

Получение слоев ВGaAs методом МОГФЭ на подложках GaAs

© Д.А. Пряхин[†], В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, Д.М. Гапонова,
А.В. Мурель, В.И. Шашкин, S. Rushworth*

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Epichem Company,
Bromborough, Wirral, UK

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 16 июня 2004 г.)

Сообщается о получении эпитаксиальных слоев $V_xGa_{1-x}As$ на подложке GaAs методом металлорганической газовой эпитаксии при пониженном давлении. В качестве источников бора, галлия и мышьяка использовались триэтилбор, триметилгаллий и арсин. Были подобраны оптимальные условия роста. Слои были исследованы методами рентгеновской дифракции, вторичной ионной масс-спектрометрии и фототоковой спектроскопии. Результаты вторичной ионной масс-спектрометрии показали равномерное распределение бора по толщине слоя. По данным фототоковой спектроскопии ширина запрещенной зоны ВGaAs уменьшается с ростом концентрации бора.

1. Введение

Развитие оптоэлектроники постоянно требует создания новых материалов. При использовании подложек GaAs основной тип материалов для эпитаксиальных слоев — это твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$. В настоящее время большие усилия прилагаются для освоения твердых растворов с включением азота. Новым материалом в этом ряду являются твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$ с замещением катиона А атомами бора. Возможность создания эпитаксиальных слоев типа $V_xGa_{1-x}As$ связана, в частности, с использованием триэтилбора в металлорганической газовой эпитаксии (МОГФЭ). Исследования в этом направлении находятся в начальной стадии. Имеется лишь небольшое число работ, посвященных технологии получения твердого раствора ВGaAs методом МОГФЭ и анализу их свойств [1–5].

По данным [6–8] ширина запрещенной зоны ВAs составляет $E_g = 1.46$ эВ, поэтому введение бора в GaAs позволяет изменять E_g получаемого материала, однако диапазон ее изменения невелик. В работе [9] отмечается уменьшение ширины запрещенной зоны на 50 мэВ при содержании бора 0.06%. Обратное утверждение встречается в работе [3], в которой авторы отмечают увеличение величины E_g на 4–8 мэВ на 1% вошедшего бора. Такие расхождения свидетельствуют о недостаточной изученности данного вопроса.

Вполне очевидным является уменьшение параметра решетки при увеличении концентрации бора в растворе $V_xGa_{1-x}As$, поскольку атом бора обладает заметно меньшим тетраэдрическим ковалентным радиусом, чем Ga. Для кубического ВAs параметр решетки, по данным [6–8], составляет 0.477 нм. Поэтому упругорастянутые эпитаксиальные слои $V_xGa_{1-x}As$ на подложке GaAs могут быть использованы в качестве компенсирующих упругую деформацию в ге-

тероструктуре с упруго сжатыми слоями $In_xGa_{1-x}As$. При совместном введении атомов В и In можно получить четверное соединение $V_xIn_yGa_{1-x-y}As$, согласованное с подложкой GaAs по параметру решетки.

В настоящем сообщении мы представляем результаты работы, цель которой заключалась в получении эпитаксиальных слоев ВGaAs методом МОГФЭ.

2. Эксперимент

Эпитаксиальный рост слоев ВGaAs проводился на установке МОГФЭ „EPIQUIP“ с горизонтальным реактором при пониженном давлении (100 Торр). Источниками В, Ga и As служили триэтилбор (ТЕВ), триметилгаллий (ТМГ) и арсин соответственно. Температура роста составляла 600°С. Слои выращивались на полуизолирующих или легированных подложках арсенида галлия. Предварительно на подложке выращивался буферный слой GaAs толщиной примерно 0.1 мкм также при 600°С.

В качестве газа-носителя использовался водород. Величина общего потока через реактор составляла 8 л/мин. Слои выращивали при парциальных давлениях реагентов в газовой фазе от 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-2}$ мбар для триэтилбора и от $2 \cdot 10^{-3}$ до $5.6 \cdot 10^{-3}$ мбар для триметилгаллия. Для обеспечения этих значений устанавливались соответствующие температуры барботеров и величины потоков газа-носителя через них. Давление пара для триэтилбора (P) рассчитывалось из следующего уравнения [5]:

$$\lg P = 2.91408 - \frac{753.261}{T - 112.631},$$

где T — абсолютная температура в К, P — давление в мбар.

