

Исследование влияния электрически активных примесей, поступающих из синтезированного различными методами триметилгаллия, на электрофизические характеристики эпитаксиальных слоев арсенида галлия

*М.В. Ревин¹, А.П. Котков¹, В.А. Иванов¹, Ю.Ф. Радьков¹,
Н.В. Свинков¹, А.Н. Артемов², Б.Г. Грибов³*

¹АО «НПП «Салют», г. Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

³АО «НИИ молекулярной электроники», г. Москва, Россия

saluthps@mail.ru

Химическое осаждение из паров металлоорганических соединений и летучих гидридов (МОС-гидридная эпитаксия) – основной метод выращивания приборных гетероэпитаксиальных структур на основе арсенида галлия (GaAs) и его твердых растворов ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$) в промышленном масштабе. Электрически активные примеси, неконтролируемо поступающие в эпитаксиальные слои в процессе роста, приводят к ухудшению электрофизических параметров приборных структур. Источником поступления фоновых примесей являются исходные материалы. В работе проведено сопоставление методов синтеза триметилгаллия (ТМГ) с точки зрения поступления примесей, в первую очередь являющихся электрически активными в арсениде галлия (GaAs), в синтезированный продукт. В качестве объекта исследования выбраны методы получения ТМГ, включающие обменную реакцию трихлорида галлия с триметилалюминием (ТМА), а также магнийорганические синтезы, в качестве исходного реагента в которых используется металлический магний. Изучено поведение электрически активных примесей в процессе очистки ТМГ методом ректификации. Исследования проводились методом спектрального анализа и функционального контроля электрофизических параметров эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных из ТМГ и арсина. Установлено, что качественный и количественный состав примесей в ТМГ после синтеза зависит от их содержания в исходных реагентах. ТМГ, полученный по обменной реакции трихлорида галлия с ТМА, является источником примесей *n*-типа в GaAs. В основном это элементы IV группы (кремний, олово, свинец), примесь кремния является преобладающей. ТМГ, полученный с использованием металлического магния, является источником примесей как *p*-типа (преимущественно цинк), так и *n*-типа (преимущественно кремний). Независимо от качества исходного ТМГ-сырца применение метода ректификации при пониженном давлении позволяет получать ТМГ с низким содержанием примесей. Выращенные с использованием

очищенных образцов триметилгаллия (ТМГ-ректификат) эпитаксиальные слои GaAs имеют проводимость n -типа с низким уровнем фонового легирования $(0,7-4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и высокую подвижность носителей заряда – $7300-8500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К и $90\,000-156\,000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 77 К. Это соответствует наиболее чистым образцам, полученным из ТМГ и арсина методом МОС-гидридной эпитаксии. На основании данных функционального контроля содержание примесей, проявляющих электрическую активность в GaAs, в полученных образцах ТМГ-ректификата находится на уровне $10^{-7}-10^{-6}$ ат. %.

Ключевые слова: триметилгаллий; синтез; ректификация; спектральный анализ; МОС-гидридная эпитаксия; арсенид галлия

Для цитирования: Исследование влияния электрически активных примесей, поступающих из синтезированного различными методами триметилгаллия, на электрофизические характеристики эпитаксиальных слоев арсенида галлия / М.В. Ревин, А.П. Котков, В.А. Иванов и др. // Изв. вузов. Электроника. – 2018. – Т. 23. – № 3. – С. 240–251. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-3-240-251

Study on Effect of Electrically Active Impurities Coming from Trimethylgallium at the Different Methods of its Synthesis on Electrophysical Characteristics of Gallium Arsenide Epitaxial Layers

M.V. Revin¹, A.P. Kotkov¹, V.A. Ivanov¹, Yu.F. Rad'kov¹,
N.V. Svinkov¹, A.N. Artemov², B.G. Gribov³

