

©1995 г.

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ ВЫСОКОЧИСТОГО GaAs МЕТОДОМ МОС ГИДРИДНОГО ОСАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРИОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ АРСИНА

*В.В.Валяев, В.Л.Гуртовой, С.Ю.Шаповал,  
В.А.Киреев, Н.В.Смирнов*

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочисных материалов  
Российской академии наук,  
142432, Черноголовка, Россия  
(Получена 11 марта 1994 г. Принята к печати 12 июля 1994 г.)

Выращены слои GaAs методом МОС гидридной эпитаксии при пониженном давлении с использованием криофильтрационной системы очистки арсина. Использование очистки арсина позволяет снизить на порядок концентрацию свободных носителей и глубоких центров в GaAs. Определена оптимальная рабочая температура очистки. При понижении температуры очистки до оптимальной наблюдается значительное улучшение спектров фотолюминесценции. Оптимизированы условия роста для улучшения качества слоев.

### Введение

Основой получения структур современной микро- и нанoeлектроники является выращивание высокочистых эпитаксиальных полупроводниковых слоев. Одним из самых перспективных полупроводниковых материалов является GaAs. Известно, что качество эпитаксиального GaAs в основном определяется чистотой источников мышьяка и галлия. Это было продемонстрировано для разных методов выращивания: осаждения из металлоорганических соединений (МОС гидридная эпитаксия) [1], молекулярно-пучковой эпитаксии [2], молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием арсина в качестве источника мышьяка [3]. Чистота источников определяется предварительной глубокой очисткой материалов с последующим отбором источников, дающих лучшие ростовые результаты. Используется также дополнительная очистка исходных материалов в процессе роста, В МОС гидридной эпитаксии основным источником примесей является арсин ( $AsH_3$ ), а источники галлия имеют, как правило, более высокую степень чистоты. Для очистки арсина в процессе роста использовали различные

методы, например барботирование через жидкий при комнатной температуре тройной расплав Al-Ga-In [4]. Этот метод позволяет устранить пары воды и кислород и используется в основном для получения высококачественного AlGaAs. Кроме того, применялись криоочистка при температуре охлаждения  $-50^{\circ}\text{C}$  [5] для удаления остаточных паров воды из арсина и водорода, каталитический метод [6], приводящий к избирательной очистке от моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) и, возможно, от сероводорода ( $\text{SH}_2$ ), и некоторые другие методы.

Чистота и структурное совершенство слоев определяется также предростовой подготовкой подложек, реактора и главным образом условиями роста — отношением V/III, т. е. отношением входных концентраций источников мышьяка и галлия, температурой и скоростью роста. Важным является выбор состава используемых исходных материалов. Так, при МОС гидридной эпитаксии GaAs для получения рекордных значений подвижностей рост проводят при пониженной температуре ( $600^{\circ}\text{C}$  и ниже [1,5]) и используют триэтилгаллий  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$  вместо триметилгаллия  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$  [1], что приводит к снижению внедрения углерода и кремния, которые, как правило, являются основными остаточными примесями. Кроме того, выращивают пленки толщиной 20–25 мкм [5], поскольку в этом диапазоне наблюдается максимум подвижности в зависимости от толщины. Однако такие режимы роста непригодны в технологии многослойных гетероструктур. Поэтому мы стремились получить максимально чистый GaAs в рамках традиционной системы источников мышьяка и галлия (триметилгаллий и 10% смесь арсина с водородом) в режиме, типичном для роста приборных структур.

В данной работе исследуются влияние очистки арсина и изменения отношения V/III на оптические и электрофизические свойства специально нелегированного эпитаксиального GaAs. Оптимизируются условия роста для улучшения качества эпитаксиальных слоев.

