



HAL
open science

**INFLUENCE DU PROCESSUS D'ELABORATION
SUR LES DEFAUTS CRISTALLOGRAPHIQUES
DANS LES COUCHES DE GaAs EPITAXIEES PAR
JETS MOLECULAIRES**

Marise Bafleur, A. Muñoz-Yagüe

► **To cite this version:**

Marise Bafleur, A. Muñoz-Yagüe. INFLUENCE DU PROCESSUS D'ELABORATION SUR LES DEFAUTS CRISTALLOGRAPHIQUES DANS LES COUCHES DE GaAs EPITAXIEES PAR JETS MOLECULAIRES. Journal de Physique Colloques, 1982, 43 (C5), pp.C5-465-C5-472. 10.1051/jphyscol:1982556 . jpa-00222276

HAL Id: jpa-00222276

<https://hal.science/jpa-00222276>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INFLUENCE DU PROCESSUS D'ELABORATION SUR LES DEFAUTS CRISTALLOGRAPHIQUES DANS LES COUCHES DE GaAs EPITAXIEES PAR JETS MOLECULAIRES

M. Bafleur et A. Munoz-Yague

*Laboratoire d'Automatique et d'Analyse des Systèmes du C.N.R.S.
7, Avenue du Colonel Roche, 31400 Toulouse, France*

Résumé. - Nous présentons une étude sur les défauts cristallographiques présents dans les couches d'AsGa épitaxiées par la technique des jets moléculaires. La principale technique de caractérisation utilisée est l'attaque chimique sélective, assistée de techniques complémentaires telles que microscopie électronique à transmission et microsonde électronique. Cette étude a été réalisée en vue de mettre en évidence l'effet des dégâts mécaniques, de la contamination et des défauts liés aux impuretés sur la présence de dislocations, de fautes d'empilement et de défauts macroscopiques affectant la morphologie de surface de la couche.

En effet pour chaque défaut considéré, une étude est faite pour clarifier son origine et l'influence du choix du substrat, de sa préparation et des conditions de croissance, est prise en compte.

Cela est réalisé par le biais d'épitaxies simultanées réalisées sur substrats différents et de l'analyse d'un grand nombre de couches.

Enfin, sur la base des tendances observées, des moyens pour réduire la densité des défauts sont proposés.

Abstract. - A study of crystallographic defects in MBE GaAs layers is presented. The main technique used for this purpose was selective chemical etching assisted by others techniques such as transmission electron microscopy and electron microprobe when necessary.

This study has been done in order to show the effect of mechanical damages, contamination and impurity related defects on the presence of dislocations, stacking faults and macroscopic defects affecting the surface morphology of the layer.

For each defect considered, an attempt is made to clarify its origin and the influence of substrate choice, substrate preparation and growth conditions is taken into account. This is done in the light of the experimental results obtained on a large number of layers and on some particular results obtained by simultaneous epitaxy on different substrates.

Finally, on the basis of the trends observed, means for defect density reduction are proposed.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont démontré les effets des défauts sur la dégradation du comportement électrique de différents composants. Bakker et al. ont montré que des dislocations peuvent causer la dégradation rapide de dispositifs tels que les lasers et les diodes électroluminescentes, du fait de leur évolution sous l'effet des forts courants appliqués par exemple. Giles et al. ont montré que si la présence de fautes d'empilement et de grappes de dislocations avaient peu d'effets sur le rendement de diodes, elles diminuaient cependant la valeur de la tension de claquage.

Otsubo et al. ont même mis en évidence l'influence de la morphologie de surface des couches sur les performances électriques d'un composant.

Ces divers résultats soulignent l'influence importante des défauts sur le comportement électrique d'un composant. Il est donc nécessaire de les éliminer, ou au moins d'en réduire la densité si l'on veut obtenir une bonne reproductibilité et fiabilité des dispositifs électroniques.