¹JSC RPC Salut, Nizhny Novgorod, Russia

²Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod, Russia

³JSC NIIME, Moscow, Russia

saluthps@mail.ru

Abstract: At present the heteroepitaxial structures based on gallium arsenide and its solid solutions are the basis for manufacturing of solid state electronics devices. The main method of growing heteroepitaxial structures is the chemical deposition from vapors of metalorganic compounds and volatile hydrides. The electrically active impurities, uncontrollably coming into layers during the growing process, worsen the characteristics of the devices based on the heteroepitaxial structures. In this study a comparison of trimethylgallium (TMG) methods of synthesis into the synthesized product from the point of view of incoming of electrically active impurities in gallium arsenide (GaAs) has been carried out. As an object of the study, the methods of TMG obtaining, including the exchange reaction of gallium trichloride with trimethylaluminum (TMA), as well as the organomagnesium syntheses, with metallic magnesium used as an initial reagent, have been chosen. The behavior of the electrically active impurities during the purification of TMG by the rectification method has been studied. The studies have been performed by the methods of spectral analysis and functional control (based on the electrophysical parameters of GaAs epitaxial layers, grown from TMG and arsine. It has been found that the qualita-

tive and quantitative composition of impurities in TMG after the synthesis (crude TMG) depends on their content in the initial reagents. TMG, obtained by the exchange reaction of gallium trichloride with TMA, is a source of the n-type impurities in GaAs. Basically it is an impurity of silicon. TMG, produced using metallic magnesium, is a source of impurities of both p-type (mainly zinc) and n-type (mainly silicon). Regardless of the quality of the crude TMG material, the use of the rectification method at reduced pressure makes it possible to obtain TMG with a low content of impurities. The GaAs epitaxial layers, grown using the purified trimethylgallium samples (TMG rectificate), have the n-type conductivity with a low background doping level $((0.7-4) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and high mobility of charge carriers – $7300-8500 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ at 300 K and $90\,000-15\,600 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ at 77 K. This corresponds to the purest samples of GaAs, grown by Metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) technique using TMG and arsine. Based on the data of the functional control, the content of the impurities, exhibiting the electrical activity in GaAs in the obtained TMG rectificate samples is equal to the level of $10^{-7}-10^{-6}$.

Keywords: trimethylgallium; synthesis; rectification; spectral analysis; metalorganic vapor phase epitaxy; gallium arsenide

For citation: Revin M.V., Kotkov A.P., Ivanov V.A. et al. Study on effect of electrically active impurities coming from trimethylgallium at the different methods of its synthesis on electrophysical characteristics of gallium arsenide epitaxial layers. *Proc. Univ. Electronics*, 2018, vol. 23, no. 3, pp. 240–251. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-3-240-251

Введение. Гетероэпитаксиальные структуры (ГЭС) на основе арсенида галлия (GaAs) и его твердых растворов ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$) в настоящее время являются основой для изготовления приборов твердотельной электроники: источников и приемников излучения в линиях волоконно-оптической связи, диодов, транзисторов и МИС, работающих на сверхвысоких частотах, лазерных диодов и лазеров, работающих в диапазоне $0,8-1,55 \text{ мкм}$, матричных фотоприемников для приборов теплового и ночного видения, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии с высоким КПД и др. [1–3]. В промышленном масштабе ГЭС выращивают методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений и летучих гидридов (МОС-гидридный метод) [4]. Одно из основных требований, предъявляемых к процессу выращивания ГЭС, – низкий уровень фонового легирования формируемых эпитаксиальных слоев (в случае GaAs – не более $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), так как электрически активные примеси, неконтролируемо поступающие в слои в процессе роста, ухудшают характеристики приборов на основе ГЭС.

В GaAs электрически активными являются примеси элементов II, IV и VI групп Периодической системы химических элементов. Элементы II группы (магний, цинк, кадмий) и углерод проявляют акцепторные свойства и приводят к образованию дырок в GaAs. Кремний, германий, олово, свинец и элементы VI группы (сера, селен, теллур) – донорные примеси, приводящие к образованию свободных электронов. Разность содержания доноров N_d и акцепторов N_a в GaAs определяет тип проводимости и концентрацию носителей заряда в материале.

