературная термообработка и в этом случае приводит к резкому уменьшению концентрации центров безизлучательной рекомбинации и значительному увеличению интенсивности краевого излучения.

В сильно легированных теллуром монокристаллах наряду с краевым излучением часто обнаруживается более длинноволновая полоса при 1,2—1,23 эВ, поэтому некоторые авторы попытались определить природу этого центра. Сделаны предположения, что он

связан с комплексами  $[Te_{As}V_{Ga}]$  [117, 172], с комплексами  $[Ga_2V_{Ga}Te_3]$  [193, 194] и даже с галлиевыми вакансиями [195]. В этой связи большой интерес представляют результаты исследования внутреннего трения в термообработанных образцах [176]. Авторы не обнаружили корреляции между концентрацией центров рекомбинации, определяющих появление полосы 1,23 эВ, и концентрацией пар  $[Te_{As}V_{Ga}]$  и высказали предположение, что эта полоса обусловлена образованием более сложных комплексов с участием атомов теллура. В этой же работе выявлена тесная связь между увеличением концентрации галлиевых дивакансий, образующихся в процессе распада комплексов  $[TeV_{Ga}]$  при нагреве до 1100 °С, и ростом концентрации центров безизлучательной рекомбинации в образцах. Это дает основание считать, что галлиевые вакансии (изолированные или дивакансии) являются эффективными центрами безизлучательной рекомбинации в образцах. Помимо галлиевых вакансий, роль центров безизлучательной рекомбинации в сильно легированных монокристаллах могут играть различного рода комплексы с участием атомов теллура.

Исследования структурных превращений при термообработке сильно легированных теллуrom монокристаллов с привлечением металлографических и рентгеновских методов, а также данных трансмиссионной электронной микроскопии, выполненные в работах [183, 184, 186, 196, ], однозначно свидетельствуют о том, что в процессе термообработок (см. выше) происходит распад пересыщенных твердых растворов с образованием различного рода комплексов, областей предвыделения и выделений.

Учитывая важность комплексообразования в формировании электрофизических свойств сильно легированных элементами VI группы монокристаллов, автор [197] на примере образования комплексов  $[Te_{As}V_{Ga}]$  провел термодинамический анализ этого процесса. Этот анализ аналогичен предложенному в работе [198] для оценки границ области гомогенности твердого GaAs и подробно рассмотренному нами в гл. 1, п. 5. К указанным в [197] реакциям автор [197] дополнительно приводит реакцию  $V_{Ga}^- + Te_{As}^+ \rightleftharpoons [Te_{As}^+V_{Ga}^-]$ .

В результате выполненного анализа получено выражение для равновесной концентрации комплексов и оценена энергия их связи; она равна 0,31 эВ. Сравнение расчетных данных с экспериментальными результатами по изменению концентрации носителей тока в сильно легированных монокристаллах в процессе отжига при разных температурах подтверждает возможность образования комплексов в сильно легированных теллуrom монокристаллах.

Таким образом, состояние легирующей примеси Te в сильно легированных монокристаллах арсенида галлия так же, как и их электрофизические свойства, в значительной степени определяется распадом пересыщенных твердых растворов, имеющим место как в процессе охлаждения кристалла от температуры плавления при выращивании, так и при последующих термообработках. Природа возникающих при этом электрически и рекомбинационно активных

центров определяется степенью распада в исследуемом кристалле. Последняя зависит прежде всего от концентрации легирующей примеси, определяющей степень пересыщения твердого раствора, и режимов термообработки. Немаловажное значение при этом имеет совершенство структуры монокристалла.

Так, существенное влияние на фотолюминесцентные свойства сильно легированных теллуrom монокристаллов арсенида галлия может оказывать плотность присутствующих в них дислокаций [199]. При этом влияние «ростовых» и введенных пластической деформацией в уже выращенный кристалл 60-градусных дислокаций, особенно на интенсивность краевого излучения, оказалось противоположным. Пластическая деформация приводит к резкому уменьшению интенсивности краевой полосы вследствие образования большого количества центров безизлучательной рекомбинации, а также появления в спектре при 293 К полосы рекомбинационного излучения с максимумом  $\sim 1,0$  эВ. Установлено, что  $\alpha$ -дислокации примерно в два раза эффективнее снижают вероятность излучательной рекомбинации, чем  $\beta$ -дислокации. Полученные результаты объясняются тем, что введение дислокаций интенсифицирует процесс комплексообразования, происходящий на ранней стадии распада пересыщенного твердого раствора теллура в GaAs. При этом различие электронных состояний, вносимых  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокациями в запрещенную зону, обуславливает различие характера их взаимодействия с атомами легирующей примеси.

Увеличение плотности «ростовых» дислокаций в кристалле, наоборот, приводит к относительному увеличению интенсивности краевого излучения и уменьшения интенсивности излучения при 1,23 эВ. Влияние ростовых дислокаций связывают с перераспределением легирующей примеси в кристалле в процессе его охлаждения от температуры плавления, заключающимся в образовании на дислокациях «примесных атмосфер» и выделений при соответствующем снижении концентрации теллура в объеме кристалла. Это уменьшает степень пересыщения твердого раствора и замедляет его распад, снижая количество образующихся центров рекомбинации.

Существенное влияние ростовых дислокаций на особенности спектров фотолюминесценции в легированных теллуrom до концентрации  $\sim 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> монокристаллах обнаружено и в работе [178]. Авторы показали, что увеличение плотности дислокаций от нуля (бездислокационные кристаллы) до  $5 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup> приводит к резкому снижению интенсивности излучения при 1,23 эВ. Это, по-видимому, связано с уменьшением в кристалле концентрации комплексов теллура с вакансиями галлия за счет уменьшения общей концентрации вакансий при их стоке на дислокации.

Из изложенного выше следует, что далеко не всегда дислокации в выращенных монокристаллах играют отрицательную роль. В ряде случаев за счет интенсивного взаимодействия с сопутствующими дефектами ростовые дислокации улучшают отдельные характеристики монокристаллов, например, приводят к увеличению интенсивности краевой фотолюминесценции. Поэтому, формулируя требования



к монокристаллам для тех или иных областей применения, следует, по-видимому, учитывать некоторую оптимальную величину плотности дислокаций, которая при прочих равных условиях будет определяться содержанием в кристалле сопутствующих дефектов, в том числе и легирующих примесей.

При наличии в кристаллах в значительных концентрациях сопутствующих примесей атомы теллура могут взаимодействовать с атомами последних также с образованием комплексов, существенно влияющих на электрофизические свойства кристаллов. Доказательства наличия такого рода взаимодействий были получены в работах [200, 201] на примере изучения свойств кристаллов GaAs, легированных одновременно теллуrom и цинком. Кроме того, особенности поведения теллура существенно влияют и на параметры изготавливаемых из них приборов [202, 203].

Хотя поведение селена и серы в монокристаллах арсенида галлия исследовано менее подробно, чем теллура, возможно, что большинство отмеченных закономерностей являются общими для всех трех примесей. Таким образом, особенности поведения легирующих примесей элементов VI группы в GaAs также в значительной мере обусловлены процессами взаимодействия дефектов в монокристаллах. Выбор оптимальных тепловых условий выращивания, определяющих скорость охлаждения слитков от температуры плавления, а также последующая их термообработка являются в данном случае действенным средством улучшения электрофизических свойств легированных монокристаллов.

В заключение рассмотрим еще один аспект взаимодействия с участием донорных примесей элементов VI группы. Взаимодействие различных дефектов в монокристаллах полупроводников может приводить не только к изменению состояния примесей, но и оказывать существенное влияние на совершенство структуры слитка и поведение в нем дислокаций.

Как показано в работе [185] в монокристаллах GaAs, легированных до высоких концентраций примесями элементов VI группы и выращенных в условиях стабильности «гладкого» фронта кристаллизации, наблюдается закономерное снижение плотности дислокаций, что позволяет в ряде случаев без целенаправленного изменения режимов выращивания получать бездислокационные слитки. При этом наряду с изменением средней величины плотности дислокаций наблюдается специфическое их распределение в объеме кристалла. Если концентрации примеси достаточно высоки, дислокации располагаются в виде изолированных коротких полос скольжения на практически бездислокационном фоне. Для сильно легированных монокристаллов характерно также образование дислокационных стенок, перпендикулярных полосам скольжения, и геликоидальных дислокаций, что является следствием процессов переползания дислокаций (рис. 122).