## Методика

Эпитаксиальные слои GaAs выращивались методом МОС гидридного осаждения при пониженном давлении (75 Тор) на установке фирмы EPIQUIP, модель VP 50 RP (горизонтальный реактор с наклонным графитовым пьедесталом, индукционным нагревом и vent/gun системой). В качестве источников мышьяка и галлия использовались 10% смесь арсина с водородом и триметилгаллий. Газом носителем служил водород, очищенный диффузией через палладий. Суммарный газовый поток через реактор составлял 3.5 л/ч при стандартных условиях. Подложки из полуизолирующего GaAs с ориентацией (100) и  $n^+$ -GaAs (100), легированного Te, перед загрузкой в реактор обрабатывались в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (соотношение 4:1:1) в течение 2 мин при  $50^{\circ}\text{C}$ , затем промывались деионизованной водой и сушились. Температура роста составляла  $650^{\circ}\text{C}$ , скорость роста — 1.2 мкм/ч. Все выращенные образцы пленок имели толщину 3 мкм.

10% смесь арсина с водородом в процессе роста пропусклась через специальную криофильтрационную систему очистки [7]. Процесс очистки заключался в конденсации на фильтре газообразных примесей в твердую фазу в виде ультрадисперсных частиц аэрозоля. Таким

образом осуществлялась очистка от паров воды, углекислоты, углеводородов, других конденсирующихся примесей и взвешенных частиц. Металлический фильтрующий элемент установки газоочистки выполнен по оригинальной технологии [8], позволяющей получать открытую, сообщающуюся пористость объемом 30–35% и средним размером пор около 0.1 мкм. Такой фильтр при достаточной пропускной способности полностью задерживает частицы с размерами более 25 нм. Фильтр не содержит микропор (менее 10 нм), поэтому адсорбция незначительна, и регенерация заключается в откачке с постепенным нагревом до 80°C в течение 30 мин. Рост арсенида галлия проводился при температурах системы очистки в диапазоне от 20 до –105°C. Температура поддерживалась с точностью 0.5 градуса блоком термостабилизации. Следует отметить, что, начиная с –85°C, наблюдалось заметное уменьшение концентрации примесей в эпитаксиальном арсениде галлия в сравнении с результатами роста без очистки, а температурный диапазон (–100 – –105)°C оказался оптимальным, так как позволял резко понизить содержание донорных примесей и при этом отсутствовала конденсация арсина при рабочем давлении на фильтре. Хладоагентом служил жидкий азот. Производительность установки составляла до 1 л/мин при достаточно малых габаритах (10 × 10 × 550 мм<sup>3</sup> без сосуда Льюара). Влажность газовой смеси по температуре росы равнялась заданной температуре на фильтре (порядка 10 ppb при –103°C).

Измерения подвижности и концентрации проводились по стандартной методике Ван-дер-Пау при комнатной и азотной температурах в магнитном поле 3.4 кГс. Омические контакты формировались вжиганием при 400°C сплавов In–Zn(10%) для слоев *p*-типа и In–Sn(2%) для слоев *n*-типа. Концентрация носителей корректировалась с учетом обеднения у поверхности и на границе эпитаксиальный слой–подложка как для образцов *n*-типа [9,10], так и для образцов *p*-типа [11]. Спектры фотолюминесценции регистрировались системой, состоящей из спектрометра ДФС-52 и оптического многоканального анализатора ОМА-200 (модель 1460, PAR) при 4.2 К. Спектральное разрешение составляло 0.05 мэВ. Для возбуждения использовался гелий-неоновый лазер (0.6328 мкм) с плотностью мощности излучения 1 Вт/см<sup>2</sup>.

## Результаты и их обсуждение

При выращивании специально не легированных слоев GaAs без использования криофильтрационной системы очистки или с ее использованием без охлаждения получается материал *n*-типа в пределах изменения отношения  $V/III$  от 20 до 190 с концентрацией остаточных примесей на уровне  $(3-9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $(5.0-6.5) \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при 300 К и  $(1.5-3.5) \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при 78 К. Типичный спектр фотолюминесценции (ФЛ) в экситонной области для таких образцов представлен на рис. 1 (образец 1). Как видно из рисунка, в спектре не разрешаются большинство экситонных линий, что говорит о посредственном качестве эпитаксиального GaAs.