Согласно работе [5] наиболее чистые эпитаксиальные слои GaAs n-типа, выращенные МОС-гидридным методом из триметилгаллия (ТМГ), имеют подвижность электронов $8200-8400 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (300 К) и $140000-150000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 К) при их концентрации в слоях $(0,7-1,7) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Оценки показывают, что в слоях GaAs концентрация электрически активных примесей находится на уровне $\sim 10^{-7}$ ат. %. При увеличении содержания донорных и акцепторных примесей в GaAs с уровня 10^{14} до 10^{18} см^{-3} подвиж-

ность электронов в GaAs при 77 К снижается более чем на два порядка [6]. Основным источником поступления примесей в GaAs в процессе эпитаксиального роста являются исходные вещества. Благодаря высокой летучести и термической стабильности ТМГ используется в качестве источника атомов галлия в МОС-гидридном процессе [7]. Примесный состав ТМГ формируется на стадии синтеза.

Цель настоящей работы – сопоставление методов синтеза ТМГ с точки зрения поступления в синтезированный продукт примесей, являющихся электрически активными в GaAs, а также изучение поведения электрически активных примесей в процессе очистки ТМГ методом ректификации.

Эксперимент. Исследуемые образцы ТМГ-1 – ТМГ-5 получены следующими методами:

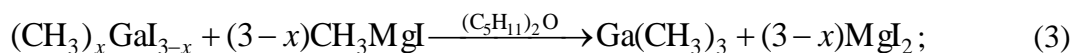
- ТМГ-1 и ТМГ-2 – по реакции трихлорида галлия с триметилалюминием (ТМА) при наличии хлористого натрия в растворе декана [8]:



- ТМГ-3 – по реакции смеси металлических галлия и магния с йодистым метилом в растворе амилового эфира [9]:



- ТМГ-4 – по реакции смеси метилгаллиййодидов с метильным реактивом Гриньяра в среде амилового эфира [10]:



- ТМГ-5 – по реакции йодида галлия с метильным реактивом Гриньяра в среде изоамилового эфира:



Метильные производные галлия для реализации синтеза образца ТМГ-4 (3) получены по реакции Грина смешением металлического галлия, йода и метилйодида в растворе толуола. Метильный реактив Гриньяра синтезирован по стандартной методике взаимодействием металлического магния с йодистым метилом в эфирной среде [11]. Очистку полученных образцов ТМГ проводили методом ректификации при пониженном давлении. Низкокипящие компоненты (легкие фракции (ЛФ)) и высококипящие компоненты (тяжелые фракции (ТФ)) отделяли методом дискретного отбора по газовой фазе.

Оценку уровня содержания электрически активных примесей в синтезированных образцах (сырец) и продуктах их ректификационной очистки проводили методом функционального контроля по электрофизическим параметрам слоев GaAs (концентрации и подвижности носителей заряда), выращенных из исследуемых образцов ТМГ.

Рост слоев GaAs осуществляли МОС-гидридным методом на полуизолирующих подложках из монокристаллического GaAs (100), разориентированных на 2° в направлении $\langle 110 \rangle$. Источником мышьяка служил высокочистый арсин квалификации 6N4. В качестве газа-носителя использовали водород, который последовательно подвергали адсорбционной очистке на цеолитовом сорбенте с последующей диффузией через палладиевый фильтр. Рабочее значение точки росы водорода в процессе эпитаксиального роста не превышало -90°C .

Тестирование образцов ТМГ с высоким уровнем содержания электрически активных примесей – сырца, ЛФ и ТФ – проводили на установке с кварцевым реактором вертикального типа при атмосферном давлении, температуре роста 640 °С и мольном соотношении $\text{AsH}_3/\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, равным 45. Поток газа-носителя составлял 1,5 л/мин, поток ТМГ – $5,8 \cdot 10^{-5}$ моль/мин, скорость роста – 0,1 мкм/мин.

