

06; 12

© 1993

## ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОДИФУЗИИ

И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГЕРМАНИЯ НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ЭПИТАКСИЕЙ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

Ю.Г. Садофеев

Несмотря на известный факт зависимости электрофизических свойств гетероэпитаксиальных пленок германия от процессов гетеродиффузии компонентов подложки  $GaAs$ , до настоящего времени не ясны механизмы формирования преимущественно дырочной или электронной проводимости в пленках германия, полученных различными авторами при близких режимах эпитаксии [1-3].

В низкотемпературных эпитаксиальных процессах величины коэффициентов диффузии галлия и мышьяка, характерные для монокристаллов германия [4], не могут обеспечить проникновение компонентов подложки на значительную глубину эпитаксиальной пленки. Кроме того, при реальных температурах эпитаксии коэффициент диффузии мышьяка на два порядка величины выше коэффициента диффузии галлия. Это создает предпосылки для преимущественного встраивания мышьяка в растущую пленку германия, что не всегда соответствует экспериментально наблюдаемым результатам.

Нами исследованы особенности встраивания примесей в процессе выращивания германия на  $GaAs$  (001) при намеренном отклонении состава поверхности подложки перед эпитаксией в сторону обогащения мышьяком или галлием ( $As$  - или  $Ga$  - стабилизированные типы реконструкций поверхности). Предложена модель избирательной аномальной гетеродиффузии компонентов подложки в пленку германия. Определены способы снижения уровня неконтролируемого легирования и достигнуто рекордное для гетероэпитаксиальных пленок германия сопоставимой толщины значение подвижности дырок.

Образцы выращены методом эпитаксии из молекулярных пучков при электронно-лучевом способе испарения германия. Блок молекулярных источников содержал также две ячейки Кнудсена для независимого испарения галлия и мышьяка. Элементный состав и структуру поверхности подложки контролировали встроенным Оже-спектрометром и дифрактометром быстрых электронов. Предельное давление остаточных газов в установке  $- 1 \cdot 10^{-8}$  Па.

Финишная химическая подготовка подложек обеспечивала формирование на их поверхности защитной пленки естественных окислов толщиной 1-1.5 нм. Перед эпитаксией поверхность подложки очищали от окислов прогревом в вакууме при температурах 550-580 °C. Неконгруэнтность испарения арсенида галлия в этих условиях приводила к образованию  $Ga$ -стабилизированной реконструкции

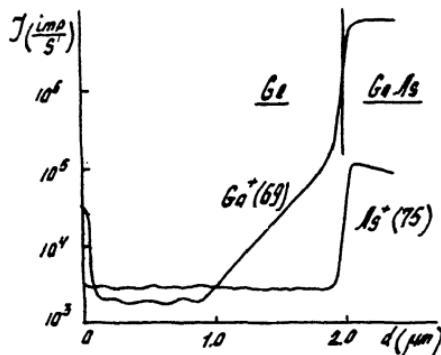


Рис. 1. Профили распределения компонентов подложки в пленке германия.

поверхности, для которой характерно наличие избыточного галлия в количестве десятков процентов монослоя [5], т.е.  $1-2 \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>. Эпитаксию проводили при температуре подложки  $400 \pm 20^\circ$  С со скоростью роста 1–2 нм/с. Пленки германия имели р-тип проводимости. Измеренная с помощью эффекта Холла концентрация дырок монотонно уменьшалась с увеличением толщины пленки ( $d$ ) в серии последовательно выполненных экспериментов от  $(5-10) \cdot 10^{18}$  до  $(1-5) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> для  $d = 0.1$  и  $1.5-2.0$  мкм соответственно. Подвижность дырок достигала  $500-600$  см<sup>2</sup>/В·с при температуре 300 К и толщине пленок 1.5–2.0 мкм. Профиль масс-спектроскопии вторичных ионов (МСВИ) показывает, что легирование обусловлено гетеродиффузией галлия из подложки (рис. 1).

