

9. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence — alternation model for localized gap states in lone — pair semiconductors. — "Phys. Rev. Lett.", 1976, vol. 37, N 22, p. 1504.
10. Карнатовский В. Е., Цукерман В. Г. О возможности температурного регулирования свойств голограмм в средах на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников. — «Квант. электроника», 1977, т. 4, № 6, с. 1269.

Поступила в редакцию 25 мая 1978 г.;
окончательный вариант — 20 июля 1978 г.

УДК 621.315.592

**В. И. БУДАРНЫХ, В. А. ИВАНЧЕНКО, Л. М. ЛОГВИНСКИЙ,
В. Э. РЯБЧЕНКО**
(Новосибирск)

О НЕКОНТРОЛИРУЕМОМ ЛЕГИРОВАНИИ ПЛЕНОК АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭПИТАКСИИ

Оперативный контроль качества, совмещенный с управлением составом растущего слоя, делает технологию молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в сверхвысоком вакууме (СВВ) уникальной при решении целого ряда задач микроэлектроники и интегральной оптики [1—3]. Однако этот метод синтеза монокристаллических слоев, как ни один другой, требует тщательной отработки технологического процесса с целью учета большого количества различных факторов, поддающихся управлению и влияющих на качество эпитаксиальных пленок.

Ниже рассмотрены свойства пленок арсенида галлия, выращенных методом МЛЭ на установке, конструкция которой описана в [4], и некоторые особенности технологического процесса, которые приходится учитывать при постановке этих работ.

Для получения молекулярных пучков применялись эффузионные испарители типа ячеек Кнудсена. Испарители ориентировались таким образом, чтобы потоки молекул галлия и мышьяка попадали на подложку, укрепленную на специальном держателе. Устройство держателя обеспечивало равномерный по площади нагрев трех подложек до температуры 900 К и их последовательную установку для эпитаксии без нарушения вакуума. Измерение температуры подложек и испарителей осуществлялось хромель-алюмелевыми термопарами, находящимися в тепловом контакте с подложками и испарителями. Стабилизация температуры во время эпитаксии обеспечивалась прецизионным терморегулятором ПИТ-3А с точностью не ниже 0,5 К [5]. Состав остаточных газов в рабочем объеме камеры анализировался с помощью модифицированного квадрупольного масс-спектрометра КМ-1. Давление во время синтеза было меньше чем $5 \cdot 10^{-8}$ тор и определялось в основном парами мышьяка.

Источниками Ga и As служили испарители, загруженные соответственно галлием ГЛ 000 и GaAs. Ячейки нагревались до температуры в диапазоне 1220—1300 К для галлия и 1140—1170 К для мышьяка так, чтобы обеспечить отношение интенсивностей переноса галлия и мышьяка к подложке 1:10. Большая часть экспериментов проводилась при температуре подложки 830 К. Изменением температуры источников скорость роста пленок менялась от 0,01 до 0,15 нм/с.

В качестве подложек использовались монокристаллические шайбы арсенида галлия марки АГЧТ, легированные теллуром до концентрации 10^{17} — 10^{18} см⁻³, и марки АГП с проводимостью 10^6 Ом·см⁻³, ориен-

тированные по плоскостям (100) и (111) с отклонением в несколько угловых минут. Механически отполированные подложки кипятились в толуоле, затем обрабатывались в парах толуола, после чего последовательно проводилось полирующее травление сначала в слегка подогретой смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1:3$ и затем в бром-метаноловом травителе.

Окончательная очистка поверхности подложек достигалась прогревом в рабочей камере по следующей схеме: 12 ч при 720 К, 2 ч при 820 К и 20 мин при 870 К. Режим термообработки подложек отрабатывался на установке "Varian". Контроль за состоянием поверхности после отжига в СВВ осуществлялся методом дифракции медленных электронов.

Различные по типу проводимости, ориентации и даже по степени легирования монокристаллы арсенида галлия по-разному обрабатываются в одном и том же травителе при одинаковых условиях [6]. Применявшаяся нами методика подготовки образцов давала лучшие результаты для подложек типа АГЧТ, ориентированных по плоскости (100).

Структура поверхности всех выращенных пленок исследовалась методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ) на электронографе ЭМР-100.