[†] E-mail: pda@ipm.sci.nnov.ru
Fax: (8312) 675535

Содержание бора в газовой фазе можно характеризовать мольной долей триэтилбора X_V :

$$X_V = \frac{[\text{TEB}]}{[\text{TEB}] + [\text{TMG}]},$$

где $[\text{TEB}]$ и $[\text{TMG}]$ — парциальные давления компонентов в газовой фазе. В процессе эксперимента величину X_V изменяли от 0.3 до 0.9.

Полученные эпитаксиальные слои были исследованы методом рентгеновской дифракции (РД) с использованием дифрактометра ДРОН-4 (монохроматор $\text{Ge}(400)$, излучение $\text{CuK}\alpha_1$). Распределение элементов по толщине эпитаксиального слоя определялось методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использованием масс-спектрометра „Шиповник-3“ (пучок O_2^+ , 10 кэВ, растр 600×600 мкм²). Для исследования образцов также были использованы методы C - V -профилирования и фототоковой спектроскопии.

3. Результаты и обсуждение

Толщина полученных эпитаксиальных слоев $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, определенная методами C - V -профилирования и РД, изменялась от 0.2 до 0.5 мкм. В отличие от слоев GaAsN они имеют проводимость n -типа. Содержание бора определяли по спектрам РД с учетом упругой

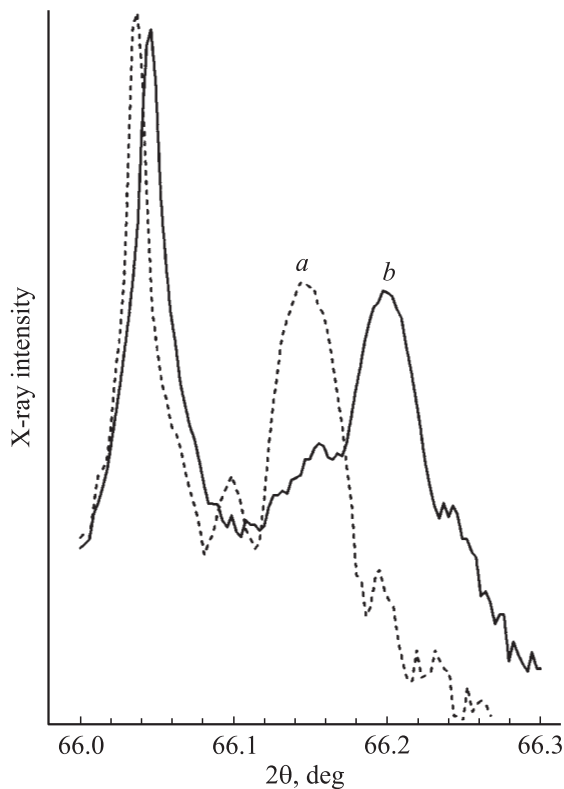


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции образцов $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. *a* — легированная подложка, (100), разориентация 2° в направлении (110), $x = 0.5\%$; *b* — полупроводящая подложка (100), разориентация 0° в направлении (110), $x = 0.7\%$.

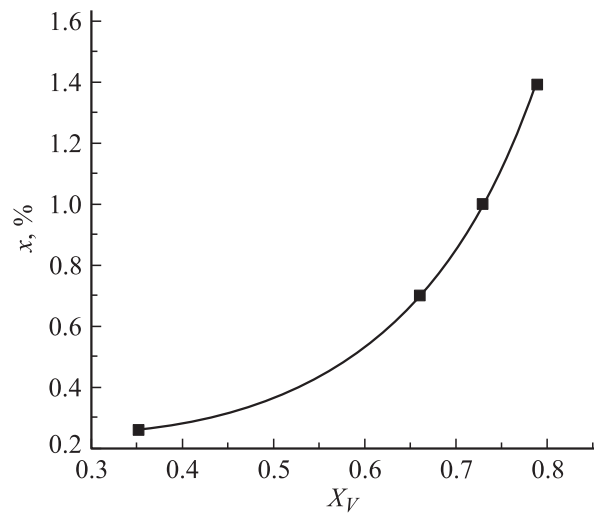


Рис. 2. Зависимость концентрации BAs (x) в слое $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от мольной доли триэтилбора в газовой фазе X_V .

