

К. т. н. С. К. ГУБА

Украина, г. Львов

Дата поступления в редакцию
08.09 1997 г.Оппоненты: д. ф.-м. н. И. М. ВИКУЛИН,
д. т. н. И. Е. МАРОНЧУКНИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МЕТОД
ХЛОРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ *Новый низкотемпературный изотермический метод хлоридной эпитаксии позволяет получить изопериодные гетероструктуры $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InP}$.**The new low temperature isothermic method of the chloride epitaxy allows to obtain isoperiodic heterostructures $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InP}$.*

При изготовлении полупроводниковых приборов, в частности полевых транзисторов, инжекционных лазеров на базе $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, особую роль играют методы получения полупроводниковых структур $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$. Способ и условия выращивания эпитаксиальных пленок определяют концентрацию остаточных примесей, структурных и точечных дефектов в них, т. е. электрофизические и оптические свойства. Из анализа литературных данных [1–3] видно, что для создания транзисторов микроволнового диапазона и интегральных схем наиболее широкое применение в промышленности нашла газофазная эпитаксия (ГФЭ). Твердые растворы $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ получают методом хлоридно-гидридной эпитаксии, а в случае повышенных требований к чистоте слоев перспективным является метод ГФЭ в хлоридных системах (ГФЭХС) [4].

Классический вариант метода хлоридной эпитаксии имеет ряд недостатков: временная нестабильность состава газа, поступающего в зону подложек, обусловленная изменениями площади и состава насыщенного мышьяком галлия в процессе роста; относительно высокие температуры (750–800°C); недостаточный диапазон надежно воспроизводимых скоростей осаждения (5...30 мк/ч). Кроме того, есть затруднения, связанные с подбором режимов роста, при котором обеспечивается высокая однородность пленки для различных типов слоев.

Применение низкотемпературного метода эпитаксии решает не только проблему создания резких гетеропереходов, но и способствует существенному совершенствованию структуры гетерокомпозиций. С понижением температуры роста сильно возрастают критические напряжения образования дислокаций. Это приводит к тому, что вероятность релаксации напряжений несоответствия с образованием дислокаций резко уменьшается. Кроме того, снижаются величины термических напряжений и концен-

трация собственных точечных дефектов в эпитаксиальных слоях.

В последнее время были достигнуты успехи в получении слоев GaAs методом изотермического роста [5]. В этом случае остаточные концентрации загрязнений значительно снижаются при небольшом содержании AsCl_3 , а чистота выращиваемого слоя от его содержания не зависит. Метод изотермического роста обладает следующими достоинствами:

- легко осуществляемый контроль температуры за счет использования одной зоны печи;
- увеличение однородности пленки по толщине и концентрации примесей за счет помещения подложки вне зоны температурного градиента;
- уменьшение загрязнения пленки кремнием за счет снижения температуры источника по сравнению с обычной технологией.

Низкотемпературный изотермический хлоридный метод получения слоев $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ изучен недостаточно вследствие недостаточности знаний о формировании твердого поверхностного слоя жидких источников галлия и индия, формировании газовой фазы, а также о создании критического пересыщения, соответствующего началу зарождения и росту пленок твердого раствора $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$. Предположение о равновесном протекании химических реакций в зоне жидкофазных источников In и Ga, справедливое, как правило, для «классических» высокотемпературных режимов, неприемлемо при температурах 500...700°C. Состав газовой фазы на выходе из зоны источников определяется в указанном температурном интервале кинетикой реакций и зависит не только от температуры и исходного состава, но и от поля скоростей газового потока в реакторе, его геометрии, площади источника [6].

В различных модификациях методов эпитаксии используют следующие основные схемы формирования смеси хлоридов индия и галлия: с отдельными каналами для In и Ga, с одноканальным источником со смесью In и Ga, с одноканальным многоячейным источником и отдельным размещением In и Ga (рис. 1).

Как показали эксперименты, для создания критического пересыщения при изотемпературных ус-

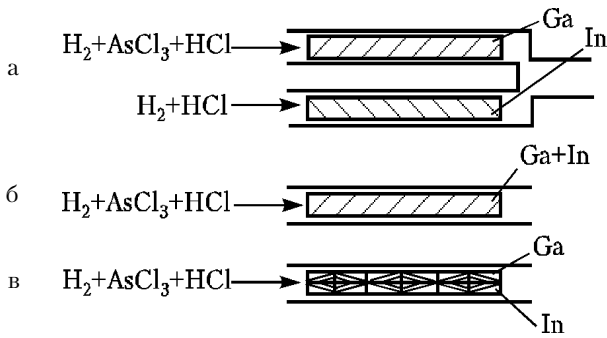


Рис. 1. Схемы источников In и Ga:

а – раздельные каналы In и Ga; б – смесь In+Ga; в – раздельные ячейки In и Ga

ловиях роста ($T_{ист} = T_{роста}$) твердых растворов $In_{1-x}Ga_xAs$ необходимо выполнение двух условий:

1) отношение концентраций C_{InCl} / C_{GaCl} в газовой фазе в зависимости от температуры может изменяться в интервале 20...50;

2) должен соблюдаться материальный баланс компонентов

$$C_{As_4} = C_{InCl} + C_{GaCl},$$

где C – концентрация соответствующих компонентов в газовой фазе.