Полученные картины дифракции электронов показывают, что выращенные пленки были эпитаксиальными, монокристаллическими. Во всех проведенных экспериментах прослеживается зависимость между качеством подготовки подложки и совершенством структуры и морфологии поверхности пленки. На рис. 1, а, б приведены электронограммы пленок на подложках, очищенных до различной степени совершенства. Электронограмма, представленная на рис. 1, а, соответствует пленке, выращенной на подложке типа АГЧТ, легированной теллуром до концентрации $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Эту подложку не удалось очистить достаточно хорошо прогревом в СВВ от оставшихся после химической обработки загрязнений. Электронограмма пленки, полученной на такой же подложке с хорошо очищенной поверхностью, представлена на рис. 1, б. Анализ электронограммы на рис. 1, а позволяет заключить, что поскольку рефлексы имеют размытые очертания, поверхность образца развитая. Дополнительные рефлексы соответствуют наличию двойникования по плоскости (111). Тяжи, направление которых перпендикулярно (111), свидетельствуют либо о наличии микрограней (ступеней), образованных плоскостями (111), либо о нарушении периодичности на границах двойников. Слабо наблюдающиеся на скользящих углах кольца поликристалла позволяют определить следы поликристаллической фазы кубического GaAs на поверхности этой пленки. Слабый аморфный фон, а также то, что Кикучи-линии наблюдаются только на больших углах дифракции, позволяют оценить толщину нарушенного поверхностного слоя в 2—3 нм.

Из рис. 1, б следует, что пленка, выращенная на более чистой подложке, микрогладкая, поэтому дифракционные рефлексы узкие, четкие и вытянутые по направлению к тени образца. Тяжи в этом случае выражены более четко и по ним можно определить наличие на поверхности микрограней или ступеней, образованных плоскостями (112). Четкая картина Кикучи-линий на скользящих углах дифракции подтверждает совершенство структуры поверхностных слоев выращенных пленок. С результатами, полученными по анализу ДБЭ, согласуются исследования морфологии поверхности на растровом электронном микроскопе (рис. 1, в, г). Рис. 1, в соответствует развитой микрошероховатой поверхности, дифракция электронов от которой показана на рис. 1, а. Микрогладкая поверхность на рис. 1, г дает картину дифракции электронов, представленную на рис. 1, б.