Эпитаксиальный рост GaAs из различных образцов ректификата ТМГ осуществляли на установке с кварцевым реактором горизонтального типа в условиях пониженного давления, равного 100 мбар, при температуре роста 630 °С и мольном соотношении $\text{AsH}_3/\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, равном 55. Поток газа-носителя составлял 5 л/мин, поток ТМГ – $1,65 \cdot 10^{-3}$ моль/мин, скорость роста – 0,05 мкм/мин. При тестировании выращивали слои толщиной 8–12 мкм. Если при тестировании получали высокоомные слои GaAs, которые не удавалось измерить методом Ван-дер-Пау, то проводили повторное их выращивание с подлегированием в *n*-тип до уровня $n \sim (1-2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для подлегирования использовали смесь моносилана с водородом. Содержание моносилана в смеси ~ 1 ppm.

Измерение таких электрофизических параметров в образцах GaAs, как концентрация и холловская подвижность носителей заряда, проводили четырехконтактным методом Ван-дер-Пау при температуре 300 и 77 К. Толщину выращенных эпитаксиальных слоев определяли весовым методом. Анализ исходных реагентов и полученных в ходе данной работы образцов ТМГ на содержание примесей металлов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой PRODIGY ICP, а также химико-спектральным методом с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра «Квант-2АТ» или атомно-эмиссионного спектрографа PGS-2 с фотоэлектрической приставкой ФЭП–454 М. В случае химико-спектрального метода пробоподготовка анализируемого образца осуществлялась предварительным гидролизом ТМГ, растворенного в декане.

Результаты и их обсуждение. Исследование образцов ТМГ-1 и ТМГ-2, полученных с помощью алюминийорганических соединений. Оценка влияния чистоты ТМА на содержание электрически активных примесей в образцах ТМГ, полученных по обменной реакции трихлорида галлия (GaCl_3) с ТМА (1), проводилась для двух партий ТМА (ТМА-1 и ТМА-2) с различным содержанием примесей. Партия ТМА-2 подвергалась более глубокой очистке, чем ТМА-1. Содержание основной электрически активной примеси – кремния – в ТМА-1 было на уровне $9 \cdot 10^{-4}$ масс. %, в ТМА-2 – ниже $5 \cdot 10^{-5}$ масс. %.

С использованием партий ТМА-1 и ТМА-2 синтезированы образцы триметилгаллия ТМГ-1 и ТМГ-2 соответственно. Образцы ТМГ-1 и ТМГ-2 подвергались ректификации при пониженном давлении для исследования поведения электрически активных примесей на стадии очистки. Из синтезированных образцов ТМГ (сырец) и полученных в процессе их ректификации фракций, обогащенных как более летучими, чем ТМГ, соединениями (ЛФ), так и менее летучими (ТФ), а также очищенного продукта (ректификата) выращены слои GaAs и измерены их электрофизические характеристики. Результаты спектрального анализа исходных веществ и образцов ТМГ после синтеза приведены в табл.1. Распределение примесей металлов по фракциям изучали на примере ТМГ-2. Результаты спектрального анализа образцов ТМГ, полученных в процессе ректификации сырца ТМГ-2, приведены в табл.2. Электрофизические характеристики слоев GaAs представлены в табл.3.

Таблица 1

Содержание примесей, масс. %, в исходных реагентах и образцах ТМГ после синтеза

Table 1

The content of metal impurities in the initial reagents and TMG samples after synthesis, obtained by the exchange reaction of TMA with GaCl₃

Примесь	Исходный материал				Образец после синтеза	
	GaCl ₃	NaCl	ТМА-1	ТМА-2	Сырец ТМГ-1	Сырец ТМГ-2
Zn	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Cd	$\leq 1 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Al	$1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	Основа	Основа	$9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Si	$2 \cdot 10^{-4}$	–	$9 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Sn	–	–	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Pb	$3 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	–	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Mg, Ca, Ba, Cu, Cr, Mn, Na, Ti, Fe	$\leq 6 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$					

Таблица 2

Содержание примесей, масс. %, в продуктах ректификационной очистки сырца ТМГ-2

Table 2

The content of metal impurities in the products of rectification purification of crude TMG-2, obtained by the exchange reaction of TMA with GaCl₃

