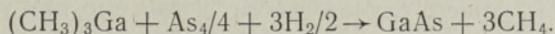


Х. КОППЕЛ, П. ЛЫУК, И. РАММО, Юлле ВАРЕС,
 В. ВАБСОН, А. ЗОРИН, И. ФЕЩЕНКО

ВЫРАЩИВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ МЫШЬЯКА

(Представил К. К. Ребане)

Для получения эпитаксиальных пленок соединений типа A^3B^5 широко применяется термическое разложение металлоорганических соединений (МОС) элементов третьей группы совместно с гидридами элементов пятой группы — т. н. МОС-гидридный метод. По качеству получаемого материала он не уступает методу жидкостной эпитаксии, а по возможности наращивания очень тонких слоев даже превосходит его. Однако большие неудобства создает высокая токсичность гидридов. Токсичность можно снизить путем замены гидридов парами соответствующих элементов. Замена арсина парами мышьяка также уменьшает число возможных источников вредной примеси кислорода. Возможность и целесообразность такой замены подтвердились при выращивании эпитаксиальных пленок фосфида галлия разложением МОС в присутствии паров фосфора вместо фосфина [1], а также при получении пленок фосфида индия [2], причем авторами последнего исследования разработана оригинальная методика: хотя источником фосфора служит фосфин, реакция протекает между триэтилиндием и парами фосфора. Предварительное термическое разложение фосфина на пары фосфора и водород применено также при эпитаксиальном выращивании четверных сплавов $GaInAsP$ [3]. Нами исследовалась замена арсина парами мышьяка в случае выращивания эпитаксиальных пленок арсенида галлия термическим разложением триметилгаллия. Процесс происходит согласно следующей суммарной химической реакции:



В триметилгаллии, очищенном ректификацией, общее содержание 18 контролируемых неорганических примесей не превышало $1 \cdot 10^{-4}\%$, органических примесей было не более $1 \cdot 10^{-2}\%$. В мышьяке марки ос. ч. 21—5 общее содержание примесей составляло около $3 \cdot 10^{-4}\%$. Опыты велись в атмосфере водорода, имеющего точку росы не хуже $-40^\circ C$.

Принципиальная схема установки эпитаксии (рис. 1) аналогична применяемой в случае МОС-гидридного метода, но снабжена еще высокотемпера-

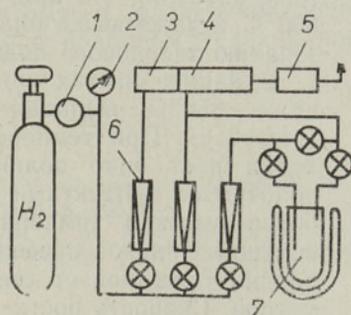


Рис. 1. Принципиальная схема установки эпитаксии: 1 — регулятор давления, 2 — манометр, 3 — дозатор паров мышьяка, 4 — реактор, 5 — печь для разложения отходов, 6 — ротаметры, 7 — дозатор паров триметилгаллия.

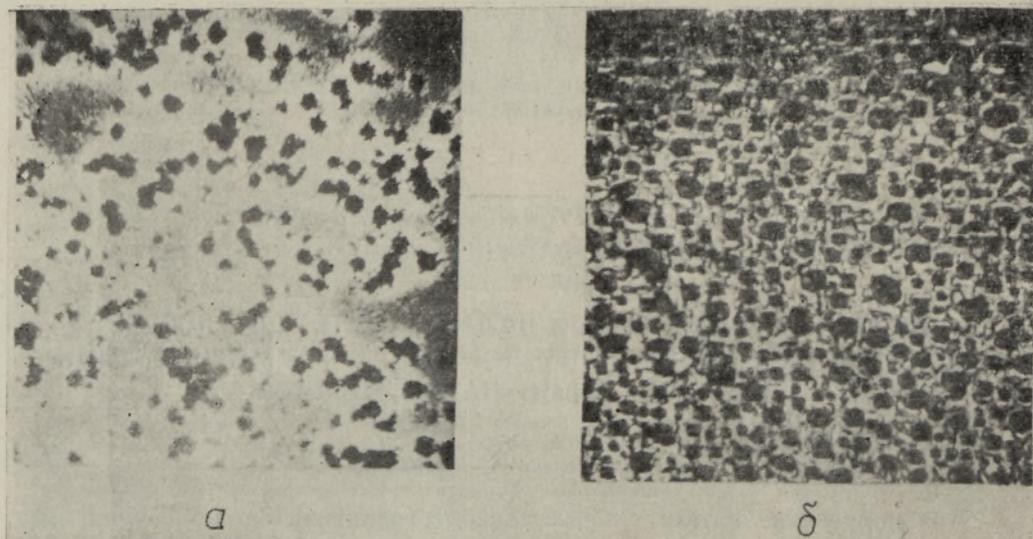


Рис. 2. Микрофотография поверхности образцов, выращенных при 800° (а) и 850°С (б). $\times 115$.