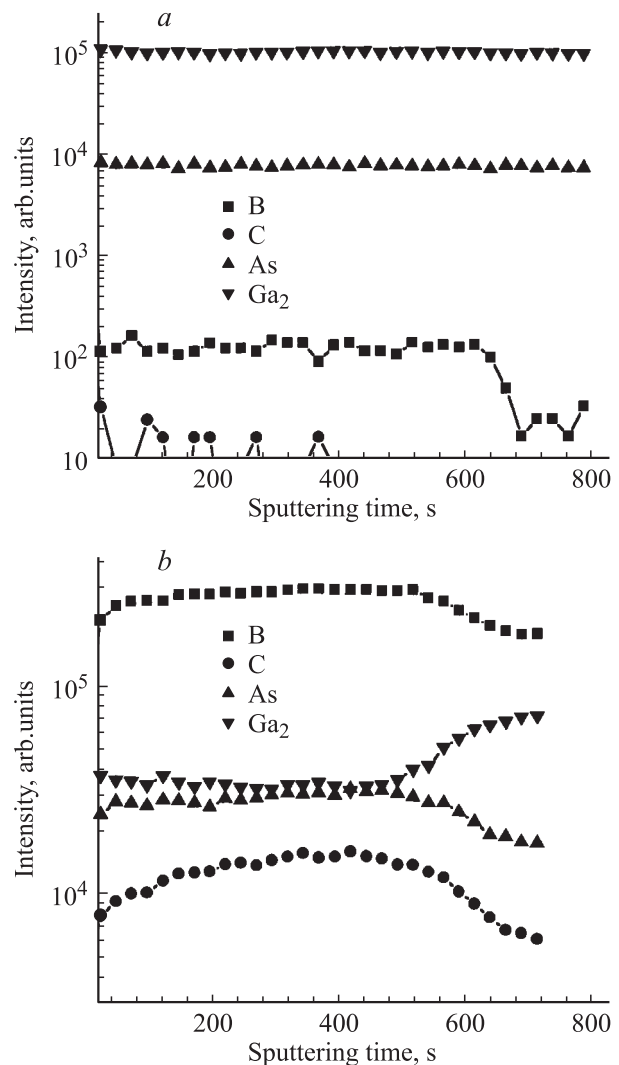


Рис. 3. Профили элементов в эпитаксиальной пленке $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученные по данным ВИМС. *a* — образец с $x = 0.7\%$; *b* — образец, выращенный при $X_V = 0.9$.

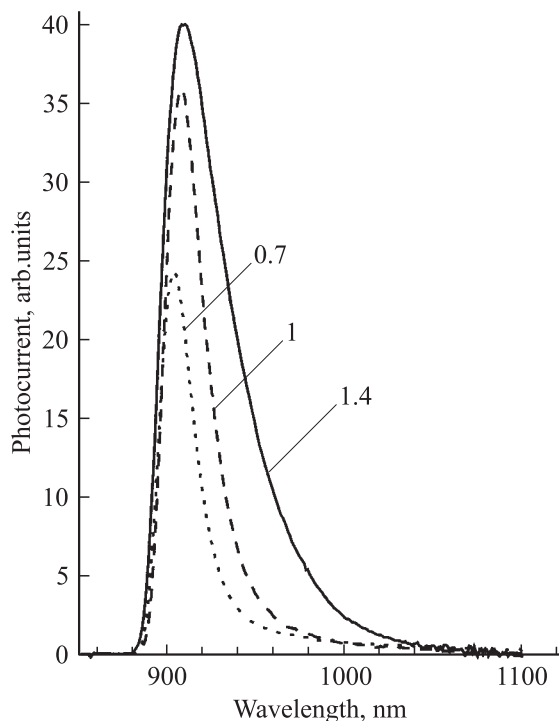


Рис. 4. Спектры фотопроводимости эпитаксиальных слоев $B_xGa_{1-x}As$ для значений $x = 0.7, 1$ и 1.4% .

деформации слоя. Пример спектров РД в окрестности пика (004)GaAs показан на рис. 1. Необходимо отметить, что во всех образцах содержание бора в слое, выращенном на полуизолирующей подложке ((100), разориентация 0° в направлении (110)) выше, чем на легированной ((100), разориентация 2° в направлении (110)).

Обнаружено очень сильное влияние изменения состава исходной газовой смеси на вхождение бора и качество получаемых слоев. Уменьшение парциального давления триметилгаллия приводит к снижению скорости роста и увеличению числа вакансий элементов III группы, что увеличивает степень вхождения бора (рис. 2), однако при значениях мольной доли триэтилбора в газовой фазе X_V более 0.85 происходит срыв эпитаксиального роста и на поверхности образуется поликристаллический либо аморфный слой с очень высоким содержанием В. Такой же эффект наблюдается при увеличении потока триэтилбора. Скорее всего, это связано с прохождением паразитных газофазных реакций и образованием на поверхности поликристаллического арсенида бора либо элементарного бора в поликристаллическом или аморфном состоянии.

