

## **OPTYMALIZACJA PROFILU KONCENTRACJI DOMIESZKI W WARSTWACH GaAs OTRZYMYWANYCH METODAMI MOVPE I HVPE**

\*) Włodzimierz Strupiński

W pracy przedstawiono niektóre problemy związane z domieszkowaniem warstw epitaksjalnych GaAs otrzymywanych metodami z fazy gazowej HVPE (wodorkowa) i MOVPE (z użyciem źródeł metaloorganicznych). Na przykładzie struktury FET wyjaśniono przyczyny występowania anomalii w profilu koncentracji nośników i sposób ich eliminacji.

### **1. WSTĘP**

Wynalezienie heterostruktur, studni kwantowych, supersieci, itp., służących do wytwarzania laserów, elementów luminescencyjnych, detektorów, tranzystorów polowych i bipolarnych stało się punktem zwrotnym w konstruowaniu coraz to nowych przyrządów półprzewodnikowych. Struktury te mogą być wykonane wyłącznie metodą epitaksji. Ich zastosowanie narzuca określone wymagania na sposób prowadzenia wzrostu: konieczność uzyskania wysokiej czystości, niskiej koncentracji defektów, ostrych przejść heterostruktur i supersieci, kontrolowanego profilu domieszki, bezpieczeństwa pracy oraz opłacalności rozumianej jako jednorodność i powtarzalność parametrów.

Nawet w najbardziej skomplikowanym procesie epitaksji spełnione muszą być podstawowe warunki niezbędne w realizacji prawidłowego wzrostu struktur półprzewodnikowych. Jednym z takich warunków jest zagadnienie obecności pierwiastków w stanie zjonizowanym, wbudowywanych do macierzystego materiału w wyniku autodomieszkowania i domieszkowania intencjonalnego.

---

\*) INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH,  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa



Rozwój technologii epitaksji, nowe konstrukcje urządzeń, czystsze materiały stwarzają coraz większe szanse eliminacji niekontrolowanego wpływu zanieczyszczeń pochodzących ze źródeł, elementów aparatury oraz otaczającego ośrodka, dając uczonym możliwość pełnej kontroli w kreowaniu materiału o żądanych właściwościach, co jest realizowane m.in. na drodze domieszkowania intencjonalnego.

## 2. METODY EPITAKSJI A DOMIESZKOWANIE

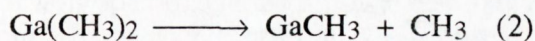
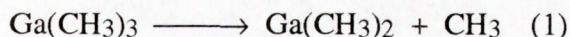
Struktury epitaksjalne arsenku galu wykonywane były w oparciu o metody epitaksji z fazy gazowej: HVPE (wodorkowa) i MOVPE (z użyciem źródeł metaloorganicznych). Uwagę skoncentrowano na strukturach typu: diody Schotky'ego, Gunna oraz tranzystory polowe MESFET. Odmienność mechanizmu domieszkowania w obydwu metodach determinuje proces samodomieszkowania zarówno jakościowo, jak i ilościowo. Metodę HVPE realizowano w oparciu o reaktor AMG - 500c firmy Applied Materials, o możliwości załadunku 28 płytek dwucalowych w jednym procesie. Wzrost z wykorzystaniem metaloorganicznych źródeł przeprowadzono na urządzeniu własnej konstrukcji oraz w reaktorze firmy Epiquipe, model EP - 25.

Podstawowa różnica dzieląca obie metody wynika ze sposobu transportu galu do strefy wzrostu. W metodzie HVPE gal przenoszony jest jako lotny związek - chlorek galu, powstały w wyniku reakcji ciekłego Ga z gazowym HCl. Termodynamika reakcji wymusza wysoką temperaturę wokół zbiornika kwarcowego będącego tym samym źródłem donorów Si. Warstwę domieszkuje się zwykle krzemem, siarką lub telurem uzyskując typ n lub cynkiem - typ p. Uzyskanie poziomu koncentracji poniżej  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  w warstwie niedomieszkowanej jest bardzo trudne ze względu na obecność wspomnianych donorów Si pochodzących z rozkładu kwarcu oraz z powodu tzw. pamięci grafitowych elementów grzejnych reaktora, które emitują zaadsorbowaną wcześniej domieszkę.

