

УДК 621.315.592

М.М. Ваків^{1,2}, С.І. Круковський¹, В.Р.Тимчишин²¹Науково-виробниче підприємство "Карат",²Національний університет "Львівська політехніка"

ОТРИМАННЯ СЛАБКОЛЕГОВАНИХ КРЕМНІЄМ Товстих шарів I-GaAs МЕТОДОМ РІДИННО-ФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ

© Ваків М.М., Круковський С.І., Тимчишин В.Р., 2013

M.M. Vakiv, S.I. Krukovsky, V.R. Tymchyshyn

OBTAINING OF WEAKLY DOPED WITH SILICA THICK I-GaAs LAYERS BY LIQUID-PHASE EPITAXY METHOD

© Vakiv M.M., Krukovsky S.I., Tymchyshyn V.R., 2013

Досліджено технологічні аспекти отримання i-GaAs шарів, легованих кремнієм, методом РФЕ із застосуванням дисилану як джерела легуючої домішки. Встановлено, що використання дисилану дозволяє кристалізувати епітаксійні p-i-n структури GaAs з шириною i-області з майже у два рази більшою товщиною, ніж при використанні технології «вологого водню».

Ключові слова: легування, рідиннофазна епітаксія, дисилан, слабколеговані шари.

Technological aspects of obtaining of i-GaAs layers doped with Si by LPE method using disilane as alloying dismixture are investigated. It was determined that application of disilane leads to crystallization of epitaxial p-i-n structure of GaAs with width of i-region of two times lager thickness than in the case of the "damp hydrogen" technology usage.

Key words : alloying, liquid phase epitaxy, disilane, weakly doped layers.

Рідиннофазна епітаксія залишається сьогодні основним технологічним методом отримання епітаксійних структур A_3B_5 , на основі котрих виготовляються силові високовольтні діоди, тиристори, транзистори, гама-детектори [1]. Особливістю такого класу приладів є наявність товстої (20–60 мкм і більше) i-області, отримати яку іншими методами неможливо, або ж це потребує великих затрат часу [2]. Проблема отримання слабколегованих, зокрема i-шарів, є однією із головних в технології A_3B_5 матеріалів. Раніше для отримання окремих i-шарів A_3B_5 застосовували високотемпературний відпал у поєднанні із хімічною обробкою шихти після відпалу [3]. Відтворюваність параметрів таких шарів погано контролюється, оскільки від процесу до процесу може змінюватись багато параметрів, таких як час відпалу, природа та кількість неконтрольованих домішок у шихті, склад газової атмосфери реактора.

Ще складнішою проблемою є отримання багатошарових p-i-n структур, де для утворення шарів n- та p-типу провідності застосовуються акцепторні та донорні домішки з високою пружністю парів [4].

Значно спростити технологію отримання p-i-n структур вдалося завдяки поєднанню ефекту інверсії типу провідності, котрий спостерігається в шарах GaAs, легованих амфотерним кремнієм, із добре відомим явищем відновлення кремнію із стінок кварцового реактора високочистим воднем [5].

Кремній є амфотерною домішкою і при температурах вище ніж 870 °C переважно входить в підгратку арсену, проявляючи при цьому акцепторні властивості. При температурах нижче ніж

870 °C кремній переважно входить в підгратку галію, виявляючи донорні властивості. Утворення і-області при такій технології буде визначатись декількома факторами: концентрацією кремнію у розчині-розплаві, початком температури епітаксії, концентрацією акцепторної домішки, що дифундує із р-шару, а також концентрацією глибоких рівнів (природа та концентрація котрих залежатиме від фонових домішок, власних дефектів та комплексів).

У [6] запропоновано спосіб, згідно з яким контролювано зменшуючи точку роси водню в реакторі, можна призупиняти хімічну реакцію взаємодії водню із SiO_2 (кварцовий тигель та реактор) з утворенням леткого SiO . Останній, розчиняючись у галії, розкладається з утворенням оксиду галію та кремнію. Тобто, змінюючи точку роси, ми можемо змінювати концентрацію кремнію у галії і, відповідно, концентрацію кремнію, що потрапляє в епітаксійний шар.