Из рис. 1 (образец 2 и 3) видно, что при тех же условиях роста можно существенно улучшить оптические характеристики материала, если использовать очистку арсина. При промежуточной температуре

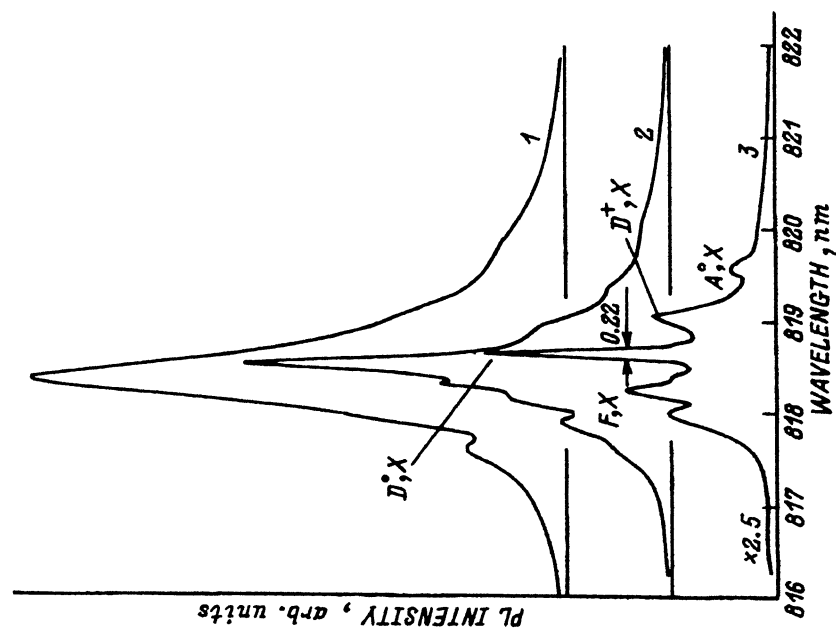


Рис. 1. Спектры ФЛ при 4.2 К в экситонной области для эпитаксиального GaAs, полученного в одинаковых условиях роста с использованием кристаллической очистки арсина. 1 — температура очистки, °С: 1 —  $\geq 0$ , 2 —  $-87$ , 3 —  $-91$ . Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице. Ширина линии на полувысоте дана в мэВ.