Metoda MOVPE wykorzystuje trójmetylogal (TMG) jako środek transportujący pierwiastek grupy III. Dekompozycję termiczną TMG oraz długi szereg rozmaitych reakcji cząstkowych występujących w reaktorze w czasie wzrostu, można sprowadzić, z punktu widzenia domieszkowania, do zagadnienia tworzenia grup  $\text{CH}_3$ , chętnie adsorbowanych na powierzchni płytki podłożowej GaAs i

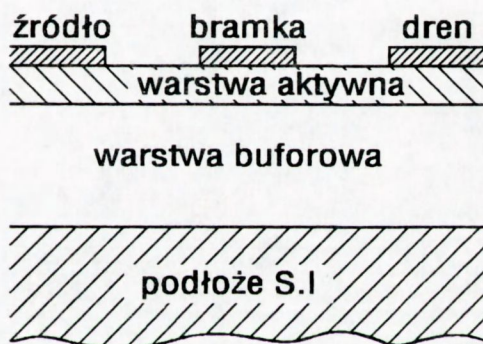


będących efektywnym, niekontrolowanym źródłem węgla wbudowywanego do warstwy [1,2]:



Jak wynika z eksperymentów, których rezultaty opublikowano w [4], koncentracja atomów Ga po pirolizie TMG jest o cztery rzędy mniejsza niż koncentracja GaCH<sub>3</sub>. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że uwolnienie trzeciej grupy metylowej CH<sub>3</sub> z cząsteczki TMG następuje na powierzchni płytki GaAs, co powoduje, że potencjalne możliwości auto-domieszkowania węglem są ogromne. W [5] zaobserwowano, że w temperaturze poniżej 620°C istnieje dodatkowy inny mechanizm wbudowywania węgla do warstwy, jednakże ten zakres temperatur ma mniejsze zastosowanie praktyczne w technologii MOVPE przy użyciu AsH<sub>3</sub>.

Zakładając, że dla danego układu, poziom zanieczyszczeń jest stały, koncentracja nośników w warstwie intencjonalnie niedomieszkowanej jest wynikiem bilansu koncentracji węgla zachowującego się jak akceptor, donorów pochodzących z TMG i AsH<sub>3</sub> (Si i Ge) [3] oraz defektów o ładunku ujemnym - głównie EL2. Wpływ emisji Si z elementów kwarcowych jest znikomy ze względu na znacznie niższe temperatury w porównaniu z HVPE.

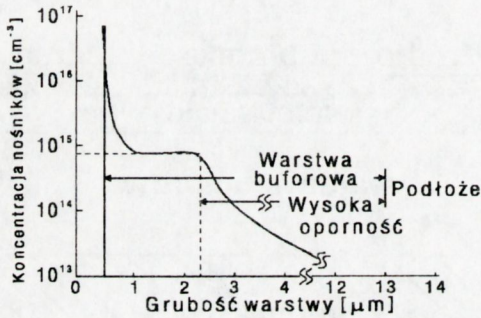


Rys. 1  
Struktura epitaksjalna MESAFET  
z warstwą buforową

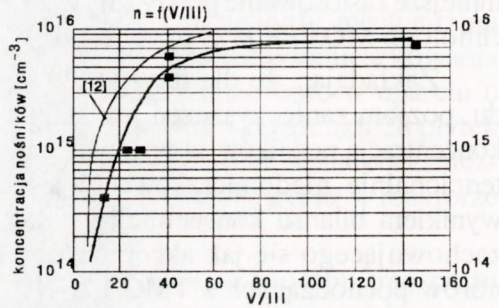
Najczęstszą domieszką stosowaną w metodzie MOVPE dla wytworzenia elektronowego typu przewodnictwa jest Si wprowadzany w postaci SiH<sub>4</sub>. Zagadnienie to jest dość szeroko omówione w licznych publikacjach.

### 3. PROBLEMY ZWIĄZANE Z DOMIESZKOWANIEM WARSTW GaAs

Tranzystor polowy MESFET jest przyrządem, którego jakość zależy od ruchliwości nośników większościowych płynących przez kanał, prędkości dryftowej, prądu nasycenia i wartości pola przebicia. Oprócz oczywistych parametrów materiałowych decydujących o częstotliwości odcięcia czy czasie przełączania, mamy do czynienia z szeregiem czynników pośrednich. Jednym z nich jest zagadnienie warstwy buforowej, która osadzana na podłożu półizolacyjnym ma stanowić przedłużenie półizolacyjnego podłoża przy jednoczesnym zabezpieczeniu warstwy aktywnej przed różnorodnymi efektami degradacyjnymi pochodzącymi z substratu - rys.1. Obecność warstwy buforowej zwiększa gradient przejścia w profilu