Для отримання широкої і-області концентрація кремнію в розплаві має бути меншою від 10^{16} см^{-3} , а знизити її стає неможливим, оскільки при точці роси водню вище ніж $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ концентрація парів води є настільки великою, що утворення епітаксійних шарів арсеніду галію з якісною морфологією поверхні вже є неможливим, внаслідок інтенсивного окислення поверхні. Та і регулювання концентрації Si у цій технології опосередковане, тобто через концентрацію парів води і тому не є добре відтворюваним.

Ідея нашої роботи полягає в тому, що регулювання концентрації Si в газовій фазі, а через неї у Ga-розплаві, здійснюється контрольованим введенням малих концентрацій Si при використанні як джерела кремнію – суміші водню і дисилану (200 ppm). Його концентрацію можна контролювати з високою точністю, регулювати і підтримувати на значно нижчому рівні ніж у старій технології. Дослідження впливу прецизійно регульованих малих концентрацій Si на формування профілю розподілу концентрації основних носіїв у p-i-n GaAs структури є метою цієї роботи.

Методика експерименту

Епітаксійне нарощування GaAs структур проводили на установці СДОМ-150 згідно з температурно-часовим режимом, який продемонстрований на рис. 1. У реактор установки у момент часу T_0 завантажували слайдерну графітову касету з підкладкою p^+GaAs та галієвий розчин-розплав, який знаходився в окремій комірці. Касету закривали спеціальною кришкою, в якій міститься отвір для подачі газової суміші $\text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6$ в комірку з галієвим розчином-розплавом (рис. 2). Процес відбувався у атмосфері водню з точкою роси $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, причому швидкість потоку водню доволі висока. Ця особливість дає змогу зменшити потрапляння кремнію з стінок кварцового реактора до комірки з галієвим розплавом. Якщо потік H_2 зменшити, то ми отримаємо сильнолеговані GaAs епітаксійні шари, оскільки джерелом кремнію стане і суміш водню з дисиланом ($\text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6$) і стінки кварцового реактора. Водень з дисиланом, який по трубі постачається до комірки, заповнюючи її, виходить через вузькі щілини, що утворюються між стінками труби з газами і отвором у кришці касети. Отже, кремній з кварцового реактора якщо і попадатиме до комірки з галієвим розплавом, то у мізерних кількостях, тому у цьому технологічному процесі легування кремнієм повністю контролюване. У проміжок часу $T_0 - T_1$ установка виходила на потрібний температурний режим. На проміжку часу $T_1 - T_2$ – відбувається гомогенізація (приблизно 2 год) розплаву-розчину Ga і Si, який потрапляє у галієвий розплав при піролізі дисилану. На проміжку часу $T_2 - T_3$ температура знижується зі швидкістю $0,5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$. При цьому кристалізується епітаксійний шар арсеніду галію, легований кремнієм. Спочатку кремній входить у підгратку As і утворює р-тип провідності, при температурі, нижчій від $870 \text{ }^\circ\text{C}$ кремній переважно вбудовується в підгратку галію, формуючи n-область. Наслідком цих процесів є утворення і-області. У момент часу T_3 касету вивантажуємо з контейнера.

Профіль розподілу концентрації носіїв по товщині p-i-n GaAs епітаксійних структур вимірювали на електропрофілометрі Ассент. Для проведення вимірювань зразки попередньо розколювали на куски площею $\approx 1 \text{ см}^2$ та травили в травнику такого складу: $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1 : 1$. Температура травлення становила $55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$, а швидкість травлення – $(12 - 15) \text{ мкм/хв}$. Час травлення вибирали

різним від 1 до 22 хв, щоб протравити структуру на різну глибину. На поверхні отриманих таким способом зразків електропрофілометром визначали концентрацію носіїв.