Примесь	Сырец ТМГ-2	Ректификат	ЛФ	ТФ
Zn	$9 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Al	$2 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Sn	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Pb	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Mg, Ca, Ba, Cu, Cr, Mn, Na, Ti, Fe	$\leq 6 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$			

На основании анализа представленных в табл.1–3 данных можно сделать следующие выводы:

1. Эпитаксиальные слои, выращенные из образцов ТМГ-1 и ТМГ-2, во всех случаях имеют электронный тип проводимости (см. табл. 3), что позволяет говорить о ТМГ, синтезированном по обменной реакции трихлорида галлия с ТМА, как об источнике примесей преимущественно *n*-типа.

2. Преобладающей электрически активной примесью в образце ТМГ-1 после синтеза является кремний ($2 \cdot 10^{-3}$ масс. %), в образце ТМГ-2 – кремний и свинец с содержанием $3 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ масс. % соответственно. Более высокое содержание примеси кремния в образце ТМГ-1 обусловлено ее переходом из исходного ТМА-1. Использование более чистого триметилалюминия (ТМА-2) позволило получить ТМГ-2 с более низким содержанием примеси кремния. Основным источником поступления примеси кремния в сырец ТМГ-2 ($3 \cdot 10^{-4}$ масс. %) является, по-видимому, трихлорид галлия (GaCl₃), содержание кремния в котором выше, чем в ТМА-2 (см. табл. 1).

Таблица 3

Электрофизические характеристики слоев GaAs, выращенных с использованием образцов ТМГ

Table 3

Electrophysical characteristics of epitaxial layers GaAs grown with the use of TMG samples obtained by the exchange reaction of TMA with GaCl₃

Образцы ТМГ	Концентрация носителей заряда (<i>n</i> -тип проводимости), см ⁻³	Подвижность носителей заряда при 300 и 77 К	
		μ ₃₀₀ , см ² /(В·с)	μ ₇₇ , см ² /(В·с)
ТМГ-1 (синтезирован из ТМА-1 и GaCl ₃)			
Сырец ТМГ-1	(1–2)·10 ¹⁶	4200–4300	10000–15000
Ректификат ТМГ-1	(2–3)·10 ¹⁴	7300	90000–110000
ЛФ ТМГ-1	(4–5)·10 ¹⁶	4100–4200	5800–6500
ТФ ТМГ-1	(1–2)·10 ¹⁷	3700–3800	4600–4800
ТМГ-2 (синтезирован из ТМА-2 и GaCl ₃)			
Сырец ТМГ-2	(5–7)·10 ¹⁴	6100–6500	64000–67000
Ректификат ТМГ-2	(0,7–1)·10 ¹⁴	8300–8500	130000–156000
ЛФ ТМГ-2	(2–3)·10 ¹⁵	5800–6400	55000–58000
ТФ ТМГ-2	(1–2)·10 ¹⁶	4400–4600	12000–14000

3. Результаты функционального контроля ТМГ-1 и ТМГ-2 по параметрам слоев GaAs (см. табл. 3) коррелируют с данными спектрального анализа (см. табл. 1). Более высокое содержание кремния в ТМГ-1 по сравнению с ТМГ-2 приводит к значительному увеличению уровня фоновой концентрации электронов в слоях GaAs.

4. В процессе очистки методом ректификации электрически активные примеси концентрируются как в ЛФ, так и в ТФ ТМГ. При этом уровень фоновое легирования слоев GaAs, выращенных из ТФ ТМГ, заметно выше. Это подтверждается более высокой концентрацией носителей заряда в слоях GaAs, выращенных из ТФ ТМГ, по сравнению с ЛФ ТМГ. Уровень фоновое легирования слоев GaAs, полученных из ЛФ ТМГ, определяется, по-видимому, примесью кремния (вероятно, в форме тетраметилкремния), которая в основном концентрируется в ЛФ при ректификационной очистке ТМГ. Уровень фоновое легирования слоев GaAs, выращенных из ТФ ТМГ, по всей видимости, связан с присутствием в ТФ соединений кремния, олова и свинца.