Эти два условия практически невыполнимы при использовании источников второй и третьей конфигурации.

При использовании источников первой схемы возникают определенные сложности в обеспечении насыщения индия мышьяком из газовой фазы, что связано с высокой растворимостью мышьяка в индии, которая более чем на порядок превышает растворимость мышьяка в галлии при тех же температурах. При использовании в качестве мышьякосодержащего компонента $AsCl_3$ типичной является ситуация, когда из-за взаимодействия In с HCl масса In-источника уменьшается более чем в два раза за время насыщения галлия мышьяком. Исследование кинетики формирования пересыщения газовой фазы в процессе эпитаксиального роста твердых растворов $In_{1-x}Ga_xAs$ в хлоридной газотранспортной системе $Ga - In - HCl - AsCl_3 - H_2 - He$ при температурах 500...700°C показали, что при использовании первой конфигурации источника, состоящей из комбинации ненасыщенного источника индия ($In - HCl$) и насыщенного мышьяком источника галлия ($Ga - AsCl_3$), роста слоев $In_{1-x}Ga_xAs$ не происходит [7]. Это можно объяснить тем, что в случае введения в каждый из источников компонентов с сопоставимыми исходными концентрациями первое условие не выполняется. Если в источник вводятся исходные компоненты в соотношении $C_{InCl} / C_{GaCl} = 20...50$, не выполняется второе условие роста твердого раствора.

Для устранения этого противоречия нами предложено использовать комбинированный источник

Ga+Bi. Растворимость висмута в галлии в интересующем нас интервале температур (500...700°C) составляет 0,5...1 ат. доли [8]. При получении эпитаксиальных структур $In_{1-x}Ga_xAs$ с использованием Ga+Bi-источника Bi является электрически неактивной изовалентной примесью. Так, концентрация Bi в эпитаксиальных слоях GaAs ничтожно мала и не превышает 10^{18} см^{-3} , а при легировании висмутом GaAs очищается от кремния, что приводит к резкому возрастанию подвижности носителей тока [9]. В работе [7] приведены найденные методом УФ-спектроскопии кинетические зависимости взаимодействия компонентов в системах $(Ga+Bi) - HCl - H_2$ и $(Ga+Bi) - AsCl_3 - He$. В системе $(Ga+Bi) - AsCl_3 - H_2$ насыщение газовой фазы в источнике $(Ga+Bi)$ возможно при температуре не ниже 800–850°C. В системе $(Ga+Bi) - AsCl_3 - He$ такое насыщение достигается уже при температуре 550–600°C, что позволяет использовать эту систему в качестве хлоридгаллиевого поставщика для низкотемпературного синтеза изопериодных гетероструктур $In_{1-x}Ga_xAs$ ($x \leq 0,5$).

Для получения структурно совершенных изопериодных гетероструктур $In_{1-x}Ga_xAs$ проводилась оптимизация температурного режима роста и формирования состава газовой фазы системы $In - HCl - H_2 - (Ga+Bi) - AsCl_3 - He$. Температура роста изменялась в интервале 550...700°C, входная концентрация $AsCl_3$ составляла $5 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-2}$ мольных долей, давление $HCl = 5,8 \text{ мм рт. ст.}$

Определен оптимальный технологический режим роста слоев $In_{1-x}Ga_xAs$ с минимальным разбросом 3% по толщине и составу для двух слоев площадью 20 см^2 . Получение изопериодных структур $In_{1-x}Ga_xAs$ с высокой однородностью по толщине и составу можно объяснить тем, что при найденном нами режиме роста скорость встраивания атомных компонентов в структуру растущего слоя сравнима со скоростью их массопереноса. Использование схемы формирования смеси с раздельными каналами источников In и $(Ga+Bi)$ (рис.2) дает возможность путем изменения соотношения C_{Ga} / C_{Bi} в одном из каналов, концентраций HCl и $AsCl_3$ и скоростей потоков H_2 и He управлять составом газовой фазы при низкотемпературном (500...680°C) изотермическом осаждении гетероструктур $In_{1-x}Ga_xAs$. Эти гетероструктуры были получены на подложках InP (100) и $GaAs$ (100), $GaAs$ (110), $GaAs$ (311) *B*. Скорость роста полученных на этих подложках

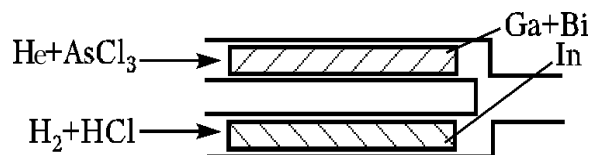


Рис. 2. Схема источников In и Ga+Bi при низкотемпературной изотермической эпитаксии $In_{1-x}Ga_xAs$

структур соответствовала на InP (100) — 5, GaAs (100) — 5,5, GaAs (110) — 10,2, GaAs (311) B — 10,6 мкм/ч. Минимальная скорость роста сравнима со скоростями роста при молекулярно-лучевой и гидридной эпитаксии из металлоорганических соединений.