Rys. 2  
Profil koncentracji GaAs FET  
z warstwą buforową



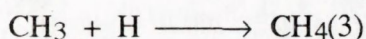
Rys. 3  
Zależność koncentracji nośników  
w warstwie epitaksjalnej (MOVPE)  
od stosunku molowego V/III

domieszki i pomaga utrzymać wysoką ruchliwość elektronów w całym obszarze warstwy. Rys. 2 przedstawia typowy profil koncentracji nośników w warstwie buforowej GaAs FET. Obszar wysokiej rezystywności jest wywołany dyfuzją akceptorów z podłoża do warstwy epitaksjalnej. Kompensują one donory w warstwie buforowej w sąsiedztwie podłoża. W pobliżu warstwy aktywnej koncentracja nośników jest znacznie większa. W związku z tym, właściwości niedomieszkowanej warstwy buforowej w znacznym stopniu zależą od właściwości podłoża - monokryształu GaAs. Wyraźne uniezależnienie od właściwości płytki

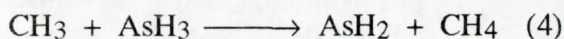


można uzyskać domieszkując warstwę buforową domieszką kompensującą, uważając, aby warstwa aktywna również nie została przez nią zadomieszkowana.

Właściwości warstwy buforowej są swoistym testem urządzenia i technologii. Rys.3 ilustruje w jaki sposób koncentracja nośników w warstwie epitaksjalnej niedomieszkowanej wykonanej metodą MOVPE jest uzależniona od stosunku molowego pierwiastków grupy V i III. Wartość koncentracji przy wysokim współczynniku V/III oddaje prawdziwy obraz zanieczyszczeń donorowych. Dzieje się tak, ponieważ produkowane na drodze pirolizy TMG metylowe grupy CH<sub>3</sub> reagują z monoatomowym wodorem tworząc metan CH<sub>4</sub>, zupełnie bezpieczny jeśli chodzi o zagrożenie inkorporacją węgla do warstwy. Źródłem atomowego wodoru jest m.in. AsH<sub>3</sub> ulegający rozkładowi termicznemu nad płytką podłożową [2]:

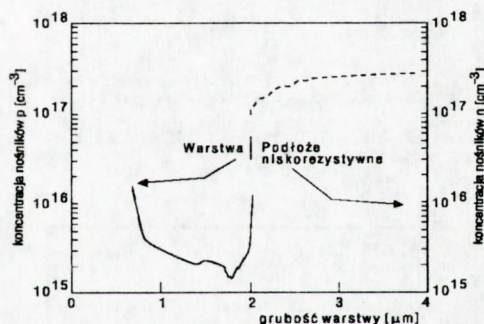


Według [6] arsenowodor reaguje także z CH<sub>3</sub> zgodnie z zapisem:



Tak więc, zwiększenie ciśnienia cząstkowego arsenowodoru w reaktorze powoduje eliminację węgla z powierzchni wzrastającej warstwy. Dla wysokiego V/III otrzymamy zatem materiał słabo skompensowany, którego oporność będzie od zanieczyszczeń wbudowanych w wyniku autodomieszkowania.

Poziom  $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  przy V/III > 40 uzyskano dla warstw osadzanych w reaktorze Epiquipe 25. Wyraźnie lepsze wyniki pochodzą z urządzeń MOVPE własnej konstrukcji i AMG-500c, ok.  $1 \cdot 10^{15}$ ,  $< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  odpowiednio, co znalazło również odzwierciedlenie w ruchliwości ( $107\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  w 77K). Zwiększenie ciśnienia cząstkowego AsH<sub>3</sub> powoduje także pewne reakcje strukturalne materiału warstwy. Wydatne zmniejszenie wakansów arsenowych obniża ilość podstawień węglowych w podsieci As. Dalsze przesylenie As powoduje generację defektów



Rys. 4  
 Profil koncentracji nośników  
 w warstwie GaAs typu p  
 uzyskanej przy stosunku V/III < 10



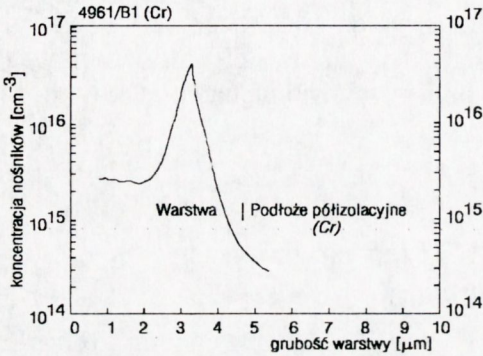
antystrukturalnych - As w węzle Ga kojarzonych z poziomem głębokich donorów EL2.