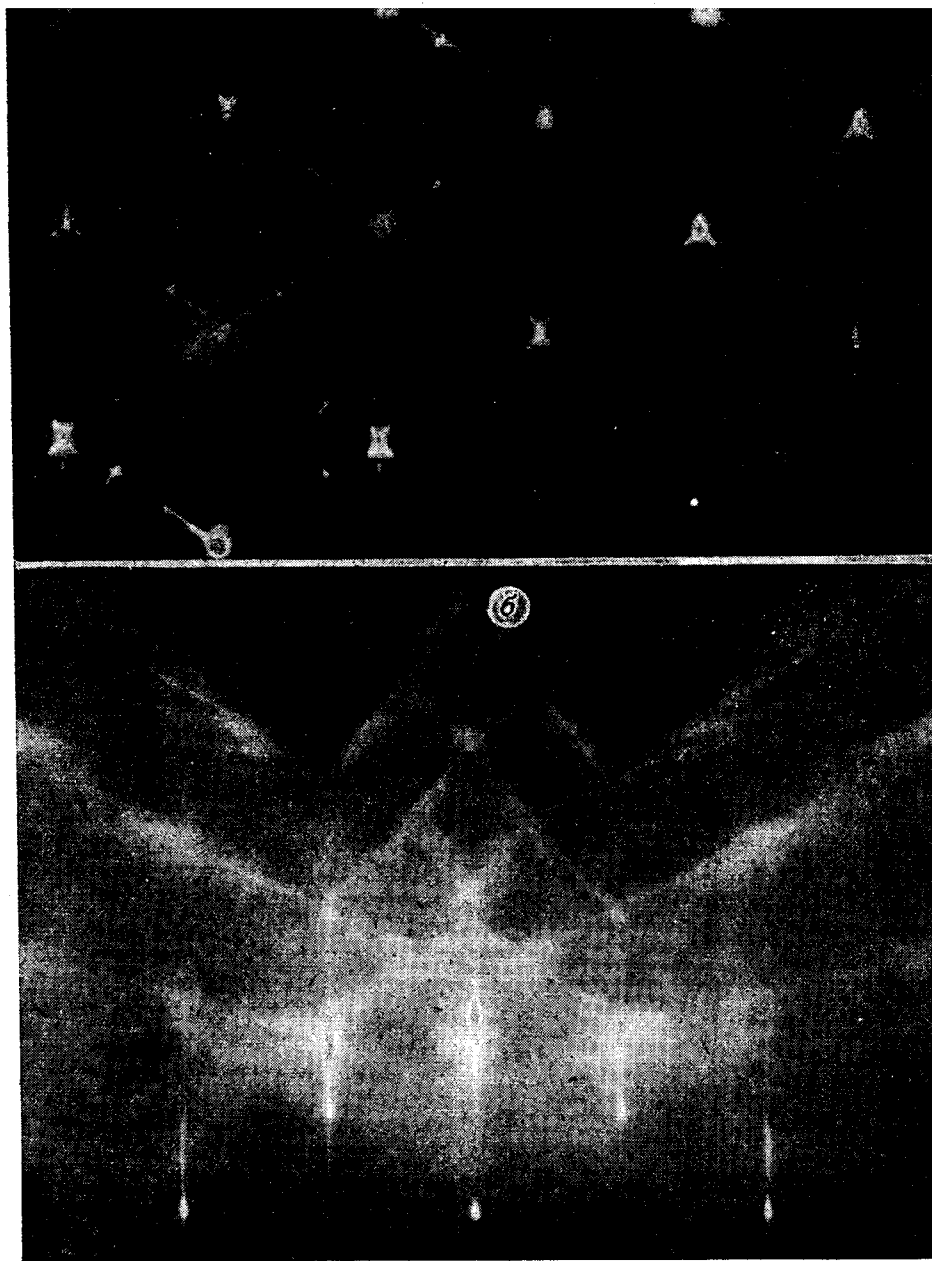


Рис. 1. Картины дифракции электронов (а, б)
Толщина эпитаксиального слоя 300 нм; ориентация поверхности (100); ускоряющее напряжение
увеличение



и электронные микрофотографии (в, г).
при съемке 75 кВ; угол при получении микрофотографий 0° ; ускоряющее напряжение 30 кВ;
15 000 раз.

Таким образом, для всех исследованных образцов (12 серий экспериментов по 4 образца в серии в диапазоне толщин от 0,1 до 2,7 мкм) совершенство кристаллической структуры и морфологии поверхности эпитаксиальных слоев определялось в основном качеством подготовки подложек.

Состав рекомбинационного излучения исследовался по спектрам фотолюминесценции (ФЛ). В качестве источника возбуждающего излучения использовался He-Cd-лазер с $\lambda=0,44$ мкм и мощностью излучения ~ 15 мВт.

При 300 К в спектрах ФЛ всех образцов наблюдается только одна полоса излучения с максимумом, сдвинутым в сторону больших энергий относительно энергии перехода «зона—зона» для нелегированного GaAs. На рис. 2 приведено несколько характерных спектров ФЛ, полученных при 300 К. Сдвиг максимума пика ФЛ в область энергий 1,43—1,44 эВ, а также большая полуширина пика, составляющая у приведенных спектров 0,05—0,08 эВ, указывают на высокий уровень легирования полученных эпитаксиальных пленок.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ, полученные при 77 К на тех же образцах, что и на рис. 2. Наряду с полосами излучения, имеющими максимумы 1,510 эВ — *a*, 1,512 — *б*, 1,520 — *в*, в спектрах присутствует полоса с максимумом 1,40; 1,35; 1,29 эВ соответственно. Видно, что с увеличением полуширины пика, соответствующего квазимежзонным переходам, происходит увеличение интенсивности низкоэнергетичной полосы с одновременным сдвигом ее максимума в сторону меньших энергий.

Аналогичное поведение спектров ФЛ отмечено при исследовании излучательной рекомбинации в монокристаллах GaAs, полученных из расплава стехиометрического состава при большой концентрации кремния [7] и в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных методом МЛЭ при легировании кремнием [8].