Исследование влияния донорных примесей VI группы на пластичность монокристаллов GaAs показало, что в широком интервале температур эти примеси вызывают увеличение энергии активации

движения дислокаций и упрочнение материала [204—206]. Изменение пластичности материала обусловлено в значительной степени взаимодействием дислокаций с примесями, приводящим к уменьшению подвижности дислокаций. Важную роль при этом может играть и зарядовое состояние примеси, определяющее тип проводимости

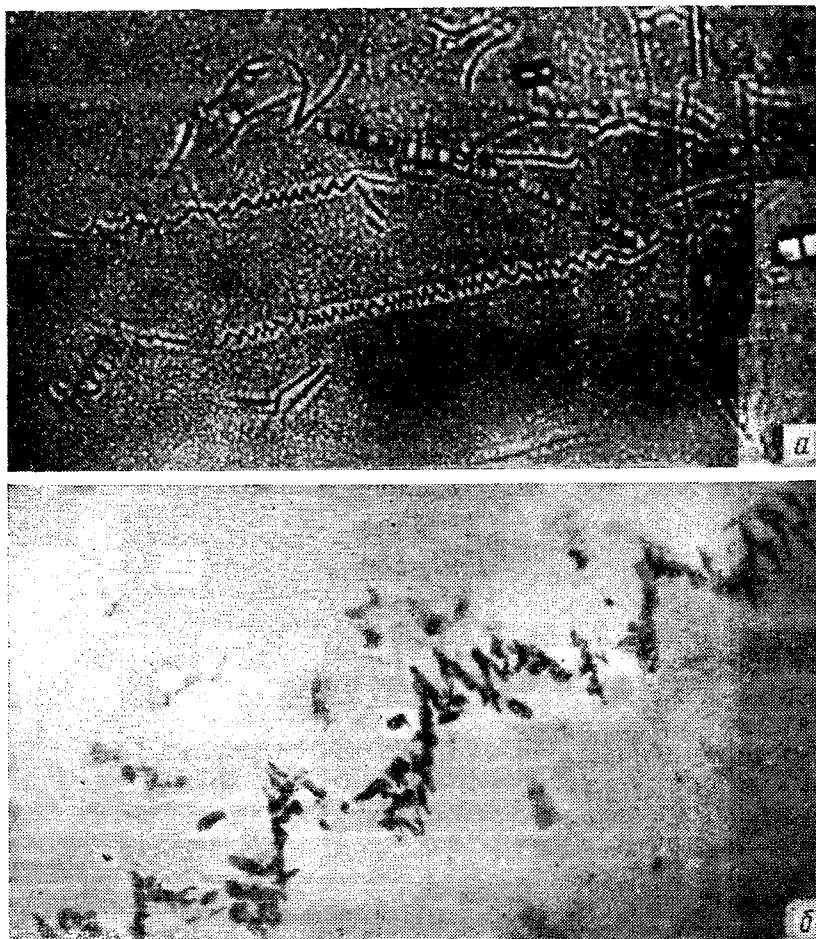


Рис. 122. Геликоидальные дислокации в сильно легированных теллуром монокристаллах GaAs:  
*a* — химическое травление,  $\times 100$ ; *б* — трансмиссионная электронная микроскопия (дислокация декорирована теллуром); отражение  $\{220\}$ ,  $\times 12\ 000$

кристаллов. Влияние заряженных примесей в кристаллах полупроводников с высокими барьерами Пайерлса обусловлено, по-видимому, в значительной степени соответствующим изменением потенциального рельефа, в котором движутся дислокации, в результате изменения электронной структуры кристалла [207]. Анализ данных работы [208] позволяет также предполагать, что в легированных донорными

примесями монокристаллах затруднено размножение дислокаций посредством механизма поперечного скольжения.

Таким образом, действие примесей VI группы на пластическую деформацию GaAs может проявляться через их влияние как на свойства кристаллической матрицы, так и на структуру и свойства самих дислокаций. Кроме того, согласно [209], в кристаллах с высокими барьерами Пайерлса препятствием для движения перегибов являются перемещающиеся вместе с дислокациями комплексы дефектов, в состав которых могут входить и атомы легирующих примесей. Легирование в данном случае может приводить к изменению концентрации и эффективности тормозящих комплексов.

Однако этим не исчерпывается взаимодействие дислокаций с другими дефектами. Учитывая возможную акцепторную природу вакансий в GaAs, легирование донорными примесями, как мы видели выше [см. уравнение (6-29)], должно приводить к значительному возрастанию равновесной концентрации вакансий. Это будет способствовать увеличению абсолютного пересыщения кристаллов вакансиями в процессе охлаждения от температуры кристаллизации, что создает благоприятные кинетические условия для переползания дислокаций в результате поглощения избыточных вакансий. При этом не исключена возможность переползания дислокаций путем их взаимодействия с межузельными атомами легирующей примеси. О возможном наличии в сильно легированных монокристаллах значительных концентраций межузельных атомов примеси свидетельствует отмеченное выше аномальное увеличение периода решетки GaAs, легированного теллуром.

Итак, анализ результатов по взаимодействию дислокаций с легирующими донорными примесями позволяет заключить [210], что одной из основных причин снижения плотности дислокаций в сильно легированных монокристаллах является упрочнение материала, обусловленное уменьшением подвижности дислокаций и изменением количественных закономерностей их размножения.

Другая важная причина снижения плотности дислокаций в этих кристаллах — облегченный выход дислокаций на поверхность растущего слитка в результате более интенсивного протекания процесса переползания. Этот процесс влияет также на наблюдаемое в сильно легированных кристаллах *n*-типа явление полигонизации и образование геликондальных дислокаций. Возникновение же изолированных коротких полос скольжения в объеме кристалла обусловлено, скорее всего, действием дисперсных включений второй фазы как концентраторов напряжений.

#### 4. ДИФФУЗИЯ В GaAs

Атомная диффузия в арсениде галлия, как и в других соединениях  $A^{III}B^V$ , в значительной мере определяется рассмотренными выше процессами взаимодействия различных дефектов. От этих процессов зависят характер устанавливающихся равновесий и равновесная концентрация дефектов, участвующих в реакциях. Напри-

мер, при самодиффузии важную роль играет величина отклонения от стехиометрического состава, являющаяся функцией активности компонентов (или в первом приближении давления их паров) во внешней фазе [см. уравнения (6-5) и (6-7)]. При наличии дефектов типа Шоттки (вакансий) увеличение давления паров элемента V группы должно приводить к увеличению коэффициента самодиффузии элемента III группы и замедлять диффузию элемента V группы. При наличии в решетке внедренных атомов эффект должен быть противоположным. Если в кристалле преобладают дефекты типа Френкеля для атомов элемента V группы, то увеличение давления его паров будет способствовать увеличению концентрации внедренных атомов и уменьшению концентрации вакансий в узлах атомов элементов V группы. Это должно приводить к переходу от процесса диффузии, контролируемого межузельными атомами, к процессу диффузии, контролируемому атомами замещения. Аналогичное рассмотрение может быть проведено и для других собственных дефектов в кристалле.

Существенное влияние на концентрацию собственных дефектов в кристалле, а следовательно, и на величину коэффициентов самодиффузии могут оказывать присутствующие в кристалле примеси. Учитывая электрическую активность собственных дефектов, введение в кристалл донорных или акцепторных примесей в концентрациях, превышающих концентрацию собственных носителей при температуре диффузии, будет вызывать сдвиг электронно-дырочного равновесия и соответствующее изменение концентрации дефектов и пр.

Аналогичные выводы можно сделать относительно диффузии примесей в полупроводниковых соединениях. Отклонение от стехиометрии, наличие сопутствующих примесей или изменение концентрации самой диффундирующей примеси, особенно при амфотерном характере ее поведения, должны существенно влиять на величину коэффициента диффузии.

Если примесь присутствует в кристалле одновременно в двух разных состояниях, то результирующий диффузионный поток можно записать в виде (для простоты рассмотрен одномерный случай) [7, 211]:

$$J = -D_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} - D_2 \frac{\partial N_2}{\partial x}, \quad (6-50)$$

где  $N_{1,2}$  — концентрация атомов примеси в соответствующем состоянии;

$D_{1,2}$  — коэффициент диффузии примеси в этом состоянии.

Это выражение можно переписать в виде

$$J = - \left[ D_1 \frac{N_1}{N} + D_2 \frac{N_2}{N} \right] \frac{dN}{dx}, \quad (6-51)$$

где  $N = N_1 + N_2$  — общее содержание примеси.

По аналогии с нормальной формой записи первого закона Фика член в квадратных скобках можно назвать эффективным коэффициентом диффузии  $\bar{D}$ . Итак,

$$\bar{D} = D_1 \frac{\partial N_1}{\partial N} + D_2 \frac{\partial N_2}{\partial N}. \quad (6-52)$$

Если концентрация примеси в каждом состоянии не зависит от общей концентрации, то

$$\bar{D} = D_1 \frac{N_1}{N} + D_2 \frac{N_2}{N}. \quad (6-53)$$

Например, при одновременной диффузии по узлам и междоузлиям

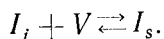
$$\bar{D} = \frac{(I_i) D_i}{I_i + I_s} + \frac{(I_s) D_s}{I_i + I_s}, \quad (6-54)$$

где индексы  $i$  и  $s$  — внедренное и замещающее состояние примеси.

Следует отметить, что равенство (6-54) строго выполняется лишь при наличии равновесия между различными дефектами и в условиях, когда концентрация примеси меньше концентрации собственных носителей тока при данной температуре.

Рассматривая вакансионный механизм диффузии замещающей ионизованной примеси в полупроводниках, следует иметь в виду большую вероятность образования комплексов типа  $[I_s V]$ . Эти комплексы могут иметь индивидуальные свойства, которые могут в значительной мере определять поведение примеси при диффузии [7].

В реальных монокристаллах, как правило, взаимодействуют примеси, находящиеся в различных состояниях. Например, примесь внедрения, взаимодействуя с вакансией, может переходить в узлы решетки по реакции



Эту же реакцию можно трактовать как процесс диссоциации замещающего атома на вакансию и межузельный атом. В связи с этим процесс диффузии примеси, присутствующей в кристалле одновременно в замещающем и внедренном состоянии, может быть в данном случае назван «диссоциативным» [211].

При диффузии в малодислокационные кристаллы, когда вакансии вводятся в образец преимущественно с поверхности [212],

$$\bar{D} = \frac{(V) D_v}{(V) + (I_s)}, \quad (6-55)$$

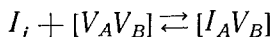
где  $(V)$  и  $(I_s)$  — концентрации вакансий и замещающих атомов в кристалле.

При этом предполагается, что внедренные атомы достаточно подвижны и во всем объеме кристалла поддерживается их равновесная концентрация. Это же соотношение справедливо в том случае, когда концентрация диффундирующей примеси в положении замещения значительно превышает концентрацию внедренных атомов.