Dans ce travail, nous présentons une étude des défauts cristallins et de croissance de couches d'AsGa épitaxiées par la technique des jets moléculaires (EJM), afin d'identifier leur nature et autant que possible leur origine dans le processus technologique de façon à déterminer des moyens de les éliminer ou de réduire leur densité.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

a) Préparation des couches

Le système d'EJM utilisé pour cette étude était muni d'un système d'introduction rapide du substrat, de cellules d'évaporation en nitrure de bore pyrolytique et d'appareillages d'analyse et de contrôle tels que spectromètre de masse (QMS), spectromètre d'électrons Auger (AES) et diffraction d'électrons (RHEED). Les substrats utilisés étaient orientés $\langle 100 \rangle$. La procédure chimique employée pour nettoyer la surface avant épitaxie a déjà été décrite par ailleurs ; l'éventuelle présence de carbone absorbé et l'élimination de l'oxygène étaient contrôlées par AES. Les couches étaient non intentionnellement dopées ou dopées Ge type n. Les conditions de croissance utilisées sont : vitesse de croissance $\sim 1 \mu\text{m/h}$, température du substrat de 500 à 625°C ; le flux d'As en excès était contrôlé par l'observation de la structure de surface "stabilisée As" en utilisant le RHEED. L'épaisseur des couches est comprise entre 1 et 4 μm .

b) Méthodes de caractérisation

Les couches épitaxiées ont été d'abord examinées en microscopie optique à contraste interférentiel de façon à établir la morphologie de surface, le type, la taille, la densité et l'orientation des gros défauts de croissance dont nous ferons l'étude plus loin.

En second lieu, une procédure d'attaque chimique sélective a été utilisée, d'une part pour révéler les défauts microscopiques qui ne peuvent pas être observés directement par des moyens optiques, d'autre part pour étudier certaines particularités cristallines des défauts macroscopiques.

L'attaque chimique utilisée, DABL, consiste en une solution aqueuse de la solution d'Abrahams et Buiochi ; ce qui permet le contrôle de profondeurs d'attaque faibles ($\sim 0,1 \mu\text{m}$) en abaissant la vitesse d'attaque. L'attaque était réalisée sous éclairment d'un laser ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$, $0,12 \text{ W/cm}^2$), de façon à augmenter la sélectivité de l'attaque chimique.

Cette procédure permet de révéler [1] les dislocations, les fautes d'empilement et aussi les défauts liés aux impuretés tels que μ précipités, inclusions, stries de croissance. La profondeur d'attaque nécessaire à mettre en évidence des figures spécifiques est de 0,1 à 0,5 μm .

Les figures d'attaque révélées sur les couches épitaxiées étaient observées au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB).

Des analyses à la microsonde électronique ont aussi été réalisées pour détecter de grandes déviations locales par rapport à la stoechiométrie et la microscopie électronique à transmission a aussi été utilisée pour mieux préciser la structure microscopique de certains défauts.

MISE EN EVIDENCE ET CARACTERISTIQUES DES DEFAUTS ETUDIES

a) Défauts microscopiques

La faible profondeur d'attaque de la solution DABL que nous avons mise au point en fait un moyen d'étude valable pour la caractérisation des défauts cristallins dans des couches minces épitaxiées d'AsGa.

La profondeur d'attaque des couches révélées a toujours été gardée bien en dessous de 1 μm pour s'assurer que les défauts révélés étaient bien ceux de la couche épitaxiée et non du substrat.

Les gros défauts de croissance ou défauts macroscopiques, déjà présents à la surface de la couche, n'étaient pas affectés par la faible attaque chimique.

Par contre, sur les régions non perturbées et d'aspect miroir de la surface, il est apparu des figures d'attaque que nous allons décrire dans ce qui suit et qui sont associées à des défauts cristallographiques ou à des inhomogénéités de dopage.

Dislocations

Sur la figure 1, on peut voir des figures d'attaque circulaires en relief que l'on peut associer sans équivoque à des dislocations normales au plan (100) de la surface. Elles émergent du substrat et traversent la couche épitaxiée, leur nombre restant constant tout au long de l'attaque de révélation.