С учетом сказанного выше о соотношении величин коэффициентов объемной диффузии галлия и мышьяка в германии можно предположить, что преимущественно встраивание галлия в нашем случае обусловлено наличием сверхстехиометрического галлия на поверхности подложки перед эпитаксией. Избыточный галлий, слабо связанный с приповерхностными атомами подложки, способен участвовать в гетеродиффузии. Так как количество избыточного галлия ограничено, профиль распределения его может быть проанализирован в рамках модели одномерной диффузии из ограниченного источника. Это дает оценочное значение коэффициента гетеродиффузии  $D_{Ga}^* \approx 5 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с. В монокристаллах германия при той же температуре коэффициент диффузии галлия  $D_{Ga} \approx 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с. Несопоставимость полученных результатов требует уточнения механизма гетеродиффузии. С этой целью были изготовлены образцы, в которых между двумя последовательно выращенными слоями германия была заключена легированная галлием из дополнительного молекулярного источника атомарная плоскость ( $\delta$ -легирование). Концентрация галлия составляла 5–10 % моноатомного слоя. Профили МСВИ показывают (рис. 2), что галлий перераспределяется из  $\delta$ -легированной плоскости в направлении оси роста пленки германия. Диффузия галлия в противоположном направлении не

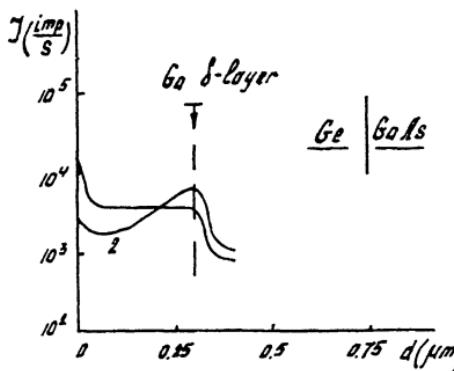


Рис. 2. Распределение галлия в пленке германия с легированной галлием атомарной плоскостью. Температура эпитаксии 380 (1) и 420 °C (2).

очевидна из-за возможной неплоскости фронта травления в МСВИ. Концентрация галлия в легированной области ( $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) существенно ниже предела растворимости ( $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) при температуре эпитаксии.

По-видимому, гетеродиффузия обусловлена оттеснением сверхстехиометрического галлия к свободной поверхности растущей пленки. Темп последующего встраивания галлия в решетку германия определяется не пределом растворимости, а кинетическими ограничениями (подвижность атомов галлия, скорость роста пленки, значение постоянной времени встраивания атома в решетку германия). Механизм выхода атомов галлия на поверхность эпитаксиальной пленки может быть подобен описанному в [6] процессу восхождения примесей по ступеням, объясняющему явление сегрегации примесей при эпитаксии из молекулярных пучков. Следовательно, процесс встраивания галлия не является диффузионным в полном смысле этого термина. Определенное нами оценочное значение является кажущимся значением коэффициента гетеродиффузии галлия, описывающим процесс лишь формально.

Эпитаксия германия на  $As$ -стабилизированной поверхности  $GaAs$ , формируемой кратковременной подачей молекулярного пучка мышьяка из ячейки Кнудсена на атомарно-чистую поверхность подложки, охлажденной до 400 °C, приводила к получению пленок германия  $n$ -типа проводимости. Причем уровень легирования пленок был обратно пропорционален их толщине. Профили МСВИ показали, что сигнал галлия регистрируется лишь на уровне шумов, а распределение мышьяка в пленках германия близко к однородному. Такой характер распределения мышьяка может быть формально описан путем введения кажущегося коэффициента гетеродиффузии  $D_{As}^* \approx 10^{-11} \text{ см}^2/\text{s}$ , что выше коэффициента объемной диффузии мышьяка в 10<sup>4</sup>–10<sup>5</sup> раз. По-видимому, механизмы аномальной гетеродиффузии галлия и мышьяка подобны. Интегральное содержание доноров в пленках германия совпадает

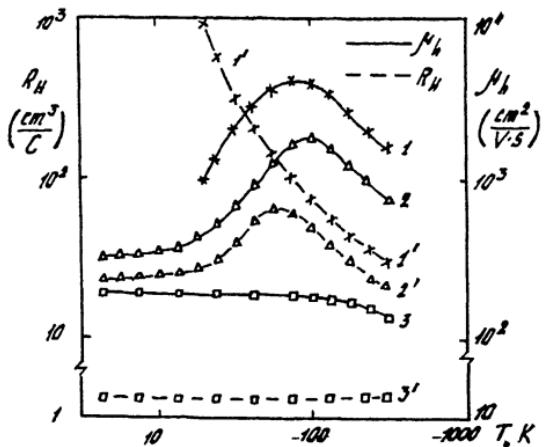


Рис. 3. Температурные зависимости холловской подвижности дырок  $\mu_h$  (1-3) и коэффициента Холла  $R_H$  (1'-3') в легированных галлием гетероэпитаксиальных пленках германия. Концентрация дырок  $2.2 \cdot 10^{16}$ ,  $2.9 \cdot 10^{17}$  и  $6.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для кривых (1-3) соответственно.

