

06.1; 06.2; 12

© 1991

ВЛИЯНИЕ ПОТОКА ВОДОРОДА НА ПАРАМЕТРЫ
СЛОЕВ $GaAs$, ВЫРАЩЕННЫХ
МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИА.Я. В у л ь, С.П. В у л ь,
С.В. К и д а л о в

Выращивание соединений $A^{3}B^{5}$ методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), как правило, проводится в открытой системе при пропускании через реактор водорода, препятствующего окислению компонентов, содержащихся в растворе-расплаве.

В подавляющем большинстве работ, посвященных исследованию зависимости электрофизических параметров слоев $GaAs$ от технологических условий роста, не упоминается о величине потока водорода через реактор [1]. Однако в [2], где исследовалось влияние условий выращивания $GaAs$ (времени отжига раствора-расплава и температуры роста) на электрофизические параметры слоев, указывалось на то, что увеличение потока водорода через реактор в 3 раза приводит к уменьшению концентрации носителей заряда (электронов) при одновременном возрастании их подвижности. Авторы [2] связали этот эффект с действием водорода, приводящим к уменьшению содержания окиси галлия в галлиевом растворе-расплаве.

Нами было более подробно исследовано влияние потока водорода на электрофизические параметры слоев $GaAs$. Эпитаксиальные слои $GaAs$ выращивались из галлиевого раствора-расплава на подложках полуизолирующего $GaAs$ ориентации (111)А и (100) в потоке водорода, очищенного с помощью палладиевых фильтров. Использовалась обычная установка для жидкофазной эпитаксии с графитовой кассетой; величина потока водорода менялась в пределах 0.5–33 л/ч. Холловские измерения параметров полученных слоев проводились при $T=300$ К и $T=77$ К методом Ван-дер-По. Отличий в зависимости параметров слоев $GaAs$ от потока водорода в образцах с ориентацией (111) и (100) не обнаружено.

На рис. 1 приведены зависимости концентрации электронов в эпитаксиальных слоях $GaAs$ от величины потока водорода через реактор, выращенных в различных условиях. С увеличением потока водорода через реактор от 0.5 до 33 л/ч в образцах, полученных в температурном интервале 850–825 °С наблюдается резкое падение концентрации носителей заряда (более чем на два порядка – рис. 1, кривая 1). Одновременно с падением концентрации возрастает подвижность электронов (рис. 2 кривые 1 и 1').

Начальная точка отсчета зависимости концентрации электронов $n=(1-3) \cdot 10^{16}$ см⁻³ при минимальном потоке водорода определяет

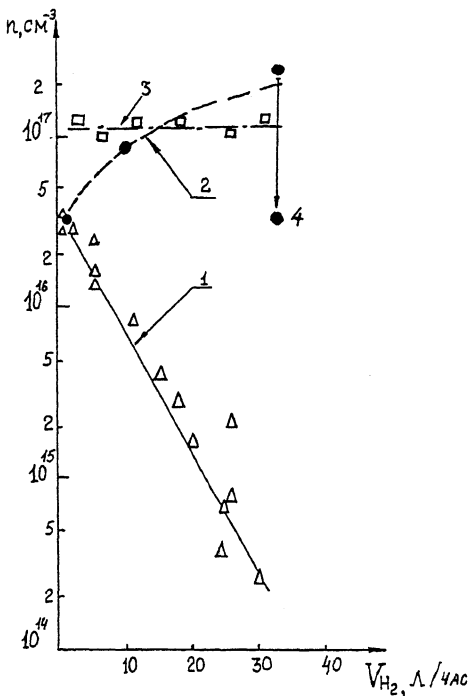


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей заряда при $T=293\text{ K}$ в эпитаксиальных слоях арсенида галлия от величины потока водорода. Кривые 1, 3 получены при температуре начала роста слоя $850\text{ }^\circ\text{C}$, кривая 2 и точка 4 – при температуре начала роста $750\text{ }^\circ\text{C}$. Кривые 1, 2 и точка 4 – рост в потоке водорода, кривая 3 – в потоке аргона. Точка 4 получена при росте в потоке водорода 33 л/ч с предварительным отжигом раствора-расплава в течение 2 часов при $T=850\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке водорода 0.5 л/ч .

так называемую „фоновую“ концентрацию. Многократные эксперименты по определению „фоновой“ концентрации показали, что ее величина в слоях *GaAs* достаточно хорошо воспроизводима и определяется чистотой водорода и качеством материала кассеты при прочих равных условиях.

Мы полагаем, что влияние потока водорода аналогично по природе предэпитаксиальному отжигу раствора-расплава при постоянной температуре.