турным дозатором паров мышьяка. Температура дозатора поддерживалась от 400 до 600°С с точностью $\pm 0,5$ °С. Горизонтальный кварцевый реактор нагревался извне печью сопротивления. Точность поддержания температуры реактора была ± 1 °С.

Общий ход технологического процесса эпитаксии также аналогичен применяемому при совместном разложении МОС с гидридами. Подложки из монокристаллического полужолирующего арсенида галлия были обезжирены, протравлены и загружены в реактор. Нужные расходы водорода устанавливали в закрытом состоянии дозатора паров триметилгаллия, температуру которого поддерживали от -15 до 0°С. Общий расход водорода составлял от 1000 до 2000 мл \cdot мин $^{-1}$, расход водорода через дозатор паров мышьяка — от 100 до 200 мл \cdot мин $^{-1}$ и расход водорода через дозатор паров триметилгаллия — от 5 до 50 мл \cdot мин $^{-1}$. После вытеснения воздуха из установки включали нагреватели дозатора паров мышьяка и реактора и по достижении рабочих температур пропускали водород через дозатор паров триметилгаллия.

Особенность нашего случая состоит в том, что при термическом разложении триметилгаллия в присутствии паров мышьяка, по-видимому, трудно ожидать образования промежуточного комплекса с донорно-акцепторной связью между галлием и мышьяком, аналогичного образовавшемуся при термическом разложении триметилгаллия в присутствии арсина и способствующего образованию арсенида галлия. Кроме того, известно, что при термическом разложении при температурах до 800°С и даже выше индивидуальный триметилгаллий склонен к образованию твердого полимера с составом $(\text{GaCH}_3)_n$.

В наших опытах при рабочих температурах реактора значительно ниже 850°С выпадал неравномерный темный аморфный осадок (рис. 2, а). При температурах, близких к 850°С, как правило, происходил рост явно поликристаллического и, возможно, загрязненного побочными продуктами реакции арсенида галлия (рис. 2, б). При более высоких температурах наблюдался рост зеркально гладких сплошных пленок арсенида галлия с *n*-типом проводимости. Выращены пленки толщиной от десятых долей микрометра до нескольких микрометров. Скорость роста составляла от 0,05 до 0,2 мкм \cdot мин $^{-1}$.

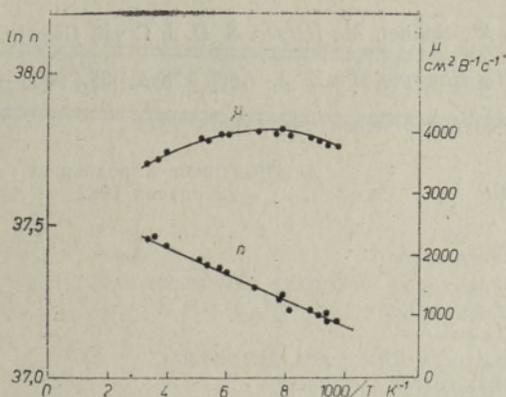


Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации электронов и их подвижности от обратной температуры.

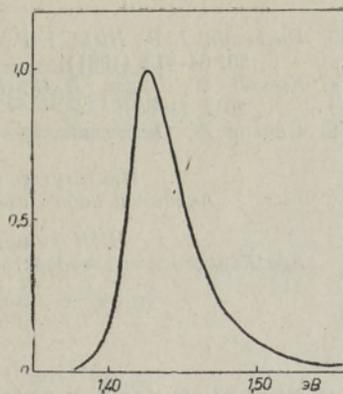


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции при 295 К.

Для определения типа, концентрации и подвижности носителей тока в выращенных пленках мы вытравили из них методами тонкопленочной технологии образцы, имеющие гантелеобразную форму. Измерения эффекта Холла проводили методом постоянного тока и постоянного магнитного поля. Образцы устанавливали в вакуумном криостате, где они могли охлаждаться до 100 К. Результаты измерения для неактивированного образца с толщиной выращенного слоя 3,3 мкм показаны на рис. 3.