Структурное совершенство и состав гетероструктур определялись методом двухкристальной рентгеновской спектроскопии и рентгенотопографическим способом Берга — Баррета — Ньюкирка. Плотность дислокаций (N_D) в гетероструктурах $In_{1-x}Ga_xAs$, полученных на подложках GaAs, составляла $10^7 - 10^8$ см⁻². В этих же гетероструктурах, полученных на подложках InP, $N_D = 10^5 - 10^7$ см⁻². Разброс плотности дислокаций в пределах одной подложки не коррелирует с координатой подложки в реакторе и определяется в основном неоднородностью дислокационной структуры самой подложки и дислокациями, возникающими из-за различия периодов решеток подложки и слоя. Дислокации выявлялись в виде сеток или отдельных сегментов в зависимости от величины несоответствия периодов решеток. Наиболее качественными в структурном отношении были гетероструктуры $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ на подложках InP с $N_D = 10^5$ см⁻². Эти изопериодные гетероструктуры представляют интерес в связи с возможностью создания на их основе транзисторов микроволнового диапазона [10] и инжекционных лазеров [11].

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан низкотемпературный изотермический метод хлоридной эпитаксии осаждением твердых растворов $In_{1-x}Ga_xAs$. Получены изопериодные гетероструктуры $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ на подложках InP с высоким структурным совершенством. Возможность получения этим методом сложных гетероструктур не уступает возможностям методов газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений и молекулярно-лучевой эпитаксии, а по степени чистоты превосходит последние. Это дает основание использовать разработанный метод для со-

здания транзисторов микроволнового диапазона и инжекционных лазеров.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Соломон П. М. Сравнение полупроводниковых приборов для скоростных логических схем // ТИИЭР. — 1982. — Т. 70, № 5. — С. 88 — 112.
2. Иден П. С. Сравнение перспективности различных приборов на GaAs для сверхскоростных СБИС // Там же. — № 1. — С. 8 — 17.
3. Ганина В. И., Грачева Т. Г., Колявина Т. М. и др. Наивысшие параметры основных классов изделий электронной техники, достигнутые к 1988 г. // Зарубежная электронная техника. — 1988. — Вып. 326. — С. 157.
4. Гудз Э. С., Марончук И. Е. Получение и свойства высококачественных эпитаксиальных слоев GaAs // Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1980. — Т. 16, № 2. — С. 208 — 213.
5. Comeno J., Nagami M., Shibatani A., Ohkawa S. Arsenide and Related compounds // Inst. Phys. Conf. Ser. — 1980. — N 56. — P. 9.
6. Антонов И. В., Губа С. К., Жилиев Ю. В. и др. Формирование газовой фазы при эпитаксии слоев $In_{1-x}Ga_xV$ в хлоридно-гидридной системе // Электронная техника. Сер. Материалы. — 1991. — Вып. 3. — С. 58 — 60.
7. Voronin V. A., Guba S. K., Kulikov A. J. Gas-phase composition analysis with absorption UV spectroscopy method in $In_{1-x}Ga_xAs$ Growth in CVD process // ICAM-96, E-MRS — Strasburg, June 4-7, 1996. — A-1/p9-A-15.
8. Евгеньев С. Б., Ганина Н. В. Фазовые равновесия в системе Ga—Bi—GaAs // Изв. АН СССР Неорган. матер. — 1985. — Т. 20, № 4. — С. 581 — 582.
9. Ганина Н. В., Уфимцев В. Б., Фистуль В. М. Очистка арсенида галлия изовалентным легированием // Письма в ЖТФ. — 1982. — Т. 8, № 10. — С. 620 — 623.
10. RCA Review, 2 // Special issue on microwave technology. — 1981. — P. 499 — 782.
11. Olsen G. H., Pearsall T. P., Wiley J. P. Progress in crystal growth and characterization // GaInAsP alloy semiconductors, London. — 1982. — P. 1 — 41.

ЧИТАТЕЛЬ ЗАИНТЕРЕСОВАЛСЯ

ПОЛИМЕРНЫЕ ПАСТЫ ДЛЯ РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ И ПРИБОРОСТРОЕНИЯ (Публикация в «ТКЭА», 1997, № 2, с. 48.)

Украина, 270003, г. Одесса, ул. Церковная, 19, АО «Медлабортехника».
Главный конструктор Попов Виталий Иванович.
Тел. (0482) 209-243, факс (0482) 33-13-03.