Jednakże w przypadku epitaksji poziom EL2 ma mniejsze znaczenie niż przy wytwarzaniu monokryształów, gdzie bilans koncentracji EL2 i zanieczyszczeń węglowych prowadzi do uzyskania półizolacyjnego materiału. Z kolei niedobór  $AsH_3$  w komorze reaktora epitaksjalnego powoduje silne domieszko-

wanie akceptorami węglowymi, co w konsekwencji prowadzi do powstania struktury o dziurowym typie przewodnictwa - rys. 4. Umiejętnie sterując stosunkiem V/III można uzyskać, w zależności od poziomu tła zanieczyszczeń w danym układzie, warstwę o dobrych właściwościach izolacyjnych. W przypadku urządzenia EP-25 optymalny stosunek V/III dla wysokorezystywnej warstwy buforowej wynosi 12.

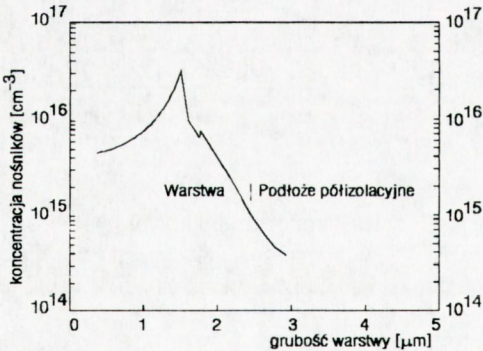
Przy zagadnieniu warstwy buforowej półizolacyjnej bardzo często pojawia się problem "przewodzącego interfejsu". Bywa, że nie zostaje on ujawniony na etapie wytwarzania materiału dyskwalifikując "z nieznanych przyczyn" przyrząd lub wprowadzając "ciekawe" efekty do pracy badawczej.

Rys. 5 przedstawia niedomieszko-  
waną warstwę wykonaną metodą HVPE na podłożu GaAs SI. Piek koncentracji do poziomu  $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  jest wyraźnie widoczny. Podobny efekt uzyskano w przypadku warstwy wykonanej metodą MOVPE (rys. 6), gdzie koncentracja osiągnęła  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Oczywiście konsekwencją takiego zjawiska jest utrata pełnej sprawności półizolacyjnej podłoża i warstwy buforowej. Obecność "przewodzącego interfejsu" zniekształca także



Rys. 5

Profil koncentracji nośników w warstwie GaAs HVPE z "przewodzącym interfejsem".



Rys. 6

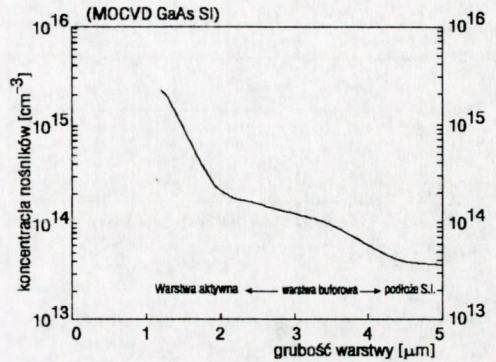
Profil koncentracji nośników w warstwie GaAs MOVPE z "przewodzącym interfejsem".



rezultaty pomiarów Hallowskich - struktur cienkowarstwowych - gdzie grubość warstwy aktywnej jest rzędu 0.1 - 0.2  $\mu\text{m}$ , a warstwy buforowej 2 - 3  $\mu\text{m}$ .

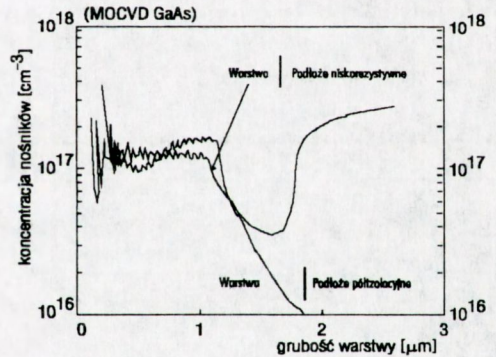
Przyczyn występowania piku koncentracji nośników na granicy podłoże/warstwa można doszukiwać się w procesach zachodzących w warstwie powierzchniowej płytki podłożowej poddanej obróbce termicznej, bądź procesach zachodzących w momencie rozpoczęcia wzrostu, czyli w obrębie warstwy epitaksjalnej. Biorąc pod uwagę płytkę podłożową, prawdopodobnym mechanizmem podwyższenia koncentracji, obok niewłaściwego przygotowania powierzchni, jest uwolnienie akceptorów z warstwy przypowierzchniowej, obserwowane zwłaszcza w przypadku płytek domieszkowanych chromem.