Степень вхождения бора также увеличивается при увеличении потока арсина. В наших экспериментах соотношение концентраций элементов III и V групп [III]/[V] достигало 52.

Результаты анализа эпитаксиального слоя $B_xGa_{1-x}As$ при $x = 0.7\%$ методом вторичной ионной масс-спектрометрии приведены на рис. 3, а. Видно равномерное распределение элементов по толщине слоя. На рис. 3, б

приведено распределение для образца, полученного при срыве эпитаксиального роста. По сравнению с предыдущим слоем концентрация бора увеличивается примерно на 2 порядка. Высокое содержание углерода свидетельствует о наличии большого количества продуктов неполного разложения металлоорганических соединений, что может служить подтверждением версии о протекании паразитных гетерогенных реакций в газовой фазе.

На рис. 4 приведены спектры фотопроводимости для трех образцов $B_xGa_{1-x}As$ с различным содержанием бора. Увеличение концентрации бора приводит к затягиванию длинноволнового спада фототока, что свидетельствует о наличии оптических переходов с энергией меньше ширины запрещенной зоны GaAs в боросодержащих образцах. В работе [5] эти переходы связываются с энергией перехода (зона проводимости)–(уровень легких дырок в валентной зоне). Зона легких дырок при введении бора отщепляется от зоны тяжелых дырок из-за больших растягивающих напряжений в системе VGaAs–GaAs.

4. Заключение

Методом металлоорганической газофазной эпитаксии при пониженном давлении выращены эпитаксиальные слои $B_xGa_{1-x}As$ на подложке GaAs. Максимальное содержание ВAs в слоях составило $x = 1.4\%$. По данным фототочковой спектроскопии, ширина запрещенной зоны E_g полученных слоев VGaAs уменьшается с ростом концентрации бора и оценочное значение ΔE_g составляет величину порядка 100 мэВ для слоя с максимальным содержанием ВAs.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-02-17180.

Особая благодарность компании EPICHEM за предоставленные элементарноорганические соединения.

Список литературы

- [1] H. Dumont, J. Dazord, Y. Monteil, F. Alexandre, K. Goldstein. *J. Cryst. Growth*, **248**, 463 (2003).
- [2] H. Dumont, D. Rutzinger, C. Vincent, J. Dazord, Y. Monteil. *Appl. Phys. Lett.*, **82** (12), 1830 (2003).
- [3] J.F. Geinsz, D.J. Friedman, J.M. Oslon, Sarah R. Kurtz, R.C. Reedy, A.B. Swartzlander, B.M. Keyes, A.G. Norman. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (11), 1443 (2000).
- [4] J.F. Geinsz, D.J. Friedman, Sarah R. Kurtz, R.C. Reedy, G. Barber. *J. Electrochem. Soc.*, **30** (11), 1387 (2001).
- [5] V. Gottschalch, G. Leibiger, G. Benndorf. *J. Cryst. Growth*, **248**, 468 (2003).
- [6] H.M. Manasevit, W.B. Hewitt, A.J. Nelson, A.R. Mason. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3070 (1989).
- [7] S.M. Ku. *J. Electrochem. Soc.*, **113** (8), 813 (1966).
- [8] T.L. Chu, A.E. Hyslop. *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 412 (1974).
- [9] V.K. Gupta, M.W. Koch, N.J. Watkins, Y. Gao, G. Wicks. *J. Electron. Mater.*, **29**, 1387 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Growth of BGaAs layers on GaAs substrates by MOVPE

*D.A. Pryakhin, V.M. Daniltsev, Yu.N. Drozdov,
M.N. Drozdov, D.M. Gaponova, A.V. Murel,
V.I. Shashkin, S. Rushworth**

Institute for Physics of Microstructures
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

* Epichem Company, Bromborough, Wirral, UK

Abstract We report results of study epitaxial growth of BGaAs layers on GaAs substrates by low pressure metalorganic vapour phase epitaxy. We used trimethylgallium and triethylboron as group III precursors and arsine as the arsenic source. Growth conditions were discussed. Properties of grown layers were studied using *x*-ray diffraction, second ion mass-spectrometry (SIMS) and photocurrent spectroscopy (PS). Result of SIMS analysis shows uniform boron distribution in the layers. PS demonstrate the reduction band gap energy of BGaAs epitaxial layers with increasing boron concentration.