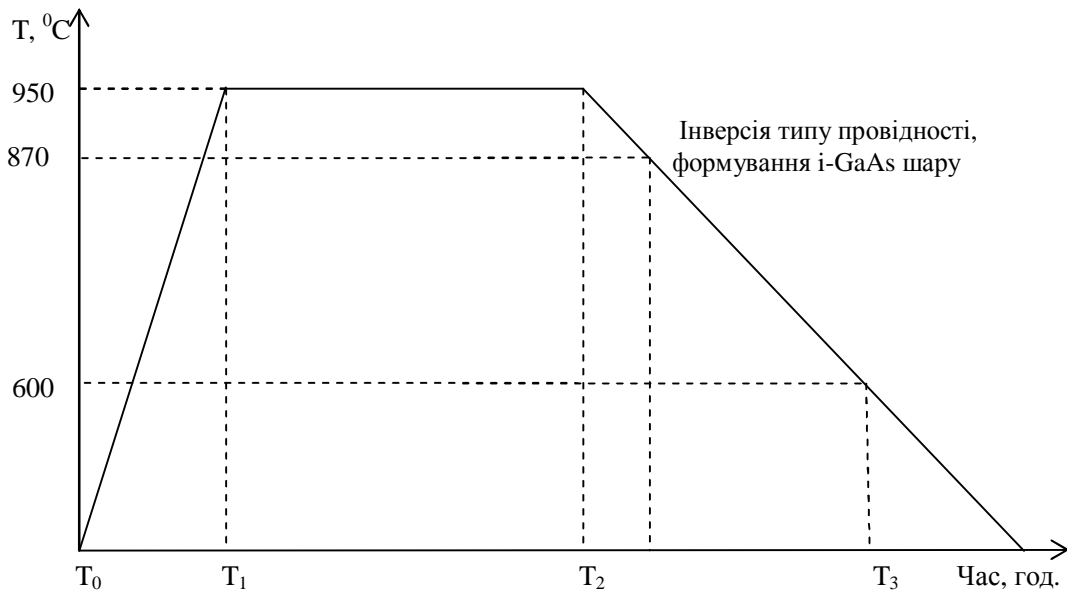


Рис. 1. Температурно-часовий режим нарощування р-і-п GaAs структури

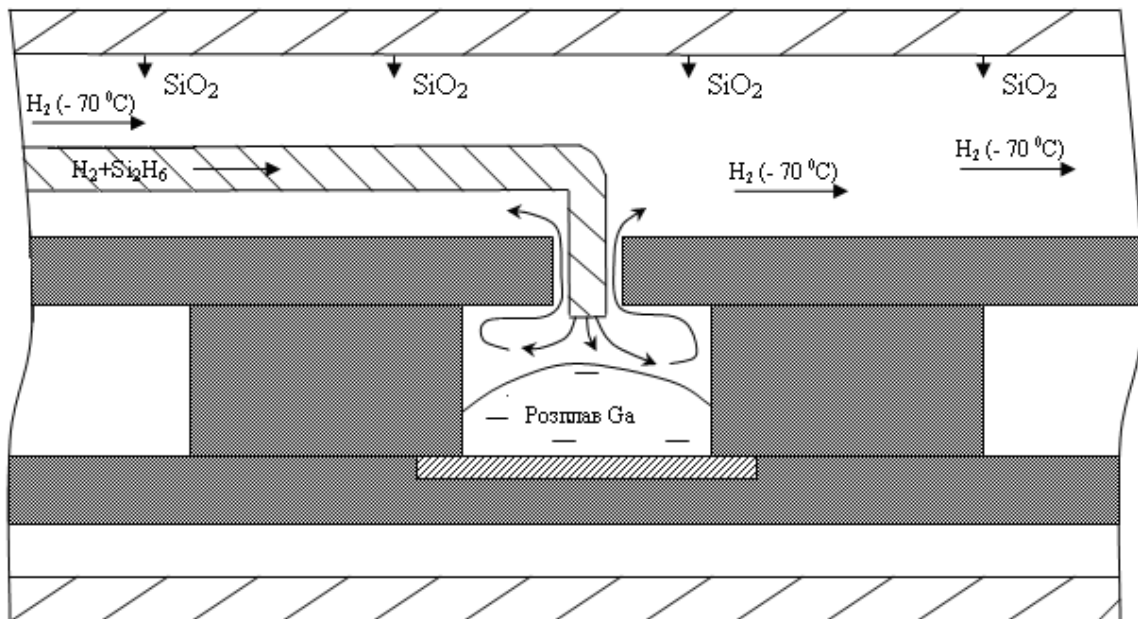


Рис. 2. Схематичне зображення комірки з галієвим розплавом, в яку подають суміш газів водню і дисилану

Експериментальні результати

Профіль розподілу концентрації носіїв по товщині р-і-п GaAs епітаксійних структур, визначений з використанням С-V профілометра на окремих зразках, підготовлених згідно з вище-описаною методикою, зображений на рис. 3.

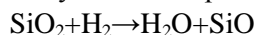
З рис. 3 видно, що і-область, отримана за типовою технологією (криві 1 та 2) при температурі точки роси водню -70°C , є дуже тонкою (приблизно 7–10 мкм), відповідно пробивна напруга теж буде невисокою. При температурі точки роси водню -40°C – товщина і-області істотно зростає і становить ≈ 20 мкм. Епітаксійні шари і-GaAs отримані методом РФЕ, де джерелом легуючої домішки кремнію був дисилан, є слабколегованими і мають товщину ≈ 35 –40 мкм (рис.2 крива 3).

Обговорення

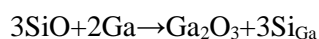
експериментальних результатів

Отриманий результат можна пояснити на основі таких міркувань. У формуванні і- області в обох технологіях вирішальне значення належить амфотерному кремнію та

існуванню точки інверсії провідності для арсеніду галію при температурі 870 – 880°C . На основі досліджень технології «вологого водню», які проводили автори [7], було встановлено, що концентрація кремнію у галієвому розплаві залежить лінійно від вмісту парів води у водні. Чим менша точка роси водню, тим нижчою стає концентрація кремнію у галієвому розплаві. Традиційно ріст р-і-n GaAs проводять при точці роси H_2 зі значенням -70°C ($\approx 10^{-7}$ мг/м³ H_2O у H_2) у кварцовому контейнері. Взаємодія високочистого водню із кварцом відбувається за реакцією:



