

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592.3

## МЕХАНИЗМ ТРАВЛЕНИЯ GaAs В ПРОЦЕССЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДОМ УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

\*Т.А. Багаев, аспирант, \*\*М.А. Ладугин, нач. лаборатории,

\*\*А.А. Падалица, нач. отдела, \* \*\*А.А. Мармалюк, зам. директора по науке

\*кафедра Материалов микро-, опто- и нанoeлектроники

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*\*ООО «Сигм Плюс», Москва, 117342 Россия

e-mail: [bagaevtimur@mail.ru](mailto:bagaevtimur@mail.ru)

**И**зучен процесс травления эпитаксиальных слоев GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода в технологически привлекательном диапазоне режима роста ( $t = 600\text{--}800^\circ\text{C}$ ) в условиях МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что с повышением температуры ведущим механизмом становится травление GaAs с образованием летучего GaCl<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** GaAs, легирование CCl<sub>4</sub>, механизм травления, МОС-гидридная эпитаксия.

**Введение**

В последние годы все большую актуальность в практических приложениях метода МОС-гидридной эпитаксии приобретает создание эпитаксиальных слоев (ЭС) *p*-типа проводимости путем легирования углеродом. Низкий коэффициент диффузии углерода, особенно по сравнению с цинком<sup>[\*]</sup>, который является широко используемой примесью *p*-типа в полупроводниках A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>, высокий предел растворимости в соединении A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>, что позволяет легировать до более высокого ( $p > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) уровня, и отсутствие «эффекта памяти» делают углерод чрезвычайно привлекательным при создании приборных гетероструктур [1–3]. В условиях МОС-гидридной эпитаксии в качестве источника углерода обычно используют галоген-углероды: CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub> и Cl<sub>4</sub> [2–8]. Ниже мы остановимся на особенностях легирования GaAs с использованием CCl<sub>4</sub> и сопряженных с этим процессами травления.

Наличие хлорсодержащих соединений в зоне роста усложняет процессы, протекающие при легировании ЭС. Наряду с внедрением атомов углерода в растущий слой, протекают реакции образования легколетучих хлоридов галлия, что снижает скорость роста. Выделяют две группы реакций, приводящих к снижению скорости роста. Первая из них обеспечивает легирование слоя атомами углерода с одновременным травлением ЭС, и чем выше требуемый уровень легирования, тем больше необходимая концентрация CCl<sub>4</sub> в парогазовой смеси и, соответственно, выше скорость травления при прочих равных условиях. Вторая группа реакций ответственна только за снижение скорости роста и не оказывает влияния на уровень легирования.

[\*] Коэффициент диффузии углерода для GaAs при  $t = 770^\circ\text{C}$   $D_C = 2 \times 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ , коэффициент диффузии цинка  $D_{Zn} = 6 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Конкуренция между указанными группами реакций приводит к сложному характеру зависимости результирующей скорости роста от параметров процесса легирования. В частности, известно, что при низких температурах получения легированных углеродом ЭС GaAs ( $t = 400\text{--}550^\circ\text{C}$ ) ведущим механизмом снижения скорости роста является взаимодействие исходного галлийсодержащего реагента с CCl<sub>4</sub> с образованием летучего GaCl [9, 10]. При этом второй возможный механизм, связанный с прямым травлением CCl<sub>4</sub> поверхности ЭС GaAs с образованием GaCl<sub>3</sub>, в значительной степени подавлен. Однако в [9] отмечается различный характер температурной зависимости указанных процессов, что может существенно изменить картину травления в технологически привлекательном диапазоне режимов роста приборных гетероструктур 600–800°C. В [11, 12] представлены данные по снижению скорости роста при легировании углеродом ЭС GaAs в указанных условиях, но вопрос о ведущем механизме данного процесса остался невыясненным. Отсюда цель настоящей работы – установление механизма травления GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода.

**Экспериментальная часть**

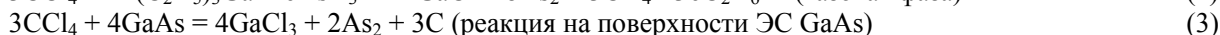
Эпитаксиальные слои осаждали методом МОС-гидридной эпитаксии. Рост ЭС происходил на установке с реактором горизонтального типа, при пониженном давлении (60–70 торр) и температуре 600–800°C на подложках GaAs ориентации (100). Исходными соединениями служили триэтилгаллий (ТЕГ), о.с.ч. 17–4 ТУ 40–57–90; 100%-ный арсин, 100%-ный арсин, о.с.ч. ТУ 6–02–7–178–84; газ-носитель – водород (ГОСТ 3022–88).

Толщину эпитаксиальных слоев определяли с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL T220. Уровень легирования определяли с помощью установки C/V-профилирования PN4300. Для оценки структурного

совершенства ЭС проводились измерения спектров рентгеновской дифракции при комнатной температуре на установке Vector.