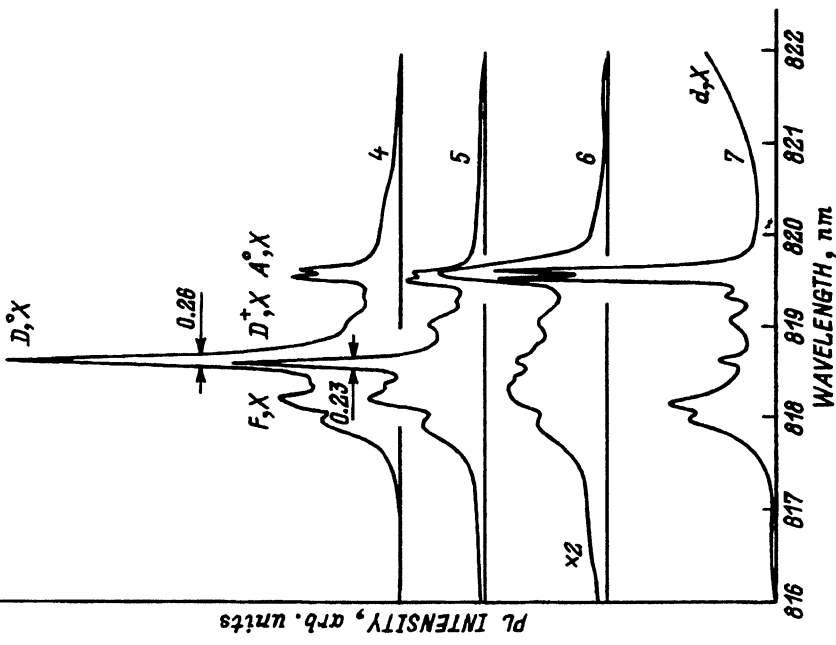


Рис. 2. Спектры ФЛ при 4.2 К в экситонной области для GaAs, выращенного при температуре очистки  $-103^\circ\text{C}$  для разных отношений V/III: 4 — 190, 5 — 76, 6 — 38, 7 — 19. Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице. Ширина линий на полувысоте дана в мэВ.

очистки  $-87^{\circ}\text{C}$  (образец 2) начинают разрешаться отдельные экситонные линии. Особенно резко улучшается спектр ФЛ при уменьшении температуры очистки всего лишь на  $4^{\circ}\text{C}$ , от  $-87$  до  $-91^{\circ}\text{C}$ . Спектр образца 3 аналогичен рекордным по чистоте и подвижности слоям GaAs, выращенным методом МОС гидридной эпитаксии [1], но полученным при температуре роста  $510^{\circ}\text{C}$  и с использованием триэтилгаллия. В спектре образца 3 отчетливо проявляются линии свободного экситона ( $1.5149$  и  $1.5153\text{эВ}$ ), экситонов, связанных на нейтральных ( $D^{\circ}, X$ ) и ионизированных ( $D^{+}, X$ ) донорах, с энергиями  $1.5141$  и  $1.5133\text{эВ}$  соответственно. Ширина линии ( $D^{\circ}, X$ ) на полувысоте составляет  $0.22\text{эВ}$ , а свободного экситона —  $0.7\text{эВ}$ , что соответствует лучшим опубликованным для GaAs значениям при  $4.2\text{K}$ .

С понижением температуры очистки наблюдалось уменьшение интенсивности излучения в экситонной и примесной областях ФЛ спектра, обусловленное уменьшением примесей, главным образом донорных. Для образцов, выращенных без очистки, интенсивность примесей области ФЛ спектра, как правило, превосходила интенсивность в экситонной области. Для всех образцов, полученных при температуре очистки ниже  $-90^{\circ}\text{C}$ , экситонная область доминировала и превышала интенсивность в примесной области в  $7-13$  раз.

Для детального изучения возможностей установки с очисткой арсина и оптимизации условий роста была выращена серия пленок с различным соотношением V/III при температуре очистки  $-103^{\circ}\text{C}$ . На рис. 2 представлены спектры ФЛ при изменении отношения V/III от 190 до 19. Как и ожидалось, при уменьшении отношения V/III наблюдалось уменьшение интенсивности линии ( $D^{\circ}, X$ ) относительно двойной линии ( $A^{\circ}, X$ ) экситона, связанного на нейтральном акцепторе (углерод,  $1.5123$  и  $1.5125\text{эВ}$ ). У образца 7 хорошо видна третья линия  $1.5128\text{эВ}$ , соответствующая углероду, подобно линии в триplete из работы [12]. Отмеченные выше изменения спектров говорят об увеличении концентрации акцепторов и уменьшении концентрации доноров с уменьшением отношения V/III. Это согласуется с результатами электрофизических измерений, представленных в таблице. Точка конверсии проводимости находится в диапазоне отношений V/III от 45 до 55. Таким образом, при использовании очистки наблюдается сдвиг точки конверсии от V/III = 15 в сторону больших значений. Несмотря на то что образцы 4-7 выращены при более низкой температуре очистки, в их спектрах ФЛ наблюдается небольшое уширение экситонных линий в сравнении со спектром образца 3. Как выяснилось впоследствии, такое уширение линий связано с худшим качеством предростовой обработки пластин. У образца 7 в длинноволновой части спектра наблюдается подъем интенсивности ФЛ, который объясняется рекомбинацией экситонов, связанных на дефектах ( $d, X$ ), обусловленных наличием остаточного углерода и характерных для материала  $p$ -типа, получаемого молекулярно-пучковой эпитаксией [13].