В условиях, когда  $(I_i) D_i \gg (I_s) D_s$ ,

$$\bar{D} = \frac{(I_i) D_i}{(I_i) + (I_s)}. \quad (6-56)$$

При рассмотрении диффузии в соединениях следует учитывать и возможную важную роль присутствующих в кристалле дивакансий. В данном случае реакция типа



может приводить к образованию достаточно малоподвижных комплексов. Реакции такого рода наиболее вероятны в непосредственной близости от дислокаций, так как по геометрическим соображениям дислокациям в соединениях типа  $A^{III}B^V$  выгоднее генерировать дивакансии типа  $[V_A V_B]$ , чем одиночные вакансии  $V_A$  или  $V_B$  [213]. Образующиеся в непосредственной близости от дислокации малоподвижные комплексы типа  $[I_A V_B]$  могут блокировать дислокацию, препятствуя ее дальнейшему переползанию, а следовательно, и генерации вакансий.

До сих пор речь шла о собственном материале. В сильно легированных монокристаллах, как мы видели выше [см. например, уравнение (6-31)], увеличение содержания легирующей примеси может приводить к значительному изменению соотношения атомов во внедренном и замещающем состояниях, а, следовательно, и к изменению величины эффективного коэффициента диффузии [17, 37].

Температурная зависимость коэффициента диффузии выражается в виде [6, 212]

$$D = D_0 \exp(-Q/kT), \quad (6-57)$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель;

$Q$  — энергия активации диффузии.

Экспериментальные данные по самодиффузии в арсениде галлия приведены в табл. 11. Эти данные немногочисленны и значительно расходятся, что обусловлено большими трудностями проведения опытов в условиях очень медленной диффузии и возможного разложения арсенида галлия с поверхности в процессе эксперимента.

Т а б л и ц а 11

КОЭФФИЦИЕНТЫ САМОДИФФУЗИИ В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Элемент	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , эв	$D$ , см <sup>2</sup> /с	$t$ , °С	Источник
Ga	$1 \cdot 10^7$	5,6	$2,4 \cdot 10^{-12}$	1238	[214]
Ga	—	—	$3 \cdot 10^{-13}$	1013	[7]
As	$4 \cdot 10^{21}$	10,2	$3,8 \cdot 10^{-13}$	1238	[214]
As	$7 \cdot 10^{-1}$	3,2	$1,3 \cdot 10^{-11}$	1238	[7]
As	$7 \cdot 10^{-1}$	3,2	$9 \cdot 10^{-12}$	1200	[7]

Результаты экспериментального исследования диффузии примесей (в области малых концентраций) в арсениде галлия обобщены в табл. 12. Данные по температурной зависимости коэффициентов диффузии представлены на рис. 123.

Как следует из табл. 12 и рис. 123, экспериментальные данные разных авторов по диффузии примесей в арсениде галлия также в ряде случаев существенно расходятся. Это, по-видимому, обусловлено рядом причин: разными условиями проведения экспериментов;

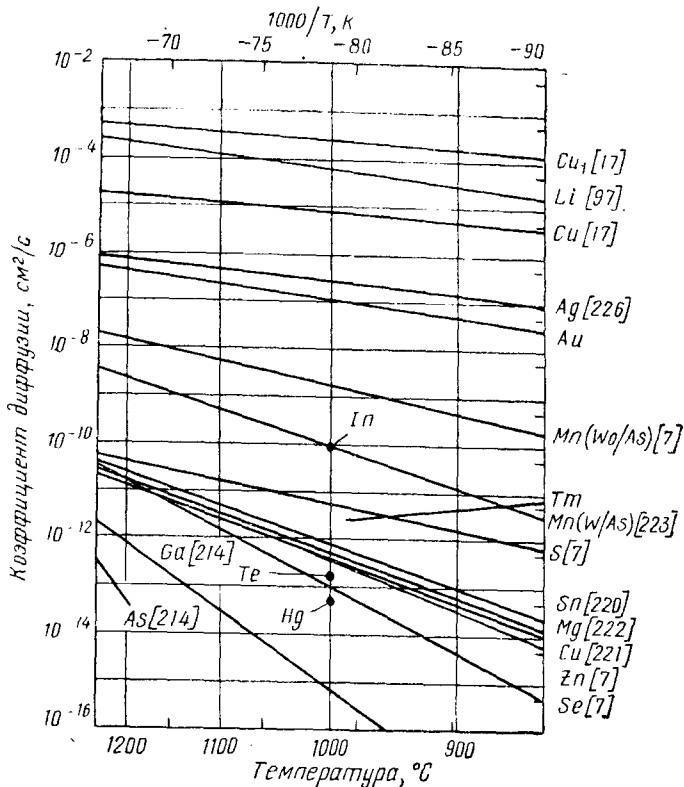


Рис. 123. Зависимость коэффициента диффузии примеси в GaAs от температуры [7]

не всегда правильным учетом влияния испарения образцов с поверхности; различным структурным совершенством исходных образцов; возможным влиянием дефектов, дополнительно генерируемых в кристаллах в процессе диффузии; разным характером источников диффузанта и рядом других факторов. Особенно показательны в этом отношении результаты, полученные авторами [215, 216] при изучении диффузии цинка в GaAs. Они нашли, что для получения воспроизводимых результатов при диффузии — прежде всего по поверхностной концентрации диффузанта, — глубине диффузионного слоя и концентрационному профилю необходим строгий учет особенностей тройной диаграммы состояния Ga—As—Zn и, в частности, знание

Т а б л и ц а 12

ДАННЫЕ ПО ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ  
В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ [7]

При- месь	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , эв	Методы определения	Лите- ратур- ный источ- ник	Примечание
S	$4,0 \cdot 10^3$	4,04	Радиоактивные изо- топы	[217]	Большие потери за счет испарения Источник $Al_2S_3$ с из- мельченным GaAs
	$2,6 \cdot 10^{-5}$	1,86	По глубине $p-n$ - перехода	[218]	
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1,8	То же	[219, 220]	При давлении мышьяка 2 ат Минимальные потери на испарение
	$1,6 \cdot 10^{-5}$	1,63	Измерение сопротив- ления, радиоактив- ные изотопы	[7]	
Se	$3,0 \cdot 10^3$	4,16	Радиоактивные изо- топы	[217]	Образование слоя $Ga_2Se_3$
Sn	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,5	Радиоактивные изо- топы	[221]	Без учета concentra- ционной зависимости Среднее $\bar{D}$
	$3,8 \cdot 10^{-2}$	2,7	То же	[222]	
Zn	$1,5 \cdot 10^4$	2,49	Радиоактивные изо- топы	[214]	Без учета concentra- ционной зависимости Оценка для собствен- ного GaAs при отсут- ствии избытка As
	$2,5 \cdot 10^{-1}$	3,0	То же	[7]	
	$6,0 \cdot 10^{-7}$	0,6	Радиоактивные изо- топы	[7]	Оценка $\bar{D}$ при $p = 3 \times$ $\times 10^{19}$ см <sup>-3</sup> Среднее значение $\bar{D}$
	$3,0 \cdot 10^{-7}$	1,0	Измерение сопротив- ления	[223]	
Cd	$5,0 \cdot 10^{-2}$	2,43	Радиоактивные изо- топы	[214]	Среднее значение $\bar{D}$ , ти- пичное для высокой кон- центрации Среднее значение $\bar{D}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	2,8	Измерение сопротив- ления	[223]	
Mg	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,89	Измерение сопротив- ления	[7]	—
	$2,1 \cdot 10^{-2}$	2,5	То же	[7]	—
	$2,6 \cdot 10^{-2}$	2,7	»	[224]	Использован чистейший Mg
Mn	$6,5 \cdot 10^{-1}$	2,49	Измерение сопротив- ления	[225]	При давлении As $8,5 \times$ $\times 10^{-3}$ ат Среднее значение $\bar{D}$ , без избытка As
	$8,5 \cdot 10^{-3}$	1,7	То же	[7]	



Примесь	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , эв	Методы определения	Литературный источник	Примечание
Cu	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,53	Радиоактивные изотопы	[17]	$\bar{D}$ внедренных атомов
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,53	То же	[7, 17]	$\bar{D}$ оценено для диссоциативного механизма
	$6 \cdot 10^{-2}$	0,98	Измерение частотных характеристик электроакустических преобразователей	[226]	То же
Ag	$3,9 \cdot 10^{-11}$	0,33	Радиоактивные изотопы	[227]	Значения $D_0$ и $Q$ занижены
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,5	То же	[228]	
	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,80	»	[228]	
Au	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	Радиоактивные изотопы	[229]	—
Li	$5,3 \cdot 10^{-1}$	1,0	—	[97]	В условиях образования пар внедренный — замещающий атом

парциальных давлений компонентов в системе. Последние определяются не только исходным составом шихты, но и температурой диффузии, и объемом рабочей ампулы.

Важное значение может иметь и специфика поведения диффундирующей примеси, обусловленная возможным ее присутствием в кристалле одновременно в нескольких состояниях. В определенных формы нахождения примеси существенную роль играют процессы взаимодействия дефектов при диффузии. Особенно велика роль взаимодействия при высоких содержаниях вводимых примесей.

Наиболее подробно исследована в GaAs диффузия цинка, так как цинк является основным диффузантом при получении  $p-n$ -переходов в процессе изготовления многих приборов на основе GaAs.

В ряде исследований [214, 217, 230, 231] показано, что величина  $\bar{D}$  для цинка с изменением его концентрации в кристалле от  $10^{18}$  до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> увеличивается на несколько порядков. При концентрациях около  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> наблюдалось некоторое уменьшение величины  $\bar{D}$ . Попытки объяснить эти результаты параллельной диффузией цинка в неионизованном и ионизованном состоянии с различными коэффициентами диффузии [230, 232] или восходящей диффузией положительно заряженных вакансий из объема кристалла к его поверхности при высоких концентрациях вводимого цинка [233] не дали положительного результата.