5. Независимо от качества исходного сырья применение метода ректификации при пониженном давлении обеспечивает глубокую очистку ТМГ от электрически активных примесей. Выращенные из очищенных образцов ТМГ слои GaAs в обоих случаях имели низкий уровень фоновое легирования и высокую подвижность носителей заряда.

Следует отметить, что примесь алюминия, присутствующая в заметных количествах в синтезированных образцах, является изовалентной по отношению к атомам галлия и, соответственно, не проявляет электрической активности в GaAs.

Исследование образцов ТМГ, полученных на основе магнийорганических синтезов. Для получения ТМГ с использованием в качестве исходного реагента металлического магния изучены три метода синтеза. Первый метод – прямое алкилирование смеси порошков галлия и магния йодистым метилом в эфирной среде (ТМГ-3) [9]. Вторым и третьим методами – предварительное получение метильного реактива Гриньяра как алкилирующего агента для последующей реакции обмена со смесью метилйодидов галлия (ТМГ-4) и йодидом галлия (ТМГ-5) соответственно.

Исследование перехода электрически активных примесей в синтезированный продукт в зависимости от выбранного варианта синтеза ТМГ проводили путем сопоставления результатов спектрального анализа и данных по электрофизическим параметрам слоев GaAs, выращенных с использованием синтезированных образцов. Изучение поведения примесей на стадии ректификационной очистки проводили на примере ТМГ-5. Полученные в процессе ректификации ТМГ-5 две последовательно отобранные ЛФ (ЛФ1 и ЛФ2), ТФ и очищенный продукт (ректификат) исследованы на примесный состав и испытаны в эпитаксиальном процессе роста GaAs. Результаты спектрального анализа исходных веществ и образцов ТМГ после синтеза приведены в табл.4. Результаты спектрального анализа образцов ТМГ, полученных в процессе ректификации сырья ТМГ-5, приведены в табл.5. Электрофизические характеристики слоев GaAs, выращенных из исследуемых образцов ТМГ, представлены в табл.6.

Таблица 4

Содержание примесей, масс. %, в исходных реагентах и образцах ТМГ после синтеза

Table 4

Content of metal impurities in the initial reagents and TMG samples after synthesis obtained using metallic magnesium

Примесь	Исходные реагенты			ТМГ после синтеза		
	Ga	Mg	CH ₃ I	Сырец ТМГ-3*	Сырец ТМГ-4*	Сырец ТМГ-5
Zn	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$\leq 4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Cd	$\leq 4 \cdot 10^{-6}$	$\leq 4 \cdot 10^{-6}$	$\leq 4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Al	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$\leq 4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$
Si	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$
Sn	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$\leq 4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Pb	$\leq 6 \cdot 10^{-6}$	$\leq 6 \cdot 10^{-6}$	$\leq 6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Mg, Ca, Ba, Cu, Cr, Mn, Na, Ti, Fe	$\leq 9 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$					

* Анализ выполнен химико-спектральным методом.

Таблица 5

Содержание примесей, масс. %, в продуктах ректификационной очистки сырья ТМГ-5

Table 5

The content of metal impurities in the products of rectification purification of crude TMG-5, obtained using metallic magnesium

Примесь	Сырец ТМГ-5	Ректификат	ЛФ 1	ЛФ 2	ТФ
Zn	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Cd	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Al	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$
Si	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Sn	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Pb	$2 \cdot 10^{-4}$	$\leq 6 \cdot 10^{-6}$	$\leq 6 \cdot 10^{-6}$	$\leq 6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Mg, Ca, Ba, Cu, Cr, Mn, Na, Ti, Fe	$\leq 9 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-5}$				

Таблица 6

Электрофизические характеристики слоев GaAs, выращенных с использованием образцов ТМГ

Table 6

Electrophysical characteristics of epitaxial layers GaAs grown with the use of TMG samples obtained using metallic magnesium