Электрофизические характеристики образцов представлены в таблице. Следует отметить увеличение подвижности образца 2 до  $59\,000\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  ( $78\text{K}$ ) и высокую подвижность образца 7 ( $p$ -тип) при комнатной температуре  $402\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  и при температуре жидкого азота  $7\,900\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Холловские измерения концентрации с учетом обеднения совпадали с концентрациями, полученными из вольт-фарадных

№ образца	Диапазон отношений V/III	Температура очистки, °C	$\mu_{300}, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\mu_{78}, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$n_{300}, \text{см}^{-3}$
1	190	20	6300 ( <i>n</i> )	35000	$3.0 \cdot 10^{15}$
2	190	-87	7200 ( <i>n</i> )	59000	$7.1 \cdot 10^{14}$
3	190	-91	Обеднен		$\leq 3 \cdot 10^{14*}$
4	190	-103	Обеднен		
5	76	-103	Обеднен		
6	38	-103	210 ( <i>p</i> )	Обеднен	$5.2 \cdot 10^{14}$
7	19	-103	402 ( <i>p</i> )	7900	$7.0 \cdot 10^{14}$

Примечание. \* Оценочное значение.

(*C-V*) характеристик. Измерение подвижностей для образцов 3-5, имеющих наилучшие спектры ФЛ, не удалось осуществить из-за полного обеднения тонких эпитаксиальных слоев (3 мкм). Тем не менее можно оценить верхнюю границу концентрации свободных носителей. Из работы [9] следует, что пленка GaAs толщиной 3 мкм полностью обедняется, если концентрация нескомпенсированных доноров в ней менее  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Поскольку образец 3, выращенный при температуре очистки  $-91^\circ\text{C}$ , оказался непроводящим, в сравнении с образцом 2 это говорит об уменьшении концентрации доноров по крайней мере в 2 раза при уменьшении температуры на 4 градуса. Можно ожидать, что для образцов 4 и 5, выращенных при температуре очистки  $-103^\circ\text{C}$ , концентрация остаточных доноров составит менее  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Измерения методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) показали, что в наших пленках присутствовали в основном глубокие уровни, соответствующие *EL2*-центрам. Их концентрация для образца 1 (температура очистки  $20^\circ\text{C}$ ) составляла  $3.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , а для образца 2 (при тех же условиях роста, но при промежуточной температуре охлаждения очистки  $-87^\circ\text{C}$ ) составляла  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Другие глубокие уровни содержались в количестве менее  $10^{11} \text{ см}^{-3}$  для образца 1 и менее  $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  для образца 2. Эти измерения показывают, что даже при неоптимальной температуре охлаждения очистки удается понизить приблизительно на порядок как концентрацию глубоких уровней, так и концентрацию донорных примесей.

Как уже отмечалось, очевидным результатом криофильтрационной очистки является устранение из арсина паров воды, углекислоты, углеводородов, других конденсирующихся примесей и взвешенных частиц. Неожиданной оказалась эффективная очистка от донорообразующих примесей (моносилан и сероводород), поскольку их парциальное давление в арсине очень низкое для осуществления заметной конденсации при рабочих температурах очистки. Возможно, эффект связан с криогенной адсорбцией этих газов на обширной поверхности твердых ультрадисперсных частиц, образованных сконденсировавшимися примесями.