Sur la figure 2, on montre des lignes d'attaque qui sont associées à des dislocations parallèles à la surface (100).

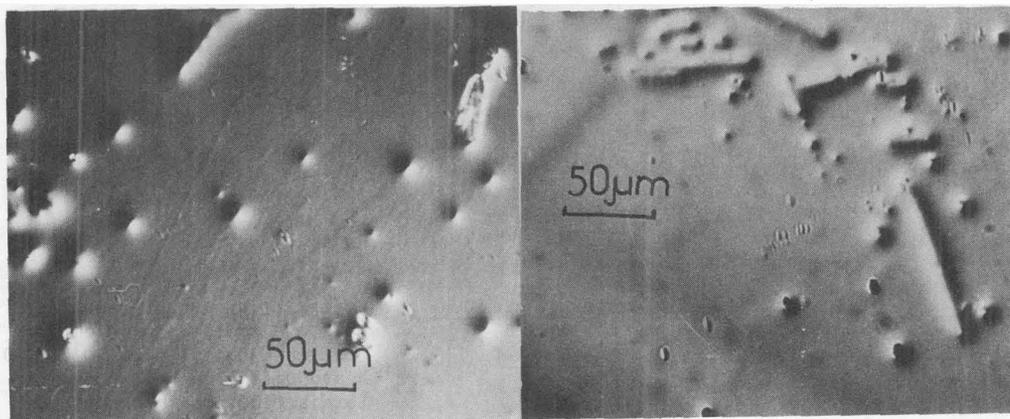


FIGURE 1 : Dislocations normales à la surface (100) révélées par la solution DABL sur une couche d'AsGa épitaxiée par EJM

FIGURE 2 : Révélation de dislocations parallèles à la surface (100) dans une couche épitaxiée d'AsGa

Fautes d'empilement

Ce sont les figures constituées de deux petites zones d'attaque circulaires en relief, quelquefois reliées par une ligne et orientées selon des directions $\langle 110 \rangle$ à 90° les unes des autres (Figure 3).

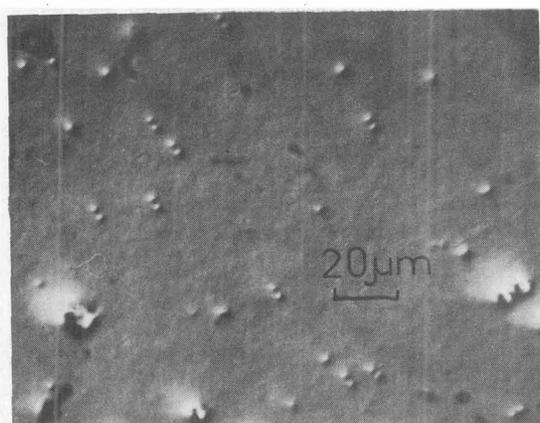


FIGURE 3 : Révélation de fautes d'empilement dans une couche épitaxiée

Défauts liés aux impuretés

Des microprécipités d'impuretés dopantes (Figure 4) et des dislocations décorées ont été observées dans les couches d'AsGa fortement dopées Ge (10^{18} cm^{-3}).

Dans une couche non intentionnellement dopée, une série de bandes plus ou moins foncées (Figure 5) a été révélée. Sur la face arrière du substrat, la même observation

a été faite, mettant en évidence qu'il s'agit de stries de croissance et d'exodiffusion dans la couche épitaxiée pendant la croissance des impuretés dopantes du substrat.