Изменение концентрации носителей заряда под действием отжига происходит по нескольким причинам. Во-первых, отжиг в атмосфере водорода приводит к восстановлению (удалению) окислов галлия и, следовательно, кислорода, а также серы и других элементов шестой группы таблицы Менделеева, которые являются донорами в *GaAs*

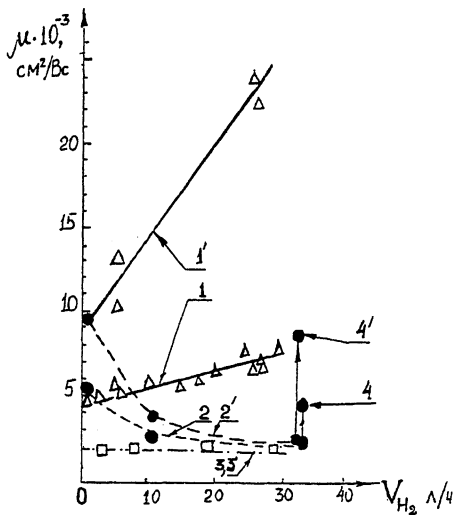


Рис. 2. Зависимость холловской подвижности от потока газа, измеренная при $T=293$ К (1, 2, 3 и точка 4) и $T=77$ К (1', 2', 3' и точка 4'). Остальные обозначения те же, что и на рис.1.

[2, 3]. Во-вторых, увеличение концентрации вакансий мышьяка при отжиге (за счет высокого давления паров As) приводит к росту концентрации примесей, расположенных на местах вакансий мышьяка [4].

Поскольку основными примесями в галлии, являющемся растворителем при ЖФЭ, служат C , Si , S [5], и при этом сера на местах вакансий мышьяка - донор, а C , Si - акцептор, то, можно предположить, что уменьшение концентрации носителей заряда и увеличение их подвижности объясняются одновременным уменьшением концентрации доноров и увеличением концентрации акцепторов [2]; эти процессы зависят от температурного диапазона, в котором происходит рост или отжиг слоев [3]. С нашей точки зрения, оба эти процесса связаны с химическим взаимодействием элементов расплава с водородом. Поэтому увеличение времени отжига (что обычно приводит к падению концентрации носителей заряда и росту их подвижности) полностью равноценно увеличению потока водорода, т.е. количеству молекул водорода, провзаимодействовавших с галлиевым раствором-расплавом и количеством мышьяка, унесенного за время отжига (пропорциональном потоку водорода).

Справедливость этого предположения подтверждается тем, что при замене водорода на химически чистый аргон не наблюдается влияния величины потока на концентрацию и подвижность носителей заряда, выращенных в том же температурном диапазоне $850-825^{\circ}C$ (кривые 3, 3' на рис. 1, 2). Большая величина концентрации

носителей заряда в этом случае согласуется с высказанным предположением, поскольку аргон не является восстановителем и не уменьшает концентрацию доноров. В то же время, при таком уровне концентрации „фоновых“ доноров ($2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) уменьшение концентрации электронов за счет увеличения компенсации не существенно, т.к. уровень акцепторных центров в нелегированных эпитаксиальных слоях $GaAs$ n -типа не превышает $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [2, 6-8].

Вывод об одновременном уменьшении концентрации доноров и увеличении концентрации акцепторов с ростом потока водорода не противоречит наблюдаемому увеличению подвижности электронов с уменьшением их концентрации (см. рис. 1, 2). Можно считать экспериментально установленным, что при температуре 77 К подвижность электронов в эпитаксиальных слоях $GaAs$ (при $\mu = 10^4 \text{ см}^2/\text{В с}$) определяется двумя механизмами рассеяния - на ионах примеси (μ_i) и на областях пространственного заряда (μ_{sq}) [6-8]. Поскольку μ_{sq} не зависит от концентрации электронов, а при данной суммарной концентрации ионов доноров и акцепторов μ_i растет с ростом концентрации электронов, то объяснить наблюдаемое падение подвижности с увеличением концентрации электронов возможно только предположив уменьшение с потоком водорода суммарной концентрации ионов примеси или возрастанием концентрации областей пространственного заряда.