Elektryczne właściwości materiału domieszkowanego Cr są dość niestabilne. W trakcie wygrzewania obserwowano niską rezystywność do głębokości nawet kilkunastu mikrometrów [7, 8, 9, 10, 11] i elektronowy typ przewodnictwa wywołany wydyfundowaniem Cr pozostawiającego po sobie nieskompensowane płytkie donory. Z punktu widzenia epitaksji lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie w miejsce Cr - domieszki wanadu, którego współczynnik dyfuzji jest 10-krotnie mniejszy niż chromu. Oczywiście najskuteczniejszą drogą jest zastosowanie płytek GaAs SI niedomieszkowanych, o niskiej zawartości donorów Si (zastosowanie tygli z azotku boru) i węgla w ilości kompensowalnej przez głębokie donory EL2.



Rys. 7

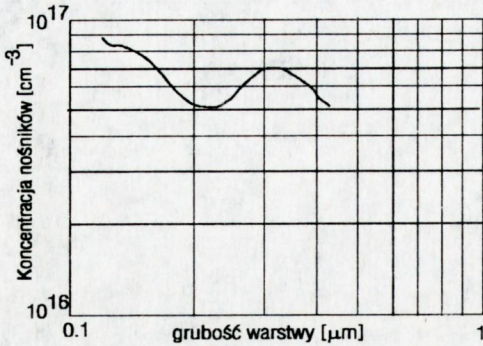
Poprawny profil koncentracji nośników w warstwie buforowej GaAs MOVPE.



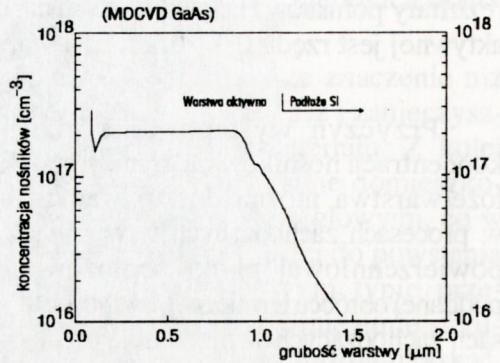
Rys. 8

Anomalie (oscylacje) profilu koncentracji nośników w warstwie GaAs MOVPE domieszkowanej Si.

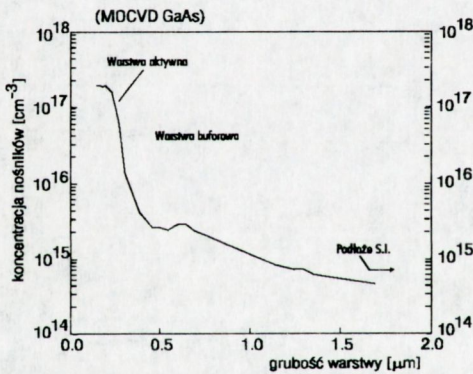




Rys. 9  
Anomalie (oscylacje) profilu koncentracji nośników w warstwie GaAs HVPE domieszkowanej telurem.



Rys. 10  
Poprawny profil koncentracji nośników w warstwie GaAs MOVPE domieszkowanej Si.



Rys. 11  
Profil koncentracji nośników przykładowej struktury GaAs typu FET.

Efekt "przewodzącego interfejsu" może być także wywołany termiczną dekompozycją powierzchni płytki spowodowanej sublimacją arsenu przy zbyt małym ciśnieniu cząstkowym As nad płytką podłożową. Poszukując przyczyn w/w zjawiska w warstwie epitaksjalnej, należy rozważyć możliwość zaistnienia niekorzystnego stosunku V/III nad płytką na początku osadzania, co w przypadku urządzenia o wysokim tle zanieczyszczeń, może mieć znaczny wpływ na powstawanie piku koncentracji. Związane jest to zwykle z precyzją działania układu gazowego urządzenia. Stosując się do w/w wskazówek możliwe stało się uzyskanie poprawnego profilu koncentracji nośników w warstwie buforowej niedomieszkowanej o właściwościach wysokorezystywnych - rys. 7.