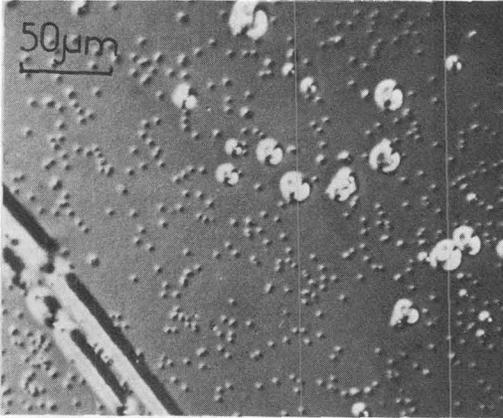


FIGURE 4 : Microprécipités d'impuretés révélés dans une couche épitaxiée fortement dopée Ge

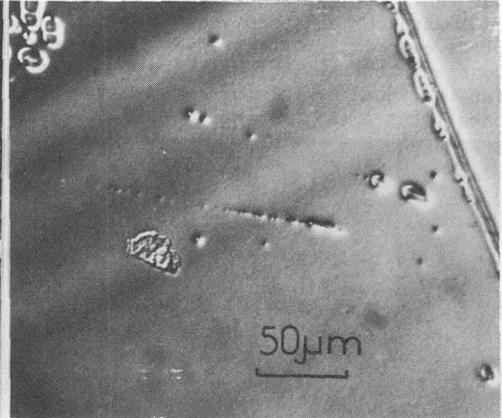


FIGURE 5 : Stries de croissance révélées dans une couche non intentionnellement dopée ($p \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) reproduisant par exodiffusion la distribution inhomogène de dopant dans le substrat

b) Défauts macroscopiques

Nous considérons sous ce nom les défauts de taille supérieure à $1 \mu\text{m}$ qui affectent la morphologie de surface de la couche et peuvent être observés directement au microscope optique.

De tels défauts peuvent dégrader les performances électriques et optiques des microdispositifs et peuvent être une limitation sérieuse à la fabrication de structures intégrées.

Nous ne considérons pas ici les régions très étendues où la croissance est perturbée fortement par la présence de dégâts liés à la manipulation, par un mauvais nettoyage chimique, ou par des traces importantes de Ga ou In ayant servi à la fixation du substrat sur son support. En effet, ces accidents peuvent être généralement évités par des procédures de préparation bien établies.

Nous nous intéressons à deux défauts, les défauts ovales et les trichites, dont on connaît mal la nature physique et l'origine. La densité de ces défauts est très variable, de 10^2 à 10^5 cm^{-2} .

Défauts ovales

Dans une couche épitaxiale donnée, plusieurs tailles de ce défaut peuvent être observées (Figure 6). Une étude détaillée de ces défauts a été présentée par ailleurs [2], effectuée à l'aide de l'attaque chimique sélective DABL et de la microscopie électronique à transmission (TEM). Les résultats obtenus ont montré que les plus gros de ces défauts incluent une petite région polycristalline centrale entourée d'une région maclée, au-delà de laquelle on retrouve rapidement un matériau présentant très peu de défauts (dislocations et fautes d'empilement) (Figure 7).

Pour les défauts de petite taille, on a observé seulement des dislocations et/ou des fautes d'empilement, ou même pas de défaut notable dans la région de l'excroissance de matériau.

Trichites

Ce sont les aiguilles à croissance rapide que l'on peut voir sur la figure 8. Des mesures à la microsonde électronique EDAX ont montré que les aiguilles étaient du GaAs stoechiométrique, mais qu'un excès de Ga existait dans la couche tout autour de la base du défaut (Figure 9).

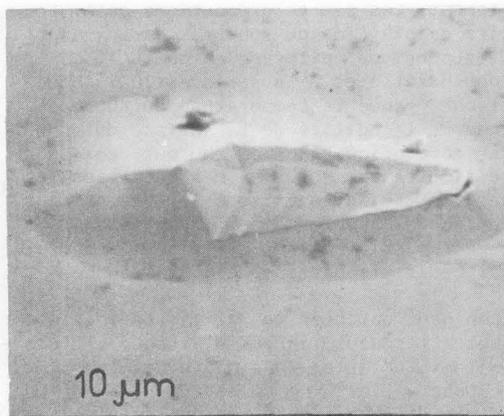


FIGURE 6 : Vue au microscope électronique à balayage d'un défaut ovale de grande taille