В работе [234] рассмотрена модель диссоциативного механизма диффузии цинка в GaAs. Автор предположил, что цинк присутствует в кристалле одновременно в виде  $Zn_i^{2+}$  и  $Zn_{Ga}^-$  и взаимодействие между ними описывается реакцией



закон действия масс для которой может быть записан в виде

$$\frac{(Zn_i^{2+})}{(Zn_{Ga}^-)} = \frac{K_{Zn} p^3}{(V_{Ga}^0)}. \quad (6-59)$$

Так как эффективный коэффициент диффузии для контролируемого междузельными атомами процесса диффузии в первом приближении определяется долей этих атомов и  $Zn_i^{2+} \ll Zn_{Ga}^-$ , то  $\bar{D} \div \frac{p^3}{(V_{Ga}^0)}$ .

Эти доводы справедливы при равновесии дефектов в зоне диффузии, что экспериментально достигается в процессе так называемой изоконцентрационной диффузии цинка в кристалл, уже легированный до определенной концентрации цинком. Именно для процессов изоконцентрационной диффузии наблюдается наиболее резкая зависимость  $\bar{D}$  от концентрации цинка, достаточно хорошо описываемая кубическим законом. При диффузии цинка в нелегированный материал, как показано в работе [7], вследствие отклонения от равновесных условий величина  $\bar{D}$  должна быть пропорциональна первой степени концентрации дырок (или цинка) в кристалле, что также подтверждается экспериментально. Дальнейшее развитие представления о диссоциативном механизме диффузии цинка получили в целом ряде работ (см, например, [7, 28, 235—239]). Особенно показательны результаты [239]. Авторы в экспериментах по изоконцентрационной диффузии обнаружили, что эффективный коэффициент диффузии цинка в арсениде галлия в интервале 600—1000° С практически не зависит от температуры. Эти, на первый взгляд, необычные результаты достаточно хорошо объясняются с позиции диссоциативного механизма. Действительно, как следует из (6-57), величина  $D_i$  уменьшается с уменьшением температуры. Для того чтобы величина  $\bar{D}$  оставалась в этих условиях постоянной, отношение концентраций внедренного и замещающего Zn должно с уменьшением температуры возрастать и компенсировать соответствующее уменьшение  $D_i$  [см. уравнение (6-56)]. Такое возрастание обнаружено экспериментально одним из авторов работы [239].

Непосредственные доказательства наличия положительно заряженного цинка в кристаллах получены при изучении влияния электрического поля на смещение  $p-n$ -перехода, создаваемого в образцах GaAs путем диффузии Zn [240].

Рассмотрим подробнее результаты работы [28]. Авторы предположили, что междузельный цинк является однократно ионизованным донором, а замещающий  $Zn_{Ga}$  полностью ионизован при любых концентрациях. В то же время поведение дырок при слиянии при-

месной зоны с валентной отклоняется от идеального, что выражается в изменении их коэффициента активности. С учетом влияния электрического поля, обусловленного наличием градиента концентрации цинка при его диффузионном введении, получено следующее выражение для эффективного коэффициента диффузии в несобственном полупроводнике ( $p \gg n_i$ ):

$$\bar{D} = \frac{2D_i (Zn_{Ga})^2 \gamma_p^2}{K_{is} P_{As_4}^{1/4}} \left[ 1 + \frac{(Zn_{Ga})}{2\gamma_p} \frac{d\gamma_p}{d(Zn_{Ga})} \right], \quad (6-60)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии межузельных атомов;  
 $K_{is}$  — константа реакции взаимодействия межузельного атома с вакансией галлия;  
 $\gamma_p$  — коэффициент активности дырок.

При низких концентрациях цинка  $\gamma_p = 1$ . При слиянии примесной зоны с валентной  $\gamma_p < 1$ . Исходя из экспериментально полученных значений  $\bar{D}$  авторы рассчитали значения  $\gamma_p$  для разных концентраций Zn. Оказалось, что при  $900^\circ\text{C}$   $\gamma_p$  отклоняется от единицы при концентрациях цинка выше  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и достигает 0,4 при  $p \sim 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , после чего остается практически постоянным. Эти результаты позволяют, по-видимому, объяснить и наблюдающуюся в том числе уменьшение  $\bar{D}$  в области концентраций  $(6 \div 8) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Другими причинами наличия максимума на кривой концентрационной зависимости  $\bar{D}$  могут быть эффекты, связанные с отклонением от равновесия при наличии градиента концентрации Zn в диффузионном слое, а также возможность образования комплексов типа  $[Zn_i^+ Zn_{Ga}^-]$  или соединений цинка с мышьяком.

Как следует из (6-60), увеличение  $P_{As_4}$  должно приводить к уменьшению  $\bar{D}$  вследствие повышения концентрации галлиевых вакансий.

Большинство экспериментальных данных по диффузии Zn в GaAs хорошо согласуется с представлениями о диссоциативном механизме диффузии, подтверждая факт возможного одновременного существования цинка в замещающей и внедренном состояниях.

Следует отметить также результаты исследований, выполненных в [241]. Предполагая, что равновесная концентрация вакансий поддерживается только в близком к поверхности слое кристалла, а в объеме кристалла это равновесие нарушается, автор объясняет особенности распределения цинка по глубине слоя диффузии с позиций диссоциативного механизма.

Так как у внедренного цинка обнаруживаются донорные свойства, то увеличение концентрации цинка в кристалле должно приводить к увеличению концентрации  $Zn_i^+$ , хотя даже в области самых высоких концентраций  $(Zn_i^+) \ll (Zn_{Ga}^-)$ . Ориентировочные оценки показывают, что  $D_i^{Zn} \geq 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $900^\circ\text{C}$  [7].

Возможно, что при малых концентрациях цинка и (или) при высоких давлениях паров мышьяка важную роль играет и диффузия замещающих атомов по узлам с участием присутствующих в кристалле

вакансий или дивакансий [242]. В этом отношении показательны данные работы [243] по изучению влияния на диффузию цинка в GaAs нейтронного облучения. При малых концентрациях цинка и невысоких температурах диффузии (600—650 °C) повышение концентрации вакансий в кристалле приводило к увеличению коэффициента с диффузии, а при больших концентрациях цинка и более высоких температурах — к уменьшению этого коэффициента. Авторы связывают это с тем, что в первом случае атомы цинка мигрируют в основном по вакансиям, а во втором случае решающую роль играет диссоциативный механизм диффузии.

Таким образом, данные по диффузии цинка свидетельствуют о том, что даже эта примесь, считающаяся классическим примером замещающей примеси и простого акцептора в арсениде галлия, в ряде случаев обнаруживает более сложное поведение, обусловленное возможностью одновременного присутствия внедренных атомов.

Результаты исследования диффузии в арсениде галлия ряда других примесей — Cd [233], Sn и Se [222], Mn [7, 225, 244, 245] — свидетельствуют о том, что и в этих случаях в определенных условиях возможно присутствие примеси в кристаллах одновременно в замещающем и внедренном состояниях.

Такого рода «амфотерность» более характерна для таких быстро диффундирующих в арсениде галлия примесей, как Cu [17, 47, 226, 246—248], Ag [227, 228], Au [229] и Li [97]. В данном случае все эффекты, обусловленные проявлением «диссоциативного» механизма диффузии, выражены еще более четко, так как концентрации примеси во внедренном и замещающем состоянии могут быть соизмеримы. В связи с этим, например, коэффициенты диффузии этих примесей в GaAs могут резко изменяться при наличии в кристаллах высоких концентраций сопутствующих донорных или акцепторных примесей.

Не менее важную роль при диффузии могут играть и процессы взаимодействия, связанные с образованием различного рода комплексов. Например, как мы наблюдали при рассмотрении особенностей поведения примесей элементов VI группы, в области высоких концентраций примесей возможно образование в кристаллах различного рода комплексов с участием атомов легирующей примеси и вакансий. Как показано в работе [249] на примере селена и в работе [250] на примере серы, образование такого рода комплексов может существенно влиять на диффузию этих примесей в арсениде галлия, приводя к ее ускорению.

На поведении при диффузии в арсениде галлия кремния и германия может существенно сказаться их амфотерная природа, связанная с возможностью замещения узлов в галлиевой и мышьяковой подрешетках. В данном случае изменение давления паров мышьяка в процессе диффузии, а также концентрации самой диффундирующей примеси может приводить к существенному перераспределению атомов примеси между различными подрешетками (см. выше).

Результаты работ [251, 252] свидетельствуют о том, что давление паров мышьяка и изменение концентрации вводимой примеси могут существенно влиять на величину эффективного коэффициента диф-

фузии германия и кремния. По мнению авторов, это может быть в значительной мере обусловлено амфотерной природой этих примесей. Однако надежные данные по диффузии этих примесей в арсениде галлия в литературе пока отсутствуют.

До сих пор мы не учитывали возможного влияния на диффузию примесей дислокаций, присутствующих в кристалле. Между тем, исходя из общих представлений [29], оно может быть существенным.

Как показано в работах [253—255], введение в монокристаллы арсенида галлия значительных концентраций цинка может сопровождаться резким увеличением плотности дислокаций не только в слое с продиффундировавшей примесью, но и в прилегающем объеме образца. Эти дислокации, как и уже присутствующие в исходном кристалле, значительно влияют на диффузию цинка [35, 255].

В работе [255] установлено, что при диффузии Zn в GaAs в условиях низкого давления паров мышьяка плотность дислокаций в кристаллах возрастает пропорционально примерно квадрату концентрации вводимой примеси и достигает значений  $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  в области высоких концентраций. Эти дислокации существенно ускоряют диффузию: эффективный коэффициент диффузии примеси в таких кристаллах может увеличиваться более чем на два порядка по сравнению со значениями этого коэффициента в малодислокационных образцах ( $N_D \approx 10^3 \text{ см}^{-2}$ ). При повышенных давлениях паров мышьяка в процессе диффузии дополнительные дислокации в узком поверхностном слое кристалла не генерируются, при этом не наблюдается и ускорение диффузии в нем цинка. Отсюда следует, что наблюдающаяся экспериментально концентрационная зависимость эффективного коэффициента диффузии Zn, как и зависимость  $\bar{D}$  от давления паров мышьяка, может быть в значительной мере обусловлена особенностями дислокационной структуры монокристалла.