Далі SiO взаємодіє з Ga:



За точки роси -70°C при температурі процесу 800°C концентрація кремнію становить порядку 5×10^{18} см⁻³, якщо ріст проводити за точки роси -40°C , то концентрація вже буде порядку 5×10^{16} см⁻³. Ще істотніше зменшити концентрацію Si в галієвому розчині-розплаві, застосовуючи цю методику, ми не зможемо, оскільки зростання кількості парів води у H_2 , спричиняє окислення підкладки та погіршує морфологію поверхні. Основним чинником, що регулює кількість кремнію у розплаві, є пари води.

У запропонованій технології концентрацію кремнію можна з високою точністю регулювати за допомогою витратоміра, забезпечуючи в розплав його кількість, нижчу від 5×10^{16} см⁻³. При таких концентраціях кремнію у розчині-розплаві за температур в околі точки інверсії провідності, внаслідок одночасного його входження в обидві підгратки (галієву і арсенову) та компенсаційного механізму, утворюється товста і-область. Для того, щоб позбутись впливу кремнію, який потрапляє в розплав із кварцової касети, ми використали графітову касету та великі протоки водню через реактор (4–5 л/хв), який видаляв основну кількість відновленого воднем SiO із стінок реактора. Спеціальна конструкція графітової кришки касети ізолювала галієвий розплав від оточуючої атмосфери реактора. Через отвір у графітовій кришці безпосередньо на розплав подавався водень із чітко контрольованою кількістю дисилану, що в сукупності забезпечило високу відтворюваність технологічного процесу формування товстої і-області.

