

УДК 621:546

Влияние состава газовой атмосферы и ВЧ-мощности на характеристики эпитаксиальных слоев КРТ при плазмостимулированном выращивании из металлоорганических соединений

Т. И. Бенюшис, С. Н. Еришов

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Н. Новгород, Россия

Л. А. Бовина, В. И. Стафеев

Государственное унитарное предприятие «Научно-производственное объединение «Орион»»,
Москва, Россия

Исследовано влияние состава газовой атмосферы на свойства эпитаксиальных слоев, выращиваемых при плазмостимулированном разложении металлоорганических соединений (МОС). Показано, что лучшее качество слоев достигается при использовании смеси гелия с небольшими добавками водорода при давлении 1–5 торр. Исследовано влияние ВЧ-мощности и показано, что оптимальные ее значения зависят от состава выращиваемого слоя и могут быть определены из соотношения концентраций предельных и непредельных углеводородов на выходе из реактора.

Осаждение из металлоорганических соединений является одним из перспективных методов выращивания эпитаксиальных слоев теллуридов кадмия-

ртути (КРТ) — основного полупроводникового материала современной ИК-техники. До последнего времени использовался метод термического разложения. Однако наиболее эффективным способом передачи энергии, необходимой для диссоциации молекул МОС, является удар электронами, реализуемый в плазме высокочастотного разряда.

В высокочастотном разряде не требуется нагревать подложку до высоких температур, необходимых для термического разложения молекул МОС, а только до температур, обеспечивающих поверхностную миграцию атомов и десорбцию с нее примесей и избыточных компонентов. Нами показана перспективность этого метода (ПЭМОС) для выращивания эпитаксиальных слоев КРТ [1–3].

В настоящей работе приводятся результаты исследований влияния состава газовой среды, скорости потока газа-носителя и ВЧ-мощности на рост слоев КРТ.

Слои выращивались в реакторе горизонтального типа. В качестве газа-носителя использовался либо чистый гелий, либо его смесь с водородом. Исходными МОС были Me_2Cd , Me_2Te и Et_2Hg . В качестве подложек обычно использовались монокристаллические пластины GaAs. В некоторых экспериментах применялись подложки из кварца, кремния и NaCl. Низкотемпературная плазма в зоне реакции создавалась с помощью внешнего индуктора.

Влияние состава газа-носителя

В традиционной МОС-эпитаксии основные функции газа-носителя сводятся к переносу исходных веществ от источников в зону роста слоя, обеспечению теплообмена в системе и участию в химических превращениях МОС. Для этих целей используется, как правило, водород.

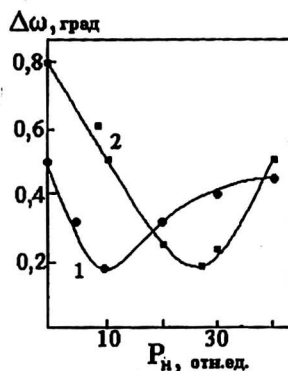
В методе ПЭМОС теплоноситель не нужен, так как в плазме происходит эффективная нетермическая диссоциация молекул МОС. Вероятность этого процесса во многом определяется концентрацией носителей и температурой в электронной подсистеме плазмы [4]. Это приводит к новому требованию к газу-носителю — он должен эффективно ионизоваться при поглощении энергии ВЧ-поля. Этому требованию удовлетворяют инертные газы, поэтому нами был использован гелий. Однако использование инертной атмосферы не позволяет эффективно выводить из зоны роста химически активные продукты реакции, адсорбция которых на поверхности растущего слоя может приводить к появлению дефектов [3]. Для их устранения наиболее эффективно использование водорода.

Использование водорода существенно усложняет технологию, поскольку в этом случае ВЧ-мощность расходуется не столько на ионизацию газа, сколько на возбуждение вращательных термов молекул H_2 , что приводит к резкому снижению вероятности диссоциации молекул МОС и существенному замедлению скорости роста пленок.

Парциальные давления МОС в рабочем режиме много меньше давления газа-носителя, поэтому небольшие добавки к гелию водорода, с одной стороны, не могут привести к заметному ухудшению характеристик плазмы, но с другой стороны — позволяют обеспечить нейтрализацию образующихся в процессе роста химически активных углеводородных радикалов. В работах [5, 6] показано, что даже незначительные добавки водорода в гелий вызывают существенное улучшение свойств и морфологии поверхности растущего слоя. Причем такие добавки водорода практически не влияли на плазменные параметры, и скорость роста оставалась неизменной.

На рис. 1 приведена зависимость величины полуширины рентгеновской кривой качания $\Delta\omega$ от парциального давления водорода P_H для пленок CdTe. Существует оптимальное значение давления водорода, обеспечивающее наилучшие характеристики пленок. Оптимальное значение P_H зависит от осаждаемого материала и температуры роста слоя, причем понижение температуры роста требует увеличения концентрации водорода.