В работе [35] при исследовании диффузии цинка в монокристаллы, содержащие 60-градусные дислокации, введенные путем предварительной пластической деформации, также обнаружено существенное ускорение диффузии при возрастании плотности дислокаций до значений более  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . При плотностях дислокаций  $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$  обнаружено различное влияние  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций:  $\alpha$ -дислокации ускоряли диффузию, а  $\beta$ -дислокации замедляли ее; авторы связывают это с различием в характере взаимодействия дислокаций с диффундирующим цинком. Ускоряющее влияние дислокаций на диффузию меди в GaAs обнаружено в работе [256].

Все эти данные убедительно свидетельствуют о том, что при изучении процессов диффузии необходимо учитывать и влияние взаимодействия вводимых примесей с дислокациями. Это взаимодействие может существенно осложняться, так как при диффузии возможна не только дополнительная генерация дислокаций, но и их переползание, сопровождающееся генерацией (или поглощением) вакансий и межузельных атомов.

Образование большого количества структурных дефектов при диффузии цинка в GaAs может быть одной из основных причин образования выделений, обнаруживаемых в слоях после диффузии

уже при таких сравнительно невысоких концентрациях, при которых в выращенных кристаллах они отсутствуют [257].

Несомненно, что различного рода взаимодействия с участием диффундирующей примеси, так или иначе связанные с изменением ее состояния в кристалле, должны влиять не только на коэффициент диффузии, но и приводить к существенному изменению энергии активации процесса. Именно по величине энергии активации и характеру ее изменения в различных условиях проведения эксперимента можно в ряде случаев делать выводы о механизме диффузии и форме нахождения примеси в кристалле. В связи с этим исследование процессов диффузии можно рассматривать как дополнительный метод изучения особенностей поведения примесей в полупроводниках при их взаимодействии с другими дефектами.

#### Список литературы

1. Хилсум К., Роуз Инс А. Полупроводники типа  $A^{III}B^V$ . Пер. с англ. М., ИЛ, 1963. 323 с. с ил.
2. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 477 с с ил.
3. Пелевин О. В., Мильвидский М. Г. Особенности поведения примесей в полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^V$  на примере арсенида галлия. М., ЦНИИТЭИ МЦМ СССР, 1965. 56 с с ил.
4. Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М., «Наука», 1967. 369 с. с ил.
5. Фицстуль В. И. Сильно легированные полупроводники. М., «Наука», 1967. 415 с. с ил.
6. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., «Наука», 1972. 384 с. с ил.
7. Kenda'll Don. L. Semiconductors and Semimetals, N. Y.—L., Academic Press, 1968, v. 4, p. 163.
8. Wagner C., Schottky W. — «Z. Physik Chem.», 1931, Bd 11, S. 163.
9. Wagner C. — «Z. Physik Chem.», 1933, Bd 22, S. 181; — «Z. Electrochem.», 1933, Bd 39, S. 543.
10. Schottky W. — «Z. Physik. Chem.», 1935, Bd 29, S. 335.
11. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J. — «Bell. Syst. Techn. J.», 1956, v. 35, p. 535.
12. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. Пер. с англ. М., ИЛ, 1956, 253 с. с ил.
13. Фуллер С. С. — В кн.: Полупроводники. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962, с. 177—201 с ил.
14. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. Пер. с англ. М., «Мир», 1966. 288 с. с ил.
15. Свеллин Р. А. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968. 314 с. с ил.
16. Крэггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. Пер. с англ. М., «Мир», 1969. 654 с. с ил.
17. Hall R. H., Racette J. H. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 2, p. 379.
18. Blanc J., Bube R. H., Weisberg L. R. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1964, v. 25, № 2, p. 225.
19. Swalin R. — «J. Appl. Phys.», 1958, v. 29, № 4, p. 670.
20. Reiss H. — «J. Chem. Phys.», 1953, v. 21, p. 1209.
21. Reiss H., Fuller C. S. — «J. Metals», 1956, v. 8, p. 276.
22. Summers C. J., Dingle R., Hill D. E. — «Phys. Rev.», 1970, B, v. 1, № 4, p. 1603.
23. Longini R. L., Greene R. F. — «Phys. Rev.», 1956, v. 102, № 4, p. 992.
24. Shockley W., Moll J. L. — «Phys. Rev.», 1960, v. 119, № 5, p. 1480.
25. Rose F. W. G. — «Proc. Phys. Soc.», 1958, v. 71, p. 699.

26. Rosenberg A. J. — «J. Chem. Phys.», 1960, v. 33, p. 665.
27. Panish M. B., Casey H. C. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1967, v. 28, № 9, p. 1673.
28. Casey H. C., Panish M. B., Chang L. L. — «Phys. Rev.», 1967, v. 153, № 3, p. 660.
29. Ван-Бьюрен Х. Г. Дефекты в кристаллах. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962. 583 с. ил.
30. Bullough R., Newman R. C. — «Progress in Semiconductors», 1963, v. 7, p. 99.
31. Chynoweth A. G., Pearson G. L. — «J. Appl. Phys.», 1958, v. 29, № 7, p. 1103.
32. Милевский Л. С. Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках. Ч. 1. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1969, с. 253—269 с ил.
33. Gatos H. C., Finn M. C., Lavine M. C. — «J. Appl. Phys.», 1961, v. 33, № 3, p. 1173.
34. Abrahams M. S., Buicchi C. J. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 5, p. 1973.
35. Освенский В. Б., Прошко Г. П., Мильвидский М. Г. — ФТП, 1967, т. I, вып. 6, с. 911—917 с ил.
36. Swalin R. A., Kinetics of high temperature processes, ed. Kingery W. D., N. Y., John Wiley Sons Inc., 1960, p. 103.
37. Seeger A., Chik K. P. — «Phys. Stat. Sol.», 1968, v. 28, № 2, p. 455.
38. Ioshida M. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 3, p. 1211.
39. Гринштейн П. М., Фистуль В. И. Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках. Ч. 2. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1970, с. 136—143 с ил.
40. Рытова Н. С., Фистуль В. И., Гринштейн П. М. — ФТП, 1971, т. V, вып. 10, с. 1961—1965 с ил.
41. Lifshitz J. M., Slyzov V. V. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1961, v. 19, № 1/2, p. 35.
42. Ekstrom L., Dismukes J. P. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1966, v. 27, № 5, p. 857.
43. Хачатурян А. Г. — ФТТ, 1971, т. XIII, вып. 9, с. 2417—2422, с ил.
44. Weisberg L. R. — «J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, № 5, p. 1817.
45. Фистуль В. И., Гринштейн П. М., Рытова Н. С. — ФТП, 1970, т. IV, вып. 1, с. 84—89 с ил.
46. Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. и др. — ФТП, 1970, т. IV, вып. 2, с. 294—298 с ил.
47. Fuller C. S., Whelan J. M. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1958, v. 6, № 1, p. 173.
48. Fuller C. S., Wolfstirn K. B., Allison H. W. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1964, v. 25, № 12, p. 1329.
49. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1966, v. 27, № 11—12, p. 1889.
50. Morgan T. N., Pilkuhn M., Rupprecht M. — «Phys. Rev.», 1965, v. 138, № 5A, p. 1551.
51. Blanc J., Weisberg L. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1964, v. 25, № 2, p. 221.
52. Furukawa J. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1965, v. 26, № 12, p. 1869.
53. Furukawa J., Thurmond C. D. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1965, v. 26, № 9, p. 1535.
54. Whelan J. M., Fuller C. S. — «J. Appl. Phys.», 1960, v. 31, № 8, p. 1507.
55. Shirafuji J. — «J. Phys. Soc. Jap.», 1964, v. 19, p. 2342.
56. Fuller C. S., Wolfstirn K. B., Allison H. W. — «Appl. Phys. Lett.», 1964, v. 4, № 1, p. 3.
57. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Югова Т. Г. — ФТТ, 1969, т. XI, вып. 11, с. 3276—3281 с ил.
58. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «Solid State Commun.», 1964, v. 2, № 3, p. 87; 1964, v. 2, № 9, p. 277.
59. Larrabee G. B., Osborn J. F. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 6, p. 564.