по порядку величины с избыточным количеством мышьяка на  $As$ -стабилизированной поверхности, которое составляет десятые доли моноатомного слоя.

С учетом приведенных выше результатов целесообразно выращивать германий на поверхности  $GaAs$  стехиометрического состава. Эксперименты подтверждают принципиальную возможность получения слаболегированных пленок германия на нереконструированной поверхности  $GaAs$  [7], однако результаты недостаточно воспроизводимы из-за узкого интервала технологических режимов, обеспечивающих существование такой поверхности. Более эффективным способом подавления гетеродиффузии является связывание поверхностных атомов подложки кислородом на этапе финишной химической подготовки подложек для МЛЭ, в процессе которой формируется пленка естественных окислов толщиной 1-1.5 нм. Необходимость разрыва химической связи с кислородом как предварительное условие для участия галлия и мышьяка в гетеродиффузии обеспечивает окисной пленке роль эффективного барьера для гетеродиффузии [8, 9]. Это иллюстрирует рис. 3, на котором приведены температурные зависимости подвижности дырок  $\mu_h$  и коэффициента Холла  $R_H$  в полученных таким способом пленках германия. Часть образцов в процессе роста однородно легировали галлием из дополнительной ячейки Кнудсена. Нелегированные пленки имели р-тип проводимости с уровнем фонового легирования  $(0.7-1.0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью дырок  $\mu_h = 600-1100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при комнатной температуре. Максимальное значение  $\mu_h = 1600 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при концентрации дырок  $p = 2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Эта величина подвижности дырок более чем вдвое превышает изве-

стный из опубликованных ранее работ [3] уровень для пленок германия сопоставимой (1–2 мкм) толщины, выращенных на арсениде галлия. При дальнейшем повышении уровня легирования галлием значения подвижности дырок практически совпадают с характерными для монокристаллов германия величинами, а температурные зависимости  $\mu_h(T)$  и  $R_h(T)$  могут быть описаны смешанным рассеянием на акустических фонах и ионизированных акцепторах.

По нашим наблюдениям, эффективным способом подавления гетеродиффузии является также и использование твердофазной кристаллизации – аморфной пленки германия на начальной стадии эпитаксии. Критическими параметрами в этом случае являются толщина аморфной пленки и максимальное значение используемой температуры кристаллизации.

Таким образом, свойства тонких пленок германия на арсениде галлия определяются аномальной гетеродиффузией компонента, находящегося на поверхности подложки в избытке по отношению к стехиометрическому составу. Введение барьера для гетеродиффузии позволяет получить пленки с относительно низким уровнем неконтролируемого легирования и достичь рекордных значений подвижности основных носителей заряда для гетероэпитаксиальных слоев германия на арсениде галлия.

Описанная выше аномальная гетеродиффузия не является единственным механизмом неконтролируемого легирования, но может вносить доминирующий вклад в загрязнение тонких пленок германия.

В заключение автор выражает благодарность О.А. Миронову за помощь в измерениях температурных зависимостей эффекта Холла в исследованных образцах.

#### Список литературы

- [1] Bauer R.S. // Thin Solid Films. 1982. V. 89. P. 419–432.
- [2] Stalil R.A., Wood C.E.C., Board K. et al. // J. Appl. Phys. 1981. V. 53. P. 1253–1255.
- [3] Kawana M., Sone J. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 95. P. 421–424.
- [4] Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
- [5] Drahten P., Raueke W., Jasovik K. // Surface Sci. 1978. V. 77. P. L162–L166.
- [6] Andriens S., Arnaud F. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 2681–2686.
- [7] Белоусова Т.В., Ламин М.А., Пчеляков О.П., Садофьев Ю.Г., Соколов Л.В., Стенин С.И. Способ получения эпитаксиальных слоев германия. А.с. № 1353011 от 15.06.1987 г.

- [8] Белоусова Т.В., Боровикова Л.И., Садофьев Ю.Г., Скородумов В.М. Способ получения эпитаксиальных слоев германия. А.с. № 1429621 от 08.06.1988 г.
- [9] Белоусова Т.В., Китаева Т.И., Садофьев Ю.Г., Тостогузов А.Б. // Поверхность. 1991. В. 6. С. 60-65.

Поступило в Редакцию  
10 апреля 1993 г.