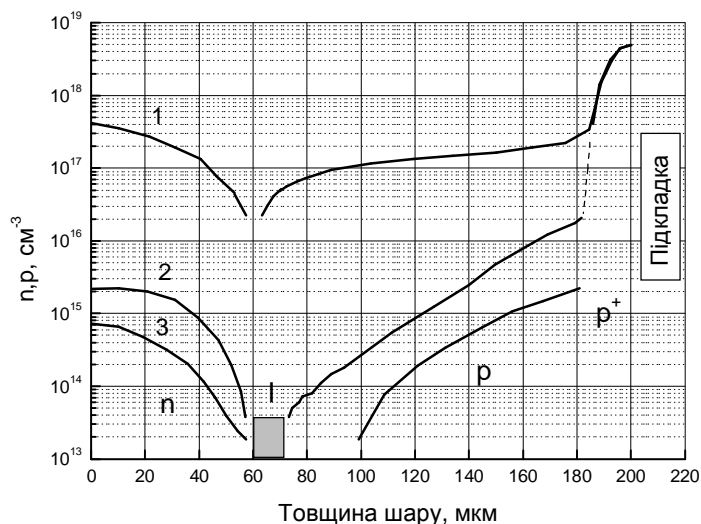


Рис. 3. Профіль розподілу концентрації основних носіїв у р-і-n GaAs структурі: 1- джерело Si – кварцовий реактор, $T_{\text{точки роси H}_2} = -70^{\circ}\text{C}$, товщина і-GaAs області – 8 мкм; 2 – джерело Si – кварцовий реактор, $T_{\text{точки роси H}_2} = -40^{\circ}\text{C}$, товщина і-GaAs області – 18 мкм; 3 – джерело Si – дисилан, товщина і-GaAs області – 42 мкм

Висновки

Відпрацьовано контрольовану технологію кристалізації високоомних шарів арсеніду галію. Отримано слабколеговані i-GaAs шари з концентрацією $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ та товщиною 35–40 мкм. Досліджено профіль розподілу концентрації основних носіїв заряду по товщині вирощених структур p-i-n GaAs методом РФЕ легованих Si, джерелом якого був газ $\text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6$ і встановлено оптимальну витрату суміші газів $\text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6$ для отримання необхідних параметрів, яка становить 3 л/хв.

1. Уфимцев В.Б., Акчурин Р.Х. *Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии*. – М.: Металлургия, 1983.
2. Семенова Г.М., Криштаб Т.Г., Кладько В.П. та ін. *Властивості епітаксійних шарів арсеніду галію при легуванні галієвого розплаву ітербієм і скандієм* // УФЖ. – 1995. – Т.40, №10. – С.1101–1106.
3. Стрельченко С.С., Лебедев В.В. *Соединения АЗВ5. Справочник*. – М.: Металлургия, 1994.
4. Allen R.E., Dow J.D. *Theory of GaAs-oxide interface states* // Sol. State Commun. – 1983/ – Vol. 45, №4. – P.379–381.
5. Шишияну Ф.С. *Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах*. – Кишинев: Штиинца, 1978.
6. Ashkinazi G., Leibovich M., Meyler B., Nathan M., Zolotarevski L., Zolotarevski O. // *Process for fabricating intrinsic layer and applications* // United States Patent.– 1998.– // Patent number: 5,733,815.
7. Alexiev D., Prokopovich D., Thomson S., Mo L., Rosenfeld A. and Reinhard M. // *A Review of Liquid Phase Epitaxial Grown Gallium Arsenide*. Nucl. Instr. Meth. A 317 (1992) 111.