60. Fuller C. S., Wolfstirn K. B., Allison H. W. — «Appl. Phys. Lett.», 1964, v. 4, № 3, p. 48; — «J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 11, p. 4339.
61. Sze S. M., Ikim J. C. — «Solid State Electron.», 1968, v. 11, № 6, p. 599.
62. Blanc J., Bube R. H., Rosi F. D. Proc. of the Intern. Conferens on Physics of Semicond., Prague, Czechoslovak Academy of Science, 1960, p. 936.
63. Nakashima Hisao. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 12, p. 1737—1738.
64. Fuller C. S., Allison H. W. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 4, p. 1227.
65. Allison H. W., Fuller C. S. — «J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, № 8, p. 2519.
66. Fuller C. S., Wolfstirn K. B., Allison H. W. — «J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 7, p. 2873.
67. Williams E. W., Blacknall D. M. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1967, v. 239, p. 387.
68. Джафаров Т. Д. — ФТТ, 1970, т. XII, вып. 10, с. 2801—2807 с ил.
69. Blanc J., Bube R. H., Weisberg L. R. — «Bull. Amer. Phys. Soc.», 1962, v. 7, № 1, p. 89; — «Phys. Rev. Lett.», 1962, v. 9, p. 252; — «J. Phys. Chem. Sol.», 1964, v. 25, p. 225.
70. Queisser H. J., Fuller C. S. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 13, p. 4895.
71. Hwang C. J. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 9, p. 4307, p. 4313.
72. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Морозов Е. П. — ФТТ, 1966, т. VIII, вып. 11, с. 3236—3240 с ил.
73. Burns J., Nathan M. I. — «Proc. IEEE», 1964, v. 52, p. 770.
74. Larsen T. L. — «Appl. Phys. Lett.», 1963, v. 3, № 7, p. 113.
75. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Ермакова А. И. — ФТП, 1967, т. I, вып. 9, с. 1375—1378 с ил.
76. Воробкало О. Н., Глинчук К. Д., Прохорович А. В. — «Укр. физ. журнал», 1968, т. XIII, вып. 11, с. 1810—1816 с ил.
77. Aukerman L. W. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 4, p. 1788.
78. Мартыненко Г. П., Наумов В. В. — «Издв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1968, т. IV, вып. 2, с. 295—296 с ил.
79. Rosi F. D., Meuerhofer D., Jensen R. V. — «J. Appl. Phys.», 1960, v. 31, № 6, p. 1105.
80. Гросс Е. Ф., Сафаров В. И. — ФТП, 1967, т. I, вып. 2, с. 297—302 с ил.
81. Гросс Е. Ф., Сафаров В. И., Седов В. Е. и др. — ФТТ, 1969, т. 11, вып. 2, с. 348—354 с ил.
82. Сафаров В. И., Седов В. Е., Югова Т. Г. — ФТП, 1970, т. IV, вып. 1, с. 150—156 с ил.
83. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Сафаров В. И. и др. — ФТТ, 1971, т. XIII, вып. 5, с. 1367—1372 с ил.
84. Fuller C. S., Allison H. W., Wolfstirn K. B. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1964, v. 25, № 12, p. 1329.
85. Allred W. P., Cumming G., Kung J. et al. — «Proc. Intern. Symp. on GaAs, L. Adlard and Son Ltd.», 1969, p. 66—72.
86. Huffman A. J., Taylor J. — «Bull. Amer. Phys. Soc.», 1959, v. 4, № 1, p. 2.
87. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Югова Т. Г. — ФТТ, 1965, т. VII, вып. 11, с. 3454—3458 с ил.
88. Shirafuji J. — «J. Phys. Soc. Jap.», 1965, v. 20, p. 1527.
89. Вахтер R. D., Reid F. J. — «J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, № 8, p. 187C.
90. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Югова Т. Г. — ФТТ, 1968, т. X, вып. 9, с. 2724—2730 с ил.
91. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Югова Т. Г. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по физико-химическим основам легирования кристаллов полупроводниковых материалов. М., Изд-во АН СССР, 1970, с. 88—89.
92. Моргулис Л. М., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. — ФТТ, 1972, т. XIV, вып. 9, с. 2804—2807 с ил.
93. Бублик В. В., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Югова Т. Г. — «Кристаллография», 1972, т. XVII, вып. 5, с. 1072—1074 с ил.



94. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Югова Т. Г. — *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы*, 1972, т. VIII, вып. 8, с. 1368—1372 с ил.
95. Borisova L. A. (Борисова Л. А.). — *J. Solid State Chem.*, 1971, v. 3, p. 420.
96. Освенский В. Б., Югова Т. Г. Особенности поведения меди в арсениде галлия. М., ЦНИИТЭИ МИМ СССР, 1970. 56 с. с ил.
97. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — *J. Appl. Phys.*, 1962, v. 33, № 2, p. 745; № 8, p. 2507.
98. Light T. B., Wolfstirn K. B. — *J. Appl. Phys.*, 1964, v. 35, № 5, p. 1649.
99. Hayes W. — *Phys. Rev.*, 1965, v. 138, № 4A, p. 1227.
100. Lorimor O. G., Spitzer W. G. — *J. Appl. Phys.*, 1966, v. 37, № 10, p. 3687; 1967, v. 38, № 6, p. 2713.
101. Spitzer W. G., Allred W. — *J. Appl. Phys.*, 1968, v. 39, № 11, p. 4999.
102. Lorimor O. G., Spitzer W. G. — *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, № 7, p. 3008.
103. Levy M., Spitzer W. G. — *J. Appl. Phys.*, 1968, v. 39, № 3, p. 1914.
104. Brebrick R. F. — *J. Appl. Phys.*, 1962, v. 33, № 1, p. 422.
105. Рытова Н. С., Фистуль В. И. — *ФТП*, 1970, т. IV, вып. 6, с. 1109—1114 с ил.
106. Weisberg L. R., Rosi F. D., Herkart P. G. *Properties of Elemental and Compound Semicond.*, N Y. — L., Interscience Publ. Inc., 1960, p. 25—37.
107. Edmond J. T. — *Proc. Phys., Soc.*, 1959, v. 73, p. 622.
108. Weiner M. E., Jordan A. S. — *J. Appl. Phys.*, 1972, v. 43, № 4, p. 1767.
109. Rhoderick E. H. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1959, v. 8, № 1, p. 498.
110. Whelan J. M., Struthers J. D., Ditzenberger J. H. *Proc. Intern. Conference on Semicond. Prague, Czechoslovak Academy of Science*, 1960, p. 943; — *Bull. American Phys. Soc.*, 1960, v. 5, № 3, p. 152.
111. Quesser H. J. — *J. Appl. Phys.*, 1966, v. 37, № 7, p. 2909.
112. Rado W. G., Johnson W. J., Growley R. L. — *J. Appl. Phys.*, 1972, v. 43, № 6, p. 2763.
113. Lorimor O. G., Spitzer W. G. — *J. Appl. Phys.*, 1966, v. 37, № 10, p. 3687.
114. Spitzer W. G., Allred W. — *Appl. Phys. Letters*, 1968, v. 12, № 1, p. 5.
115. Spitzer W. G., Allred W., Lorimor O. G. — *J. Appl. Phys.*, 1969, v. 40, № 8, p. 3398.
116. Spitzer W. G., Panish M. B. — *J. Appl. Phys.*, 1969, v. 40, № 10, p. 4200.
117. Williams E. M. — *Phys. Rev.*, 1968, v. 165, № 3, p. 922.
118. Hwang C. J. — *J. Appl. Phys.*, 1968, v. 39, № 11, p. 5347; 1969, v. 40, № 11, p. 4591.
119. Мильвидский М. Г., Прошко Г. П., Шершакова И. Н. — «Физико-химические методы исследования полупроводников». М., «Металлургия», 1973 (Научные труды Гиредмета. Т. XLVI), с. 56—62 с ил; Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Шершакова И. Н. — «Кристаллография», 1971, т. XVI, вып. 3, с. 622—627 с ил.
120. Kung J., Lienug P., Spitzer W. G. — *Bull. Amer. Phys. Soc.* 1971, v. 11, № 8, p. 839.
121. Kressel H. — *J. Appl. Phys.*, 1969, v. 40, № 9, p. 3587.
122. Rupprecht H. — *Appl. Phys. Letters*, 1966, v. 9, № 5, p. 221.
123. Иванютин Л. А., Дьячкова Н. Н. — *ФТП*, 1971, т. V, вып. 6, с. 1158—1163 с ил.
124. Rupprecht H., Woodall J. M., Konnerth K., Pettet D. C. — *Appl. Phys. Letters*, 1966, v. 9, № 1, p. 6.
125. Rosztocky F. E. — *J. Electrochem. Soc.*, 1968, v. 115, № 8, p. 244C; *Electron. Div. Abstr. of the Electrochem. Soc.*, 1968, v. 17, p. 516.
126. Panish M. B., Sumski S. — *J. Appl. Phys.*, 1970, v. 41, № 7, p. 3195.

127. Kressel H., Von Philipsborn H. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 5, p. 2244.
128. Kressel H., Dunse J. U., Nelson H., Hawrylo F. Z. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 4, p. 2006; 1969, v. 40, № 7, p. 3069.
129. Kressel H., Nelson H. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 9, p. 3720.
130. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Морозов Е. П. и др. — ФТТ, 1968, т. 10, вып. 9, с. 2861—2866 с ил.
131. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Морозов Е. П. и др. — ФТП, 1969, т. 3, вып. 4, с. 554—560 с ил.
132. Williams E. W., Beib H. B. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1969, v. 30, № 5, p. 1289.
133. Mariizumi T., Takahashi K. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1969, v. 8, № 3, p. 348.
134. Rossi J. A., Holonyak N., Darkus P. D. (Jr.) et al. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 8, p. 3289.
135. Redfield D., Wittke J. P., Pankove J. I. — «Phys. Rev.», 1970, В, v. 2, № 6, p. 1830; Petrescu-Прахова J., Winogradoff N. N. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1971, v. 32, № 8, p. 1873.
136. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. — ФТП, 1970, т. 4, вып. 2, с. 305—309 с ил.
137. Jenny D. A., Braunstein R. — «J. Appl. Phys.», 1958, v. 29, № 3, p. 596.
138. Vieland L. J., Seidal T. — «J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, № 8, p. 2414.
139. Kressel H. — «J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 11, p. 4383.
140. Селиванова В. А., Павлова Г. С., Боброва Л. И. — В кн.: Арсенид галлия. Вып. 2. Томск, изд. ТГУ, 1969, с. 30—33 с ил.
141. Williams E. W., White A. M. — «Solid State Commun.», 1971, v. 9, № 4, p. 279.
142. Solomon R., Newman R., Kyle N. R. — «J. Electrochem. Soc.», 1961, v. 108, № 7, p. 716.
143. Constantinescu C., Petrescu-Прахова J. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1967, v. 28, № 12, p. 2397.
144. Бородулин В. И., Петров А. И., Швейкин В. И. — В кн.: Арсенид галлия. Вып. 2. Томск, изд. ТГУ, 1969, с. 82—86 с ил.; Кулиш У. М., Лаврищев Т. Т., Вяткин А. П. Там же, с. 87—91 с ил.
145. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Морозов Е. П. и др. — ФТП, 1969, т. III, вып. 5, с. 706—710 с ил.
146. Rosztoczy F. E., Ermanis F., Hayashi I. et al. — «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 1, p. 264.
147. Rosztoczy F. E., Wolfstirn K. B. — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 1, p. 426.
148. Andrews A. M., Holonyak N. (Jr.) — «Solid State Electron.», 1972, v. 16, № 6, p. 601.
149. Kressel H., Hawrylo F. Z., Le Fur P. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 9, p. 4059.
150. Williams E. W., Blacknall D. M. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1967, v. 239, p. 387.
151. Schairer W., Graman W. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1969, v. 30, № 9, p. 2225.
152. Hockings E. F., Kudman T., Seidel T. E. et al. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 7, p. 2879.
153. Aoki H. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 3, p. 1248.
154. Foster L. M., Woods J. F. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 7, p. 1175.
155. Kressel H., Nelson H., Hawrylo F. Z. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 12, p. 5647.
156. Kinoshita J., Stein W. W., Day G. F. et al. Proc. Intern. Symp. on GaAs L., Adlard and Son Ltd., 1969, p. 22—27.
157. Kang C. S., Green P. E., Proc. Intern. Symp. on GaAs. L., Adlard and Son Ltd., 1969, p. 18—27.
158. Schairer W., Grobe E. — «Solid State Commun.», 1970, v. 8, № 23, p. 2017.