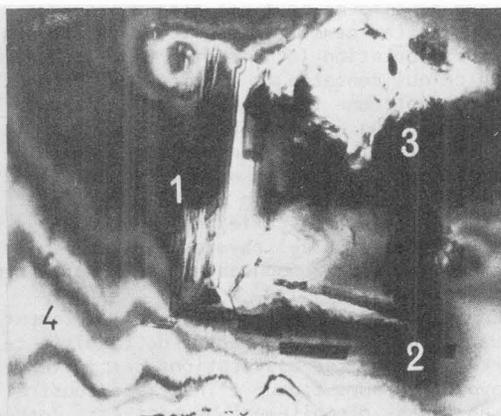


FIGURE 7 : Micrographie au microscope électronique à transmission d'un défaut ovale : 1 et 2 : régions maclées - 3 : région polycristalline - 4 : excroissance de matériau

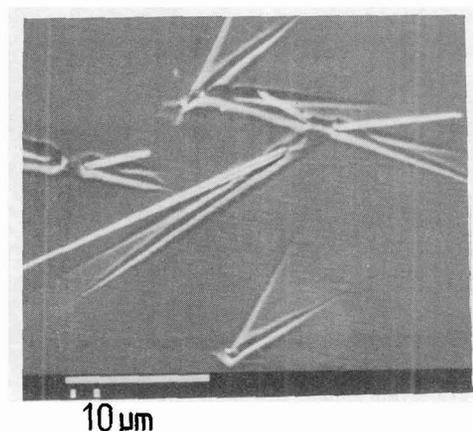


FIGURE 8 : Vue au microscope électronique à balayage d'une trichite

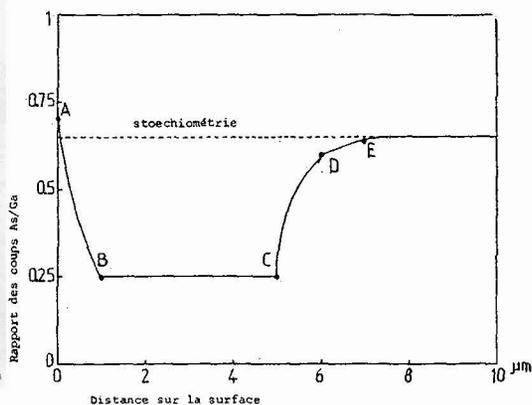


FIGURE 9 : Mesures de variation de stoechiométrie dans les trichites à l'aide de la microsonde électronique EDAX

Des mesures à l'EDAX, après une attaque chimique DABL, ont prouvé que l'excès de Ga s'étend en profondeur au-delà de la couche épitaxiée et que, par contre, juste sous la base de la trichite, l'excès de Ga est très faible ; il est probablement consommé par la croissance de la trichite qui s'effectue suivant le mécanisme vapeur-liquide-solide[3].

RELATIONS ENTRE LES CONDITIONS D'EPITAXIE ET LES DEFAUTS DANS LES COUCHES EPITAXIEES

a) Défauts microscopiques

La densité de dislocations normales à la surface (100) correspond à celle donnée par le fabricant du substrat et à celle qu'on peut déterminer par attaque chimique sélective sur celui-ci. L'origine de ces dislocations se trouve donc dans le substrat et

leur densité ne peut pas être diminuée facilement. Les seules précautions possibles sont celles permettant de conserver la qualité cristalline du substrat en soignant la manipulation (utilisation de pinces et de support de nettoyage en téflon). En ce qui concerne la densité des dislocations parallèles à la surface (100), nous avons noté une légère tendance à l'augmentation lorsque la température du substrat augmente. On a aussi noté une grande influence de la qualité de la surface du substrat : la figure 10 montre le résultat (après révélation DABL) obtenu sur deux substrats sur lesquels on a réalisé une épitaxie simultanée. Sur l'un des substrats, la densité de dislocation est très faible et sur l'autre, elle est très élevée. Sur ce dernier, avant épitaxie, on avait observé de légères rayures liées au polissage. On peut penser que ces rayures, soit par elles-mêmes, soit en tant que sites de contamination, sont responsables de la forte densité des dislocations dans la couche épitaxiée.