Na zakończenie omówione zostanie zagadnienie występowania swoistego "oscylacyjnego" charakteru profilu koncentracji nośników w warstwie intencjonalnie domieszkowanej.

Efekt taki zaobserwowano w warstwach GaAs wytwarzanych metodami HVPE i MOVPE przy domieszkowaniu telurem, siarką, krzemem, a także w warstwach GaP domieszkowanych azotem. Rys. 8 i 9 przedstawiają odpowiednio profile koncentracji krzemu (MOVPE - podłoże SI i niskorezystywne) i teluru (HVPE). Wyjaśnienie zjawiska oparto o zagadnienia dynamiki przepływu gazu w reaktorze. W celu potwierdzenia powyższego, przeprowadzono próby wzrostu przy różnych ciśnieniach cząstkowych wodoru nośnego. Rys. 10 ilustruje poprawny profil koncentracji Si w warstwie MOVPE GaAs otrzymany przy znacznie większej prędkości liniowej gazu przez reaktor. Dzięki temu częściowo zniwelowano turbulentny charakter strumienia będącego powodem oscylacji w procesie wbudowywania domieszki. Bezpośrednią przyczyną mogłoby być zmienne ciśnienie arsenu nad powierzchnią płytki, determinujące efektywność reakcji powierzchniowych z uczestnictwem  $\text{SiH}_4$ .

## PODSUMOWANIE

Realizacja struktury epitaksjalnej o charakterze użytkowym wymaga, aby wszystkie szczegóły procesu technologicznego zostały kompleksowo rozważone. Stanowi to także sprawdzian stawianych hipotez. Jako przykład, na rys. 11 przedstawiono profil koncentracji nośników w warstwie GaAs MOVPE typu FET. Warstwę buforową zrealizowano stosując współczynnik V/III korzystny dla wbudowywania węgla zachowującego się jak akceptor. Przejście podłoże/warstwa nie wykazywało charakteru niskorezystywnego dzięki zastosowaniu płytki GaAs SI niedomieszkowanej, wygrzewanej przy wysokim ciśnieniu cząstkowym  $\text{AsH}_3$ . Warstwa aktywna, hodowana przy maksymalnej dla danego urządzenia prędkości liniowej przepływających gazów, charakteryzowała się stałą wartością koncentracji nośników.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Jensen K.F. Detailed models of the MOVPE process. *J.Cryst.Growth*, 1991,107,1-4
- [2] Richter W., Kurpas P., Luckerath R., Motzkus M. Gas phase studies of MOVPE by optical methods. *ibid.*



- [3] Hata M., Fukuhara N., Zempo Y. i in. Residual impurities in epitaxial layers grown by MOVPE. *J.Cryst.Growth*, 1988, 93, 1-4
- [4] Hebner G.A., Kileen K.P., Biefeld R.M. In-situ measurements of the metal-organics and hydride partial pressures in a MOCVD reactor using ultraviolet absorption spectroscopy. *J.Cryst.Growth*, 1989, 98, 293
- [5] Hanna M.C., Lu Z.H., Oh E.G. i in. Intrinsic carbon incorporation in very high purity MOVPE GaAs. *J.Cryst.Growth*, 1992, 124, 1-4
- [6] Gaskill D.K., Kolubayev V., i in. IR diode laser probing of OMVPE kinetics. *J.Cryst.Growth*, 1988, 93, 127
- [7] *Semiconductors and Semimetals vol.20: Semi-Insulating GaAs* Ed R.K.Willardson & A.C.Beer (Academic Press, 1984)
- [8] Vasudev P.K., Wilson R.G., Evans C.A., Deline V.R. A correlation of atomic and electrical measurements of Cr and residual donors in thermally processed semi-insulating GaAs. *Solid State Electron.*, 1983, 26, 6, 565-567
- [9] Oshima M., Watanabe K., Miyazawa S. Chromium manganese redistribution in semi-insulating GaAs. *J.Electrochem.Soc.* 1984, 131, 1
- [10] Mizutani T., Honda T., Ishida S., Kawasaki Y. Characterization of horizontal Bridgman-grown semi-insulating GaAs for ion implantation. *Solid State Electron.* 1982, 25, 885-891
- [11] Kasahara J., Watanabe N. Redistribution of Cr in capless-annealed GaAs under arsenic pressure. *Jpn. J. of Appl. Phys.* 1980, 19, L151
- [12] Nakanisi T. The growth and characterization of high quality MOVPE GaAs and GaAlAs. *J.Cryst.Growth* 1984, 68, 282