Образцы ТМГ	Концентрация носителей заряда, см ⁻³	Подвижность носителей заряда при 300 и 77 К	
		μ_{300} , см ² /(В·с)	μ_{77} , см ² /(В·с)
ТМГ-3 (синтезирован по реакции смеси Ga/Mg с CH ₃ I)			
Сырец ТМГ-3	(0,8–1)·10 ¹⁶ <i>p</i> -тип проводимости	200–230	1500–1800
ТМГ-4 (синтезирован по реакции (CH ₃) _x GaI _{3-x} с CH ₃ MgI)			
Сырец ТМГ-4	(5–7)·10 ¹⁵ <i>p</i> -тип проводимости	280–300	2500–3000
ТМГ-5 (синтезирован по реакции GaI ₃ с CH ₃ MgI)			
Сырец ТМГ-5	(0,9–3)·10 ¹⁵ <i>p</i> -тип проводимости	340–370	3600–4300
Ректификат ТМГ-5	(2–4)·10 ¹⁴ <i>n</i> -тип проводимости	7700–8500	126000–147000
ЛФ-1 ТМГ-5	(1–2)·10 ¹⁷ <i>p</i> -тип проводимости	220–250	770–750
ЛФ-2 ТМГ-5	(1–5)·10 ¹⁵ <i>p</i> -тип проводимости	350–370	4600
ТФ ТМГ-5	(0,9–1)·10 ¹⁶ <i>n</i> -тип проводимости	4500–5100	8500–10000

На основании анализа данных, представленных в табл.4–6, можно сделать следующие выводы:

1. Выращенные с использованием ТМГ-3, ТМГ-4 и ТМГ-5 слои GaAs во всех случаях имеют дырочный тип проводимости, что свидетельствует о преобладающей роли примесей *p*-типа в образцах. Измеренное значение подвижности носителей заряда (дырок) указывает на высокую степень компенсации, что, в свою очередь, говорит о значительном загрязнении образцов ТМГ примесями не только акцепторного, но и донорного типа.

2. Согласно спектральным данным доминирующей примесью *p*-типа в исследуемых образцах ТМГ является цинк, а доминирующей примесью *n*-типа – кремний. Основным источником поступления этих примесей в ТМГ – металлические магний и галлий.

3. В процессе ректификационной очистки ТМГ примеси цинка и кремния концентрируются преимущественно в ЛФ. Результаты функционального контроля слоев GaAs, выращенных из ЛФ ТМГ, указывают на то, что наибольший вклад в фоновое легирование вносят примеси *p*-типа (цинк). Концентрация носителей заряда (дырок) в слоях GaAs, выращенных из ЛФ1 и ЛФ2, находится на уровне (1–2)·10¹⁷ см⁻³ и (1–5)·10¹⁵ см⁻³ соответственно. В ТФ, обогащенной высококипящими продуктами, преобладают примеси *n*-типа (кремний, олово, свинец). Из табл.6 видно, что слои GaAs, выращенные из ТФ ТМГ, имеют электронный тип проводимости с уровнем фонового легирования $n \sim (0,9–1) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

4. Метод ректификации при пониженном давлении позволяет проводить глубокую очистку ТМГ, синтезированного с использованием металлического магния, от электри-

чески активных примесей. Выращенные из ректификата ТМГ слои GaAs имели *n*-тип проводимости, концентрацию электронов $(2-4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, подвижность $7700-8500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К и $126000-147000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 77 К.

Достигнутый уровень содержания электрически активных примесей в ТМГ удовлетворяет современным требованиям, предъявляемым к материалам для выращивания гетероструктур на основе GaAs.

Заключение. Проведенные исследования по сопоставлению методов синтеза ТМГ с точки зрения перехода в синтезированный продукт примесей, являющихся электрически активными в арсениде галлия, и изучение поведения электрически активных примесей в процессе очистки ТМГ методом ректификации показали следующее.