Рис. 1. Зависимость величины $\Delta\omega$ от P_H для пленок CdTe, полученных:
1 — при температурах 360 °С; 2 — при 260 °С

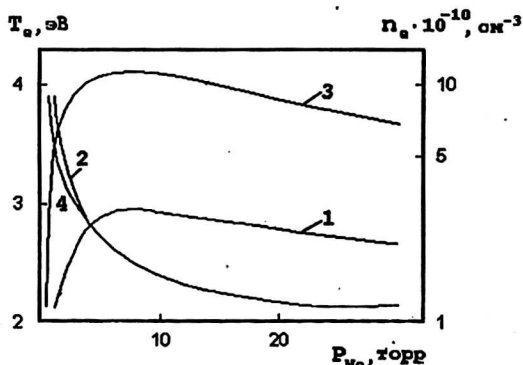


Давление и скорость потока газа-носителя

В традиционной МОС-эпитаксии давление газа-носителя около нескольких сот торр при скорости потока до нескольких десятков см/с.

Нами показано, что зона устойчивого “горения” плазменного разряда — в пределах 0,01–10 торр. Однако в области давлений ниже 1 торр происходит быстрое повышение концентрации электронов и снижение их температуры с ростом давления водорода (рис. 2). По этой причине режим оказывается неустойчивым. Увеличение давления выше 5 торр нецелесообразно из-за значительного роста расхода гелия.

Рис. 2. Расчетная зависимость стационарных параметров разряда от давления в чистом гелии при $W = 2 \text{ Вт/см}^3$ (1 — n_e ; 2 — T_e) и $W = 3 \text{ Вт/см}^3$ (3 — n_e ; 4 — T_e)



Зависимость от координаты толщины h -пленок теллура, выращенных при различных давлениях гелия в реакторе, представлена на рис. 3. На рис. 4 показана зависимость толщины пленок теллура от давления гелия. Вначале толщина быстро возрастает в связи с ростом концентрации электронов, а при давлении ~ 2 –4 торр она стабилизируется.

Таким образом, для выращивания эпитаксиальных слоев оптимальное значение давления газа-носителя $P_{He} = 1$ –5 торр.

Другим важным параметром является линейная скорость газового потока V_r . Используемые в обычной МОС-эпитаксии скорости газового потока не

пригодны для ПЭМОС из-за повышенной скорости разложения МОС в ВЧ-плазме. Чем меньше V_r , тем меньше характерная длина разложения Z_0 молекул МОС, тем заметнее обеднение газовой фазы исходными веществами и, следовательно, неоднородность растущей пленки по толщине.

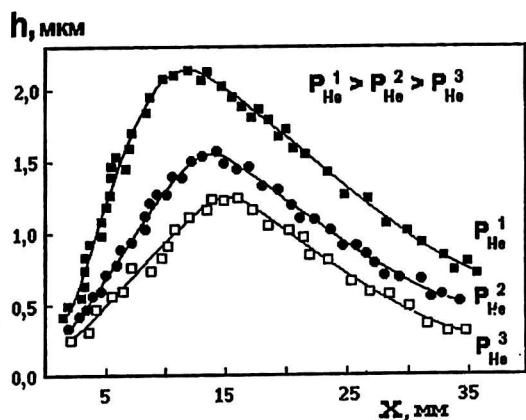


Рис. 3. Координатная зависимость толщины пленок теллура, выращенных при различных давлениях гелия в реакторе

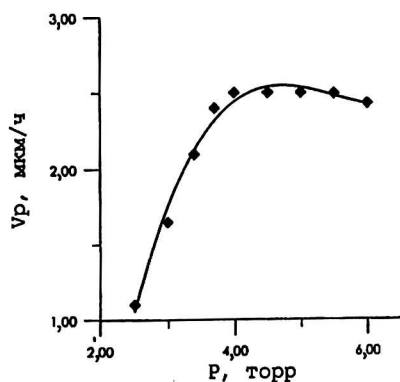


Рис. 4. Зависимость толщины пленок теллура от давления гелия в реакторе

Для повышения однородности пленок повышают скорость потока газа. Однако этот метод не обеспечивает в полной мере решения проблемы, так как требуется весьма значительное повышение скорости, что приводит к увеличению расхода гелия и неприемлемому повышению СВЧ-мощности.

Вторым способом повышения однородности пленок может быть повышение температуры подложки, что увеличивает вероятность десорбции компонентов, снижает обеднение исходными компонентами газовой фазы и улучшает однородность пленки.

Третьим способом повышения однородности пленок является расположение подложки под углом ($\phi_{||}$) к оси реактора, что изменяет условия конвективного массопереноса. Экспериментальные исследования показали, что изменением $\phi_{||}$ можно получить как спадающую по требуемому закону, так и даже возрастающую зависимость толщины пленки h от координаты Z .

Для оценки скорости потока можно воспользоваться следующей формулой:

$$Z_0 = 0,41 U_0 \{ \lambda^2 / [(K_d n_e)^2 \nu] \}^{1/3},$$

- где K_d — константа скорости плазменной диссоциации молекул МОС;
- n_e — концентрация электронов в плазме;
- U_0 — скорость потока газа;
- λ — масштаб пространственной неоднородности n_e над подложкой;
- ν — кинематическая вязкость газа-носителя.