159. Harris J. C., Suyder W. L. — «Solid State Electron.», 1969, v. 12, № 5, p. 337.
160. Woolley J. C., Gillett C. M., Evans J. A. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1960, v. 16, № 1/2, p. 138.
161. Наследов Д. Н., Фелтиньш И. А. — ФТТ, 1959, т. I, вып. 4, с. 565—567; 1960, т. II, вып. 5, с. 823—825 с ил.
162. Vieland L. J., Kudman I. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1963, v. 24, № 3, p. 437.
163. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, № 8, p. 2287.
164. Fane R. W., Goss A. J. — «Solid State Electron.», 1963, v. 6, № 5, p. 383.
165. Мильвидский М. Г., Пелевин О. В. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1965, т. I, вып. 9, с. 1454—1459, с ил.; 1967, т. III, вып. 7, с. 1159—1165 с ил.
166. Фистуль В. И., Омеляновский Э. М., Пелевин О. В. и др. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1966, т. II, вып. 4, с. 657—658 с ил.
167. Black J., Lublin P. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 8, p. 2462.
168. Young A. B., Pearson G. L. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1970, v. 31, № 3, p. 517.
169. Williams E. W. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, № 8, p. 876.
170. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Рашевская Е. П. — ФТТ, 1965, г. VII, вып. 11, с. 3448—3450 с ил.
171. Рашевская Е. П., Фистуль В. И. — ФТТ, 1967, т. IX, вып. 12, с. 3618—3622 с ил.
172. Hwang C. J. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 9, p. 3731; 1971, v. 42, № 11, p. 4408.
173. Cusano D. A. — «Solid State Commun.», 1964, v. 2, № 11, p. 353.
174. Hwang C. J. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 4, p. 1983; 1969, v. 40, № 11, p. 4584.
175. Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Освенский Д. Б. и др. — ФТП, 1971, т. V, вып. 8, с. 1381; Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Прошко Г. П. и др. — ФТП, 1972, т. VI, вып. 2, с. 224—228 с ил.
176. Освенский В. Б., Холодный Л. П., Мильвидский М. Г. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1972, т. VIII, вып. 5, с. 802—807 с ил.; — ФТТ, 1971, т. XIII, вып. 7, с. 2135—2138 с ил.
177. Андрианов Д. Г., Савельев А. С., Фистуль В. И. — ФТП, 1970, т. IV, вып. 11, с. 2222—2224 с ил.; — ФТП, 1972, т. VI, вып. 5, с. 853—857 с ил.
178. Fabre E., Schiller C. — «Solid State Commun.», 1972, v. 10, № 1, p. 81.
179. Abrahams M., Buicchi C., Tietjen J. — «J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 2, p. 760.
180. Meieran E. S. — «J. Appl. Phys.», 1965, v. 37, № 8, p. 2544.
181. Laister D., Jenkins G. M. — «J. Mat. Sci.», 1968, v. 3, p. 584; — «Phil. Mag.», 1971, v. 23, № 191, p. 1077.
182. Jungbluth E. D. — «Metallurgical Transactions», 1970, v. 1, p. 575.
183. Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках. Ч. 2. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1970, с. 121—132 с. ил. Авт.: С. П. Гришина, Л. М. Моргулис, М. Г. Мильвидский и др.
184. Моргулис Л. М., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. II, М., АН СССР, 1971, с. 99—100.
185. Беляцкая Н. С., Гришина С. П., Мильвидский М. Г. и др. — «Кристаллография», 1972, т. XVII, вып. 1, с. 158—165 с ил.
186. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Новиков А. Г. и др. — «Кристаллография», 1973, т. XVIII, вып. 4, с. с ил.
187. Мильвидский М. Г., Моргулис Л. М., Освенский В. Б. — ФТТ, (в печати).
188. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Фистуль В. И. и др. — ФТП, 1967, т. I, вып. 7, с. 969—974 с ил.

189. Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. и др. — ФТП, 1970, т. IV, вып. 2, с. 294—298 с ил.
190. Kung J., Lienug P., Spitzer W. G. — «Bull. Amer. Phys. Soc.», 1971, v. 11, № 8, p. 839.
191. Mitchell L. V., Mayer I. W. — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 11, p. 3982.
192. Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. и др. — ФТП 1971, т. V, вып. 8, с. 1674.
193. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Морозов Е. П. и др. — ФТП, 1967, т. I, вып. 11, с. 1702—1706 с ил.
194. Марончук Ю. Е., Шерстякова В. Н., Шерстяков А. П. Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках. Ч. 2. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1970, с. 186—193 с ил.
195. Tuck B. — «Phys. Stat. Sol.», 1969, v. 29, № 2, p. 793.
196. Morgulis L. M., Grishina S. P., Milvidskii M. G. et al. VII Intern. Congress on Electron Microscopy, Grenoble, 1970, v. 2, p. 303, (под ред. D. Favard).
197. Logan R. M. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1971, v. 32, № 8, p. 1755.
198. Logan R. M., Hurd D. T. J. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1971, v. 32, p. 1739.
199. Освенский В. Б., Прошко Г. П., Грекова С. Н. — ФТТ, 1971, т. XIII, вып. 6, с. 1685—1690 с ил.
200. Nishizawa Jun-ichi, Takusagawa M. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1968, v. 7, № 3, p. 305.
201. Блашку А. И., Болтакс Б. И., Джафаров Т. Д. и др. — ФТП, 1971, т. V, вып. 4, с. 755—759 с ил.
202. Hwang C. J., Dument J. C. Proceedings of the Intern. Symp. on GaAs, L., Adlard and Son Ltd., 1969, p. 83—90.
203. Kressel H., Byer N. E., Lockwood H. et. al. — «Metallurgical Transactions», 1970, v. 1, p. 635.
204. Сажин Н. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. и др. — ФТТ, 1966, т. VIII, вып. 5, с. 1539—1544 с ил.
205. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Столяров О. Г. — «Кристаллография», 1968, т. XIII, вып. 5, с. 831—835 с ил.; — ФТТ, 1968, т. X, вып. 11, с. 3208—3212 с ил.
206. Освенский В. Б., Холодный Л. П., Мильвидский М. Г. — ДАН СССР, 1969, т. 184, вып. 5, с. 1084—1087 с ил.
207. Ерофеев В. Н., Никитенко В. И. — ФТТ, 1971, т. XIII, вып. 1, с. 7—12 с ил.
208. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Столяров О. Г. — «Кристаллография», 1967, т. XII, вып. 6, с. 1030—1038 с ил.
209. Рыбин В. В., Орлов А. Н. — ФТТ, 1969, т. XI, вып. 12, с. 3605—3607 с ил.
210. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. — В кн.: Современные проблемы кристаллографии (в печати).
211. Frank F. C., Turnbull D. — «Phys. Rev.», 1956, v. 104, № 3, p. 617.
212. Рейс Х., Фуллер С. С. — В кн.: Полупроводники. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962, с. 202—241 с ил.
213. Хобстетер Д. Н. — В кн.: Полупроводники. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962, с. 438—465 с ил.
214. Goldstein V. — В кн.: «Compound Semiconductors» (Под ред. R. K. Willardson, H. L. Goering), N. Y. Reinhold, 1963, v. 1, p. 345.
215. Shih K. K., Allen J. W., Pearson G. L. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1968, v. 29, № 2, p. 379.
216. Casey H. C. (Jr.) and Panish M. B. — «Trans. Metallurgical Soc.», AIME» 1968, v. 242, p. 406.
217. Goldstein B. — «Phys. Rev.», 1961, v. 121, № 5, p. 1305.
218. Frieser R. G. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, № 7, p. 697.
219. Vieland L. J. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1961, v. 21 № 3/4, p. 318.
220. Weisberg L. R. — «Trans. Met. Soc. AIME», 1964, v. 230, p. 291.
221. Goldstein B., Keller H. — «J. Appl. Phys.», 1961, v. 32, № 6, p. 1180.
222. Fane R. W., Goss A. J. — «Solid-State Electron.», 1963, v. 6, № 5, p. 383.