Измерения концентрации свободных носителей, проведенные на барьере Шоттки по методу Копланда [9], дали значения в интервале $(1\div 5) \cdot 10^{18}$ см⁻³ и *n*-тип проводимости для всех выращенных в данной серии эпитаксиальных слоев. Такие же значения уровня легирования пленок следуют из оценок, проведенных по величине полуширины пика ФЛ.

Специального легирования выращиваемых слоев не проводилось. Источником неконтролируемой примеси могли являться атмосфера камеры, молекулярные пучки либо собственно подложка.

Анализ масс-спектрограмм, зарегистрированных во время роста, показал повышенное содержание ионов с атомным весом 28 и 44 а. е. м.,

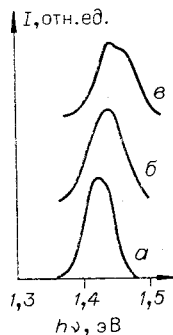


Рис. 2. Типичные спектры ФЛ пленок GaAs, $T=300$ К, $d=1$ мкм.

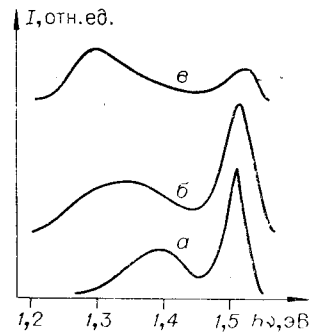


Рис. 3. Типичные спектры ФЛ пленок GaAs, $T=80$ К, $d=1$ мкм.

что связано с присутствием в атмосфере камеры атомов Si и монооксида кремния SiO. Дополнительными исследованиями было выяснено, что источником кремния и монооксида кремния являлся кварц, использованный в конструкции испарителя.

Таким образом, состав и поведение спектров ФЛ и масс-спектрометрический анализ атмосферы в камере синтеза показывают, что активной примесью, легирующей полученные пленки, является кремний. Однако определение механизма внедрения этой примеси с образованием донорных уровней не представляется возможным сделать однозначно без проведения дополнительных экспериментов.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Ж. И. Алферову и В. Г. Цукерману за постоянный интерес, полезные консультации и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sai-Halasz G. A., Tsu R., Esaki L. A new semiconductor superlattice.— "Appl. Phys. Lett.", 1977, vol. 30, N 12, p. 651—653.
2. Reinhart F. K., Cho A. Y. Al_yCa_{1-y}As-Al_xGa_{1-x}As — laser structures for integrated optics grown by molecular beam epitaxy.— "Appl. Phys. Lett.", 1977, vol. 31, N 7, p. 457—459.
3. Cho A. Y., Dilorenzo S. V., Momeneg Q. E. Selective lift off for preferential growth with molecular beam epitaxy.— "IEEE Trans. Electron Devices", 1977, vol. 24, N 9, p. 1186—1187.
4. Алферов Ж. И., Бударных В. И., Логвинский Л. М., Нестерихин Ю. Е., Петренко И. П., Рябенко В. Э., Цукерман В. Г. Разработка автоматизированной системы молекулярно-лучевой эпитаксии.— В кн.: Автоматизация научных исследований на основе применения ЭВМ. Новосибирск, изд. ИАиЭ СО АН СССР, 1977, с. 18.
5. Васильев Я. В., Неермолов А. Ф. Применение фотогальванометрических усилителей для изотропного регулирования температуры.— «Приборы и сист. упр.», 1971, № 6, с. 19.
6. Травление полупроводников. (Пер. с англ.). М., «Мир», 1965; Некоторые проблемы физики и химии поверхности полупроводников. Под ред. Ржанова А. В. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 9—111.
7. Арсенид галлия. Получение, свойства и применение. Под ред. Кесаманлы Ф. П. и Наследова Д. Н. М., «Наука», 1973, с. 300—307.
8. Cho A. Y., Hayashi I. Epitaxy of silicon doped gallium arsenide by molecular beam.— "Met. Trans.", 1971, vol. 2, N 3, p. 77.
9. Copeland J. A. A technique for directly plotting the inverse profile of semiconductor wafers.— "IEEE Trans. Electron. Devic.", 1969, ED-16, N 5, p. 445.

Поступила в редакцию 27 октября 1978 г.