Мощность ВЧ-разряда

Определяет степень плазменного разложения исходных МОС и, следовательно, особенности осаждения и свойства пленок. С увеличением мощности скорость роста вначале возрастает, а затем достигает насыщения [2]. Однако в области очень малых мощностей, т. е. при малых скоростях роста, в случае многоэлементных веществ вырастает многофазная система, например в случае CdTe вырастают фазы CdTe и Cd.

Увеличение ВЧ-мощности приводит к улучшению свойств пленок. Например, слои CdHgTe проходят следующие структурные фазы: аморфную, поликристаллическую, текстурированный монокристалл. Это определяется увеличением концентрации диссоциированных молекул МОС и возрастанием температуры подложки. Рост мощности приводит к уменьшению количества поверхностных загрязнений в виде нерасплавившихся молекул МОС и их "осколков". Однако при достаточно больших мощностях появляются атомы углерода, которые могут существенно ухудшить качество слоя.

Результаты масс-спектрометрических исследований продуктов разложения МОС позволяют предложить в качестве критерия выбора оптимальной величины ВЧ-мощности соотношение между концентрациями предельных и непредельных углеводородов на выходе из реактора. С ростом мощности концентрация предельного углеводорода — этана вначале увеличивается, достигает максимума, а затем падает (рис. 5 и 6). Первоначальный рост обусловлен увеличением вероятности диссоциации МОС, последующий спад — более глубоким их разложением, что характеризуется ростом концентрации непредельного углеводорода — диацетилена (см. кривые 3 на рис. 5 и 6).

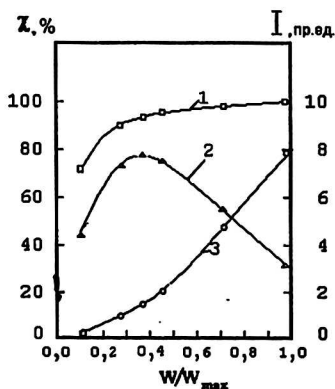


Рис. 5. Зависимость степени плазменного разложения χ : ДМК (1); концентрация этана (2) и диацетилена (3) от ВЧ-мощности

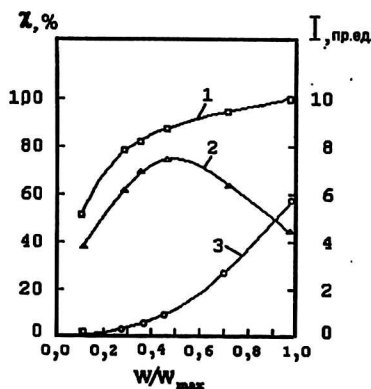


Рис. 6. Зависимость степени плазменного разложения χ : ДМТ (1); концентрации этана (2) и диацетилена (3) от ВЧ-мощности

Добавление в газ-носитель водорода уменьшает вероятность адсорбции углеродсодержащих частиц. Это позволяет сдвинуть ВЧ-мощность в область значений выше достижения максимума содержания этана в газовой фазе.

Литература

1. Бенюшис Т. И., Василевский М. И., Гурылев Б. В. и др. //Высокочистые вещества. 1989. Вып. 6. С. 78–80.
2. Бенюшис Т. И., Василевский М. И., Гурылев Б. В. и др. //Там же. С. 202–206.
3. Бенюшис Т. И., Василевский М. И., Гурылев Б. В. и др. //ЖТФ. 1990. Т. 60. № 1. С. 160–164.

4. Ershov S. N., Vasilevskiy M. I., Benushis T. I., Gurilev B. V., Oserov A. B. // Semicond. Sci. & Techn., 1992. V. 7. P. 245-254.

5. Бенюшис Т. И., Василевский М. И., Гурилев Б. В. и др. // ВФТ. 1992. Сер. 4(135). С. 17-20.

6. Ershov S. N., Benushis T. I., Danilova T. V., Gurilev B. V., Vasilevskiy M. I.: Pros. of VI Europ. Workshop on Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy and Related Growth Techniques, Gent, Belgium, 1995, D15 (CdTe).

Influence of structure of gas atmosphere and RF-power on properties of epitaxial layers grown by metalorganic chemical vapor deposition

T. I. Benushis, S. N. Ershow

Nizhny Novgorod State University, Russia

L. A. Bovina, V. I. Stafeev

The State Unitary Enterprise «RD&P Center "Orion"», Moscow, Russia

Reactor gas composition and pressure influence on properties of epitaxial layers grown by metalorganic chemical vapor deposition in RF plasma have been investigated. Better layer quality has been obtained in helium with hydrogen contamination at pressures 1-5 torrs. Optimum RF-power is a function of grown layers composition and can be determined from the ratio for saturated and unsaturated hydrocarbons concentrations at the reactor output.