Экспоненциальная зависимость концентрации носителей заряда от потока водорода аналогична экспоненциальной зависимости от времени отжига, поскольку определяется химическими процессами взаимодействия на границе жидкой фазы (раствора-расплава) и газообразной среды (водорода). Подтверждением того факта, что процессы „очистки“ в потоке водорода определяются массой протекающего водорода, является наблюдаемое нами падение концентрации носителей заряда по толщине эпитаксиального слоя $GaAs$ (рис. 3), что, с нашей точки зрения, объясняется различными условиями кристаллизации в начале и в конце роста слоя. Действительно, распределение концентрации электронов отражает тот факт, что кристаллизация по мере роста слоя происходит из раствора-расплава, в большей степени очищенного от окислов галлия и серы и более обедненного по мышьяку. Поэтому, с одной стороны, по толщине слоя падает концентрация доноров, обусловленных примесями элементов VI группы, а с другой, растет число акцепторов - примесей элементов IV группы на местах вакансий мышьяка.

Известно [3], что условия очистки от окиси галлия и элементов VI группы, а также вхождение элементов IV группы на места вакансий As существенно зависят от температуры отжига (роста) $GaAs$. Это приводит к тому, что отжиг при температуре менее 770°C практически не приводит к падению концентрации доноров [2].

В интервале температур роста $750 - 720^\circ \text{C}$ наблюдается качественно иная зависимость параметров слоев от потока водорода: концентрация электронов растет, а подвижность падает с увеличением

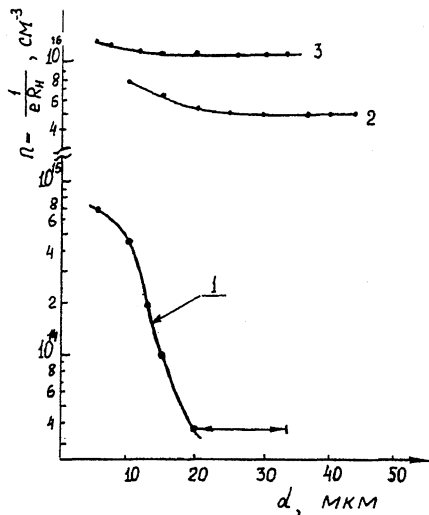


Рис. 3. Изменение концентрации носителей заряда ($T=293$ К) по толщине эпитаксиальных слоев, выращенных при $T=850$ °С (кривая 1 на рис. 1) при потоке водорода (л/ч): 1 - 27, 2 - 10, 3 - 5.

потока (кривые 2, 2' на рис. 1, 2). По аналогии с процессами, происходящими при отжиге [2], этот факт можно объяснить, если исходить из того, что при более низкой температуре замедляются реакции восстановления окиси галлия и удаления серы из раствора-расплава, то есть имеет место более высокий донорный фон. Последнее обусловлено, с одной стороны, большим содержанием элементов VI группы, в частности, серы, в растворителе (согласно ГОСТ содержание серы в Ga-99.9999' значительно превышает содержание в нем других примесей) и, с другой стороны, большим коэффициентом распределения (КР) серы. Известно [4], что при ЖФЭ из расплава галлия КР донорных примесей VI группы, занимающих места в мышьяковой подрешетке арсенида галлия, на несколько порядков превышает КР донорных примесей, встраивающихся в подрешетку галлия, к тому же он увеличивается с понижением температуры роста.

Если высказанное предположение о причинах роста концентрации электронов и падения их подвижности с потоком водорода при пониженных температурах верно, то предварительная очистка раствора-расплава путем отжига должна устранять наблюдаемую зависимость. Эксперимент подтвердил эту гипотезу - не происходит роста концентрации электронов при изменении потока водорода от 0.5 до 33 л/ч в слоях выращенных при 750-720 °С (точки 4, 4' на рис. 1, 2).

Таким образом, впервые показана возможность управления в широких пределах концентрацией носителей заряда в слоях арсенида галлия изменением потока водорода через реактор и рассмотрена возможная природа этого эффекта.

Авторы благодарят П.Г. Петросяна за проведение некоторых измерений и С.В. Новикова, стимулировавшего подготовку данной статьи к печати.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] У ф и м ц е в В.Б., А к ч у р и н Р.Х. Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии. М.: Металлургия, 1983.
- [2] L i n L., F a n g Z h., Z h o u B. and al. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 56. P. 533-540.
- [3] Б о р и с о в а Л.А. В сб.: Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука, 1981. С. 229-236.
- [4] Р ы т о в а Н.С., Ф и с т у л ь В.И. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 6. С. 1109-1111.
- [5] Я к у ш е в а Н.А., Ж у р а в л е в К.С., Ш е г а й О.А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 11. С. 2083-2086.
- [6] К а т о д а Т., S u g a n o Т. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. N 8. P. 1066-1073.
- [7] S t r i n g f e l l o w G.B. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 6. P. 4178-4183.
- [8] S a x e n a A.K., S i n h a A.K., A d a m s A.R. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. N 2. P. 1599-1611.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР,
Ленинград

Поступило в Редакцию
10 мая 1991 г.