En ce qui concerne les fautes d'empilement, on peut calculer la position d'initialisation de la faute à partir de la distance entre les deux figures d'attaque circulaires qui sont les dislocations partielles limitant la faute. Dans notre cas, nous avons toujours trouvé l'interface substrat-couche à l'origine du défaut.

Les fautes d'empilement peuvent être formées par dissociation d'une dislocation [4] ou favorisées par la présence de microprécipités d'impuretés [5]. Nous avons confirmé ce dernier point et nous avons constaté, d'autre part, une forte influence de la température du substrat : la densité de fautes d'empilement augmente lorsque la température de croissance diminue ($\sim 500^\circ\text{C}$). A haute température (600°C), la présence de fautes d'empilement en quantité notable ne se produit que sur les substrats présentant des microprécipités d'impuretés.

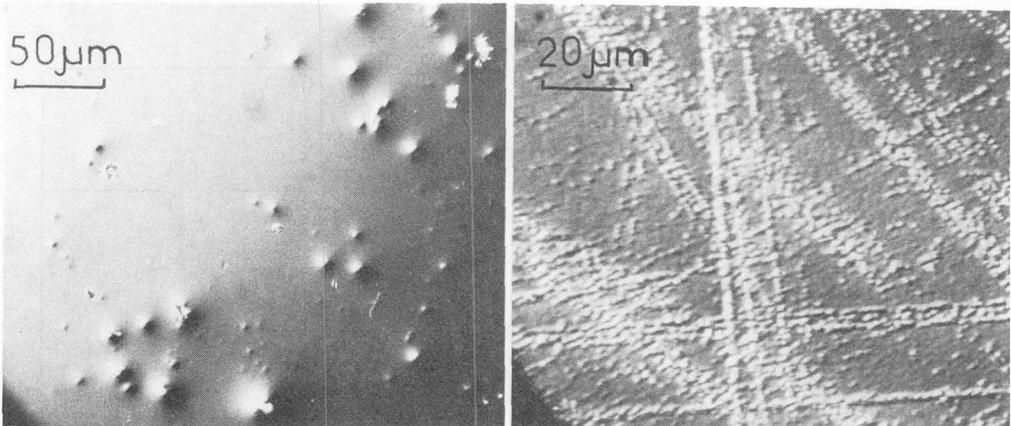


FIGURE 10 : Dislocations révélées après épitaxie simultanée sur deux substrats différemment préparés :

a) substrat poli correctement

b) substrat présentant, avant épitaxie, quelques légères rayures de polissage

b) Défauts macroscopiques

En ce qui concerne les défauts ovales, deux facteurs principaux ont été notés. Tout d'abord, une légère contamination de la surface du substrat par le carbone affecte la densité des défauts ovales, comme on peut le voir sur la figure 11, qui montre deux couches épitaxiées simultanément sur deux substrats ayant subi différentes préparations chimiques. Dans le cas où des traces de C avaient été volontairement laissées sur le substrat (à la limite de la détection par AES), la densité de défauts ovales est 10^2 fois supérieure à celle observée sur le substrat où la contamination par le carbone était en dessous de la limite de la détection par AES. D'autre part, la contamination pendant la croissance de la couche peut aussi augmenter la densité de ces défauts. En effet, l'observation d'une série de six épitaxies successives à la suite d'une ouverture du bâti, a montré une décroissance progressive de la densité de défauts d'un facteur 10, due à l'amélioration des conditions de vide.