Видно, что концентрация электронов, величиной порядка 10^{16} см^{-3} , весьма слабо зависит от температуры, что свидетельствует о малой энергии ионизации донорных уровней. Подвижность электронов при комнатной температуре составляла $3500 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. При понижении температуры эта величина сперва увеличивалась до $4100 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 130 К, а затем уменьшалась до $3800 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

На рис. 4 изображен спектр фотолюминесценции этого же слоя, измеренный при 295 К. Люминесценция возбуждалась гелий-неоновым лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 632,8 \text{ нм}$) мощностью 6 мВт. Спектральным прибором служил монохроматор SPM-2. Максимум спектра фотолюминесценции находился около 1,425 эВ, что хорошо соответствует спектрам люминесценции *n*-GaAs, описанным в литературе [4, 5].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при выращивании эпитаксиальных слоев арсенида галлия термическим разложением триметилгаллия токсичный арсин может быть заменен менее опасными в обращении парами мышьяка. Повышенная концентрация носителей тока и меньшая их подвижность в наших образцах по сравнению с данными для самых лучших образцов арсенида галлия, полученных в присутствии арсина, по-видимому, связаны с дефектами в материале. Эти дефекты могут быть обязаны кислороду, содержащемуся в водороде. Плотность дефектов может быть в дальнейшем уменьшена применением более чистого водорода и подбором условий эпитаксии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Graham, N. A. G., Gatti, A. P.* In: Proc. of Conf. of Ultrapurification of Semiconductor Materials. Boston—Massachusetts, 1961, p. 106.
2. *Duchemin, J. P., Bonnet, M., Beuchet, G., Koelsch, F.* In: Proc. 7th Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds, St. Louis (1978). (Inst. Physics, London), 45, 10—18 (1979).

3. Duchemin, J. P., Hirtz, J. P., Razeghi, M., Bonnet, M., Hersee, S. D. J. Cryst. Growth, **55**, 64—73 (1981).
4. Kressel, H., Dunse, J. U., Nelson, H., Hawrylo, F. Z. J. Appl. Phys., **39**, 2006—2011 (1968).
5. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М., «Мир», 1973.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22 апреля 1982

НИИ химии
при Горьковском государственном университете

H. KOPPEL, P. LOUK, I. RAMMO, Ülle VARES,
V. VABSON, A. ZORIN, I. FESTSENKO

GALLIUMARSENIIDI EPITAKSIAALKILEDE KASVATAMINE TRIMETÜÜLGALLIUMI PÜROLÜÜSI TEEL ARSEENIAURUS

Artiklis kirjeldatud katsetes, kus tavakohase arsiini asemel kasutati arseeniauru, saadud leegerimata galliumarseniidi kilede elektronide liikuvus toatemperatuuril oli $3500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, kui nende kontsentratsioon oli 10^{16} cm^{-3} .

H. KOPPEL, P. LOUK, I. RAMMO, Ülle VARES,
V. VABSON, A. ZORIN, I. FESTSENKO

GROWTH OF GALLIUM ARSENIDE EPITAXIAL LAYERS, BY PYROLYSIS OF TRIMETHYLGALLIUM IN THE PRESENCE OF ARSENIC VAPOR

Gallium arsenide epitaxial layers were grown by pyrolysis of trimethylgallium in the presence of arsenic vapor instead of arsine. The trimethylgallium used in our experiments was purified by rectification. Epitaxial growth was performed in a horizontal quartz reactor. The growth system was developed from a conventional metalorganic compound chemical vapor deposition system. In addition to the usual evaporators of metalorganic compounds it contained a high-temperature evaporator to ensure the desired pressure of arsenic vapor. Evaporation temperatures of arsenic and trimethylgallium ranged from 400 to 600 °C and from -15 to 0 °C, respectively. Epitaxial layers were grown on polished and etched semiisolating GaAs substrates at temperatures ranging from 850 to 900 °C. The growth temperature was measured with a Pt—PtRh thermocouple. Growth rates ranged from 0.05 to 0.2 $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$. The layers of undoped gallium arsenide exhibited a room-temperature electron mobility of $3500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at an electron concentration of 10^{16} cm^{-3} . However, the purity of the layers can be raised by an additional purification of the starting materials used in the process.