223. Коган Л. М., Мескин С. С., Гойхман А. И. — ФТТ, 1964, т. VI, вып. 4, с. 1145—1149 с ил.
224. Moore R. G., Belask J. M., Strack H. — «Bull. Amer. Phys. Soc.», 1965, v. 10, № 6, p. 731.
225. Seltzer M. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1965, v. 26, № 2, p. 243.
226. Васильев В. С., Каневский И. Н., Освенский В. Б. — ФТП, 1968, т. II, вып. 12, с. 1795—1800 с ил.
227. Rубка V., Yoseli N., Aoki M. — «J. Phys. Soc. Jap.», 1962, v. 17, p. 1812.
228. Болтакс Б. И., Шишняну Ф. С. — ФТТ, 1963, т. V, вып. 8, с. 2310—2314 с ил.
229. Соколов В. И., Шишняну Ф. С. — ФТТ, 1964, т. VI, вып. 1, с. 328—330 с ил.
230. Allen J. W., Cunnell F. A. — «Nature», 1958, v. 182, p. 1158.
231. Cunnell F. A., Gooch C. H. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1960, v. 15, № 1/2, p. 127.
232. Allen J. W. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1960, v. 15, № 1/2, p. 134.
233. Kendall D. L. — «Appl. Phys. Letters», 1964, v. 4, № 4, p. 67.
234. Longini R. L. — «Solid State Electron.», 1962, v. 5, № 3, p. 127.
235. Weisberg L. R., Blanc J. — «Phys. Rev.», 1963, v. 131, № 4, p. 1548.
236. Weiser K. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, № 11, p. 3387.
237. Rupprecht H., Le May C. Z. — «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 6, p. 1970.
238. Малыш Г. К. — ФТТ, 1968, т. X, вып. 1, с. 310—315 с ил.
239. Ting C., Pearson G. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 9, p. 1454; — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 6, p. 2247.
240. Болтакс Б. И., Джафаров Т. Д., Соколов В. И. и др. — ФТТ, 1964, т. VI, вып. 5, с. 1511—1517 с ил.
241. Tuck B. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1969, v. 30, № 2, p. 253; — «Phys. Stat. Sol.», 1971, v. № 2, p. K157.
242. Fujimoto M. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1967, v. 6, № 7, p. 848.
243. Савин Э. П., Болтакс Б. И. — ФТП, 1971, т. V, вып. 7, с. 1331—1335 с ил.
244. Peart R. T., Weiser K., Woodal J. et al. — «Appl. Phys. Letters», 1966, v. 9, № 4, p. 200.
245. Weiser K., Drougard M., Fern R. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1967, v. 28, № 1, p. 171.
246. Larrabee G. B., Osborne J. F. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 6, p. 564.
247. Boltaks B. I., Dzhaфарov T. D. — «Phys. Stat. Sol.», 1967, v. 20, № 2, p. 705.
248. Болтакс Б. И., Шишняну Ф. С. — ФТТ, 1965, т. VII, вып. 4, с. 1021—1025 с ил.
249. Fuller C. S., Wolfstirn K. B. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, № 8, p. 2287.
250. Young A. B., Pearson G. L. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1970, v. 31, № 3, p. 517.
251. Antell G. R. — «Solid State Electron.», 1965, v. 8, № 12, p. 943.
252. Лаврищев Т. Т., Хлудков С. С. — «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1971, т. VII, вып. 2, с. 310—311 с ил.; вып. 11, с. 2079—2080 с ил.
253. Schwittke G. H., Rupprecht H. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 1, p. 167.
254. Black J. F., Jungbluth E. D. — «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 2, p. 181, 188.
255. Maruyama Mitsuhiro. — «Jap. J. Appl. Phys.», 1968, v. 7, № 5, p. 476.
256. Mettler K. — «Solid State Electron.», 1969, v. 12, № 7, p. 519.
257. Ting C. H., Pearson G. L. — «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, № 1, p. 96.

Предисловие	3
Введение	7
<b>Глава 1. Диаграмма состояния системы галлий—мышьяк</b>	<b>9</b>
1. Геометрическая термодинамика двойной системы, содержащей соединение	9
2. Термодинамика гетерофазных равновесий в двойной системе, содержащей конгруэнтно плавящееся соединение	12
3. Экспериментальные исследования $P-T-X$ диаграммы состояния системы Ga—As	20
4. Экспериментальные исследования области гомогенности твердого GaAs	28
5. Термодинамическая оценка области гомогенности GaAs	34
Список литературы	38
<b>Глава 2. Диаграммы состояния тройных систем, содержащих соединения</b>	<b>40</b>
1. Некоторые особенности тройных систем, содержащих соединения	40
2. Некоторые элементы диаграмм состояния тройных систем	47
3. Термодинамика гетерофазных равновесий в тройных системах	53
Гетерогенное равновесие в тройной системе с непрерывным рядом твердых растворов	54
Поверхность ликвидуса в области первичной кристаллизации соединения в тройной системе с разрывом растворимости в твердой фазе	57
Общее уравнение поверхности ликвидуса тройной системы	59
Поверхность солидуса в области первичной кристаллизации соединения $AB$	65
Равновесие между жидкой и газовой фазами	67
Список литературы	68
<b>Глава 3. Диаграммы состояния систем галлий—мышьяк—примесь</b>	<b>70</b>
1. Диаграммы состояния систем Ga—As — элемент I группы	70
Система Ga—As—Cu	70
Система Ga—As—Ag	75
Система Ga—As—Au	77
Система Ga—As—Li	79
2. Диаграммы состояния систем Ga—As — элемент II группы	80
Система Ga—As—Zn	80
3. Диаграммы состояния систем Ga—As — элемент III группы	90
Система Ga—As—Al	90
Система Ga—As—In	94
4. Диаграммы состояния систем Ga—As — элемент IV группы	97
Система Ga—As—Si	97
Система Ga—As—Ge	100
Система Ga—As—Sn	105
Система Ga—As—Pb	109
5. Диаграммы состояния систем Ga—As — элемент V группы	109
Система Ga—As—P	109
Система Ga—As—Sb	113
6. Диаграммы состояния систем Ga—As — элемент VI группы	115
Система Ga—As—Te	115
Система Ga—As—Se	120
Система Ga—As—S	121
Система Ga—As—Cr	121
7. Диаграмма состояния системы Ga—As—элемент VIII группы	125
Система Ga—As—Fe	125
Список литературы	128

<b>Глава 4. Выращивание эпитаксиальных слоев арсенида галлия</b>	<b>133</b>
1. Эпитаксиальная кристаллизация GaAs из газовой фазы	137
Методы кристаллизации GaAs из газовой фазы	139
Кинетика процессов, происходящих при эпитаксии из газовой фазы	169
Влияние кинетики процесса выращивания на свойства эпитаксиальных слоев GaAs	183
2. Эпитаксиальная кристаллизация GaAs из жидкой фазы	193
Изотермические условия на фронте кристаллизации	194
Неизотермические условия на фронте кристаллизации	200
3. Особенности выращивания эпитаксиальных слоев GaAs высокой степени чистоты	208
Выращивание чистых эпитаксиальных слоев GaAs из газовой фазы	210
Выращивание чистых эпитаксиальных слоев GaAs из жидкой фазы	215
Список литературы	217
<b>Глава 5. Особенности распределения примесей в монокристаллах арсенида галлия</b>	<b>225</b>
1. Методы исследования примесей неоднородности	227
Классификация методов	227
Косвенные методы	228
Прямые методы	233
2. Распределение примесей по длине и в поперечном сечении монокристаллов	234
Коэффициенты распределения	234
Распределение примесей по длине монокристаллов	249
Распределение примесей в поперечном сечении монокристаллов	262
3. Слоистая неоднородность распределения примесей в монокристаллах	265
Экспериментальные результаты	266
О природе слоистой неоднородности в монокристаллах	274
Методы борьбы со слоистой неоднородностью	284
4. Примесные ячеистые субструктуры и включения второй фазы в монокристаллах	287
Примесные субструктуры	288
Включение второй фазы	292
Влияние отклонения состава расплава от стехиометрии на устойчивость «гладкого» фронта кристаллизации	294
Условия стабильности «гладкого» фронта кристаллизации	297
5. Распределение легирующих примесей по толщине эпитаксиальных слоев	304
Жидкофазовая эпитаксия	304
Газофазовая эпитаксия	308
Список литературы	310
<b>Глава 6. Некоторые особенности поведения примесей и структурных дефектов в монокристаллах</b>	<b>318</b>
1. Взаимодействие примесей и структурных дефектов в полупроводниковых соединениях	321
2. Распад пересыщенных твердых растворов в полупроводниках	335
3. Некоторые особенности поведения примесей в монокристаллах GaAs	340
Медь и литий	340
Кремний, германий, олово	348
Теллур, селен, сера	360
4. Диффузия в GaAs	371
Список литературы	382
	<b>391</b>

МИХАИЛ ГРИГОРЬЕВИЧ МИЛЬВИДСКИЙ  
ОЛЕГ ВИКТОРОВИЧ ПЕЛЕВИН  
БОРИС АНДРЕЕВИЧ САХАРОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
РАЗЛАГАЮЩИХСЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
(на примере арсенида галлия)

Редактор издательства *М. И. Заславская*  
Художественный редактор *Д. В. Орлов*  
Технический редактор *В. А. Лыкова*  
Корректоры: *Н. И. Шефтель, Т. А. Рюмина*  
Переплет художника *М. П. Тельцовой*

---

Сдано в набор 31/VIII 1973 г. Подписано в печать 10/IV 1974 г.  
Т-06783 Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub> Бумага типографская № 2  
Печ. л. 24,50. Уч.-изд. л. 30,29 Тираж 2100 экз. Заказ № 505  
Изд. № 2256 Цена 1 р. 67 к.

---

Издательство «Металлургия» П19034 Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

---

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли 193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10



XP-3  
AK-5

24

3054