Un excès de Ga est toujours détecté autour des trichites dont la croissance se fait par le mécanisme vapeur-liquide-solide. Cependant, les conditions thermodynamiques strictement nécessaires pour cela ne sont pas remplies, et on a probablement aussi l'intervention d'un défaut du substrat. Ceci expliquerait que les trichites sont orientées au hasard et qu'elles apparaissent surtout dans des régions du substrat endommagées. L'excès de Ga peut donc provenir d'une projection de la cellule d'évaporation ou d'une accumulation dans des zones déjà perturbées. Par ailleurs, on a noté que la contamination par le carbone induit, comme pour les défauts ovales, une plus grande densité de trichites sur la couche.

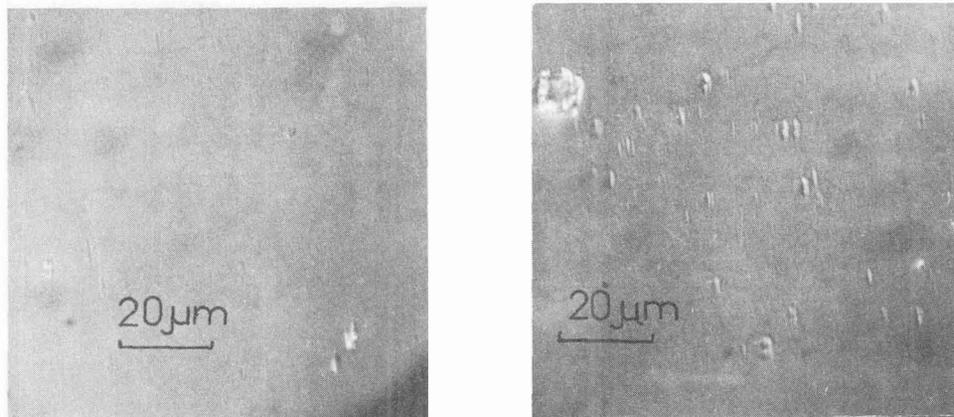


FIGURE 11 : Micrographies en contraste interférentiel de deux échantillons épitaxiés simultanément :

- a) sans contamination au carbone notable
- b) avec des traces de contamination au carbone, détectées par spectrométrie Auger avant épitaxie

CONCLUSION

Nous avons tout d'abord mis en évidence les défauts cristallins microscopiques présents dans les couches d'AsGa obtenues par épitaxie par jets moléculaires (dislocations, fautes d'empilement, défauts liés aux impuretés dopantes). Ensuite, nous avons montré les caractéristiques principales des deux défauts macroscopiques les plus fréquemment rencontrés dans ces couches (défauts ovales, trichites).

La technique d'étude principale consiste en une attaque chimique sélective (DABL), dont le principal avantage est de permettre une bonne résolution avec une profondeur d'attaque faible.

Cette technique est donc appropriée à l'étude de couches épitaxiales minces et peut être appliquée à d'autres composés III-V.

Finalement, nous avons considéré l'origine de chaque défaut étudié. La qualité du substrat (défauts et impuretés dopantes), son polissage mécano-chimique et la procédure de nettoyage utilisée avant épitaxie jouent un rôle déterminant dans la formation des défauts étudiés ; la température du substrat et les conditions d'évaporation du Ga sont des facteurs moins importants, en particulier si le choix, manipulation, préparation du substrat sont effectués convenablement.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement MM. A. ROCHER et G. CONSTANT pour les analyses TEM et EDAX.

REFERENCES

- 1 A. MUNOZ-YAGUE and M. BAFLEUR
J. Cryst. Growth 53 (1981) 239
- 2 M. BAFLEUR, A. MUNOZ-YAGUE and A. ROCHER
J. Cryst. Growth, to be published
- 3 R.S. WAGNER and W. ELLIS
Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 1053
- 4 J. HORNSTRA
J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 129
- 5 R.N. THOMAS and M.H. FRANCOMBE
Surf.Sci. 25 (1971) 357