### Результаты и их обсуждение

Проведена серия экспериментов для выявления механизма травления ЭС GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода. В температурном интервале 600 – 800°C выбрано несколько реперных точек, и при каждой температуре роста проведено три эксперимента: в первом осаждали нелегированный ЭС GaAs без введения в газовую фазу CCl<sub>4</sub>, во втором – создавали легированный углеродом ЭС GaAs, для чего в условиях первого эксперимента до-



При этом реакция (2) ответственна за снижение концентрации исходного реагента-источника Ga до образования ЭС, а по реакции (3) протекает травление уже сформированного ЭС GaAs. Скорость травления по реакции (2) в 3 раза превышает аналогичную величину по реакции (3) при той же исходной концентрации CCl<sub>4</sub>. В результате проведения данного эксперимента устанавливали суммарную скорость травления по реакциям (2) и (3). Третий эксперимент был направлен на определение скорости травления по реакции (3). Очевидно, что совместное рассмотрение результатов всех трех экспериментов позволяет определить вклад каждого из механизмов травления.

Повторение указанной серии при различных температурах позволило оценить динамику процесса травления. Результаты представлены на рис. 1.

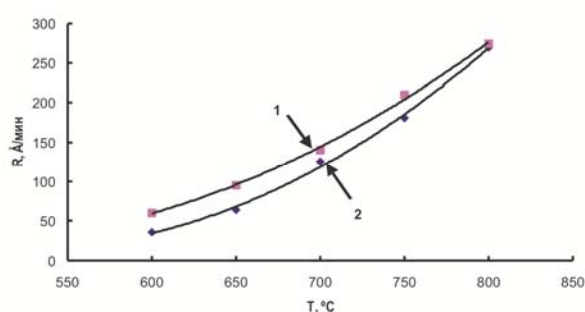


Рис. 1. Скорость травления ЭС GaAs R при различных температурах:

1 – по реакциям (2) и (3); 2 – по реакции (3).

полнительно вводили CCl<sub>4</sub>, и, наконец, в третьем эксперименте исследовали процесс травления поверхности ЭС GaAs тетрахлоридом углерода. С этой целью ЭС первого эксперимента подвергали обработке в тех же условиях без введения ТЕГ, но с введением CCl<sub>4</sub>.

В первом эксперименте устанавливали скорость роста согласно результирующей реакции:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga} + \text{AsH}_3 = \text{GaAs} + 3\text{C}_2\text{H}_6$  (1)

Во втором эксперименте определяли скорость травления ЭС GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода. Согласно [10], этот процесс наиболее вероятен с протеканием следующих реакций:

Видно, что при повышении температуры процесса кривые сближаются, отражая уменьшение вклада обеднения газовой смеси путем формирования летучего GaCl по реакции (2). В исследованном температурном диапазоне, наиболее широко используемом для формирования приборных гетероструктур на основе GaAs, снижение скорости роста определяется процессом травления ЭС по реакции (3). Снижение температуры приводит к существенному изменению картины травления. Так, при t=800 °C вклад реакции (2) составляет всего лишь 1.5%, тогда как при t=600 °C эта величина достигает 42%. Полученная тенденция хорошо согласуется с данными [10], согласно которым при t=400°C вклад реакции (2) будет уже основным.

Таким образом, для использования преимуществ легирования углеродом необходимо учитывать сопряженные процессы травления ЭС и соответствующим образом корректировать условия получения гетероструктур с заданной геометрией.

### Заключение

Уточнен механизм травления ЭС GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода в технологически привлекательном диапазоне режимов роста в условиях МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что с повышением температуры процесса ведущим становится вклад травления ЭС с образованием летучего GaCl<sub>3</sub>.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Дураев В.П., Мармалюк А.А., Падалица А.А., Петровский А.В., Рябоштан Ю.А., Сумароков М.А., Сухарев А.В. Влияние барьерных слоев GaAsP на параметры лазерных InGaAs/AlGaAs-диодов спектрального диапазона 1050–1100 нм // Квантовая электроника. 2005. Т. 35 С. 909–911.
2. Matthews J.W., Blakeslee A.E. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations // J. Cryst. Growth. 1974. V. 27. P. 118–125.
3. Dodson B.W., Tsao J.Y. Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 17. P. 1325–1327.

4. Tsao J.Y., Dodson B.W. Excess stress and the stability of strained heterostructures // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 10. P. 848–850.
5. Brown D. Anion exchange at the interfaces of mixed anion III-V heterostructures grown by molecular beam epitaxy: diss... Ph.D. in Electrical and Computer Engineering. Georgia Institute of Technology, 2003. 131 p.

## **ETCHING MECHANISM OF CCl<sub>4</sub>-DOPED GaAs GROWN BY MOCVD**

**\*T.A. Bagaev<sup>@</sup>, \*\*M.A. Ladugin, \*\*A.A. Padalitsa, \*' \*\*A.A. Marmalyuk**

*\*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*\*\*Sigm Plus, Moscow, 117342 Russia*

*@ Corresponding author e-mail: [bagaevtimur@mail.ru](mailto:bagaevtimur@mail.ru)*

*Recently carbon-doped epitaxial layers become more attractive in most practical applications. In this paper we have considered the mechanisms of etching of CCl<sub>4</sub>-doped GaAs grown by MOCVD in the temperature range of 600–800°C. It has been shown that, as temperature increases, the etching of solid GaAs with the formation of volatile GaCl<sub>3</sub> becomes the leading contribution to the growth rate reduction.*

**Key words:** GaAs, CCl<sub>4</sub> doping, etching mechanism, MOCVD.