## Выводы

В работе выращены слои GaAs методом МОС гидридной эпитаксии и показана высокая эффективность разработанной криофильтрационной системы очистки арсина. Использование очистки арсина позволяет снизить по крайней мере на порядок концентрацию свободных носителей и глубоких центров для нашей системы МОС гидридной эпитаксии, в которой используются источники мышьяка и галлия без специального отбора по чистоте. Наблюдается значительное улучшение спектров фотолюминесценции в экситонной области при понижении температуры очистки. Найдена оптимальная рабочая температура очистки. Спектры ФЛ пленок, выращенных в типичном для роста приборных структур режиме, аналогичны спектрам самых чистых образцов, полученных разными методами. Оптимизированы условия роста при изменении отношения V/III от 19 до 190. Наблюдалась характерная конверсия проводимости от *p*- к *n*-типу в диапазоне отношений V/III от 45 до 55 в отличие от точки конверсии при V/III = 15 без очистки арсина.

Авторы выражают благодарность Н.А. Ярыкину за проведение измерений вольт-фарадных характеристик и концентрации глубоких уровней и Ю.И. Кусаеву за содействие в работе.

Работа выполнена в рамках проекта №1-022 программы «Физика твердотельных наноструктур».

## Список литературы

- [1] M. Razeghi, F. Omnes, J. Nagle, M. Defour, O. Acher, P. Bove. Appl. Phys. Lett., **55**, 1677 (1989).
- [2] N. Chand, R.C. Miller, A.M. Sergent, S.K. Sputz, D.V. Lang. Appl. Phys. Lett., **52**, 1721 (1988).
- [3] J.E. Cunningham, T.H. Chiu, G. Timp, E. Agyekum, W.T. Tsang. Appl. Phys. Lett., **53**, 1285 (1988).
- [4] J.R. Shealy, V.J. Kreismanis, D.K. Wagner, J.M. Woodal. Appl. Phys. Lett., **42**, 83 (1983).
- [5] P.D. Dapkus, H.M. Manasevit, K.L. Hess, T.S. Low, G.E. Stillman. J. Cryst. Growth, **55**, 10 (1981).
- [6] T. Ikeda, H. Noda, K. Matsumoto. J. Cryst. Growth, **124**, 272 (1992).
- [7] A.c. № 184253.
- [8] A.c. № 1066085.
- [9] A. Chandra, C.E.C. Wood, W. Woodward, L.F. Eastman. Sol. St. Electron., **22**, 645 (1979).
- [10] D.C. Look, C.E. Stutz, K.R. Evans. Appl. Phys. Lett., **56**, 668 (1990).
- [11] M.H. Kim, S.S. Bose, B.J. Skromme, B. Lee, G.E. Stillman. J. Electron. Mater., **20**, 671 (1991).
- [12] U. Heim, P. Hiesinger. Phys. St. Sol. B, **66**, 461 (1974).
- [13] B.J. Skromme, S.S. Bose, B. Lee, T.S. Low, T.R. Lepkowski, R.Y. DeJule, G.E. Stillman. J. Appl. Phys., **58**, 4685 (1985).

Редактор В.В. Чалдышев

# Metalorganic chemical vapor deposition of high purity GaAs with the cryogenic purification of arsine

*V.V. Valyaev, V.L. Gurtovoi, S.Yu. Shapoval, V.A. Kireev, N.V. Smirnov*

Institute of Microelectronics Technology, Russian Academy of Sciences, 124432  
Chernogolovka, Russia

Reported is a low-pressure metalorganic chemical vapor deposition of a high purity GaAs at 650 C with the use of the cryogenic purification of arsine. The purified arsine makes the residual donor and deep electron trap densities reduce at least by an order of magnitude. The optimal temperature of the purification system was found. The low-temperature photoluminescence shows a drastic improvement of spectra and a decrease of the donor luminescence as the temperature of the purification system is being reduced from the room to the optimal. Photoluminescence spectra are similar to those of GaAs samples of the highest purity. The characteristic *p*- to *n*-type conversion has been observed for the arsine/trimethylgallium ratio lying within the region 45-55, which can be compared with that at V/III in the absence of the purification

---