В ТМГ, синтезированном по обменной реакции GaCl₃ с ТМА, доминирующими являются электрически активные примеси *n*-типа. Основная примесь – кремний – поступает в ТМГ из ТМА и GaCl₃. Примеси кремния в ТМГ присутствуют в двух формах: более летучей, чем ТМГ (вероятно, в форме тетраметилкремния), и менее летучей, чем ТМГ (возможная форма – метилгаллийгалогениды, полисиланы или силоксаны). Низкокипящие примеси при очистке ТМГ методом ректификации концентрируются в легкой фракции, высококипящие – в тяжелой фракции. Преобладающей примесью в легкой фракции является кремний, в тяжелой фракции – кремний, олово, свинец. Уровень фонового легирования слоев GaAs, выращенных из тяжелой фракции ТМГ, выше.

Использование металлического магния в качестве исходного реагента в синтезе ТМГ приводит к его загрязнению электрически активными примесями как *p*-типа (преимущественно цинк), так и *n*-типа (преимущественно кремний). Источником примесей являются металлические магний и галлий. В процессе ректификационной очистки примеси цинка и кремния концентрируются в основном в легкой фракции (вероятно, в форме диметилцинка и тетраметилкремния соответственно). Эпитаксиальные слои GaAs, выращенные из легкой фракции ТМГ, имеют дырочный тип проводимости, слои GaAs, полученные из тяжелой фракции ТМГ, – электронный тип проводимости.

Использование метода ректификации при пониженном давлении в качестве способа очистки позволяет получать ТМГ с низким уровнем содержания электрически активных примесей независимо от качества исходного сырья. Слои GaAs, выращенные с использованием очищенных образцов ТМГ, имеют низкий уровень фонового легирования ($(0,7 - 4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и высокую подвижность носителей заряда. Это соответствует наиболее чистым образцам, полученным из ТМГ и арсина методом МОС-гидридной эпитаксии.

Литература

1. *Adachi S.* GaAs and related materials: bulk semiconducting and superlattice properties. – World Scientific Publishing Co, 1994. – 675 p.
2. *Алферов Ж.И.* История и будущее полупроводниковых гетероструктур // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – №1. – С. 3–18.
3. *Асеев А.Л.* Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники // Российские нанотехнологии. – 2006. – №1. – С. 97–110.
4. *Stringfellow G.B.* Organometallic vapor – phase epitaxy: theory and practice. – Elsevier, 1999. – P. 35–142.
5. *Hanna M.C., Lu Z.H.* Intrinsic carbon incorporation in very high purity MOVPE GaAs // J. of Crystal Growth. – 1992. – Vol. 124. – P. 443–448.
6. *Rode D.L.* Semiconductors and semimetals / Eds. *R. K. Willardson, A. C. Beer.* – N.Y.: Academic Press, 1975. – Vol. 10. – P1.
7. *Jones A.C., O'Brien P.* CVD of compound semiconductors: precursor synthesis, development and applications. – Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997. – 338 p.

8. Synthesis and purification of trimethylgallium for MOCVD: molecular structure of $(\text{KF})_4 \cdot 4(\text{Me}_3\text{Ga})$ / **К.В. Starowieyski, А. Chwojnowski, К. Jankowski et al.** // Applied Organometal. Chem. – 2000. – Vol. 16. – P. 616–622.

9. **Bregadze V.I., Golubinskaya L.M., Kozyrkin B.L.** Development of method of synthesis of volatile organogallium and organoindium compounds used to prepare semiconductors // J. Cluster Science. – 2002. – Vol. 13. – No. 4. – P. 631–636.

10. **Ревин М.В., Артемов А.Н., Сазонова Е.В.** Новый синтетический путь получения триметилгаллия // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 9. – С. 1389.

11. **Несмеянов А.Н., Иоффе С.Т.** Методы элементоорганической химии. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. – 561.

Поступила 26.12.2017 г.; принята к публикации 27.02.2018 г.

Ревин Максим Вадимович – начальник лаборатории АО «НПП«Салют» (Россия, 603107, г. Нижний Новгород, ул. Ларина, д. 7), revinmaxim@gmail.com

Котков Анатолий Павлович – кандидат химических наук, начальник отдела АО «НПП«Салют» (Россия, 603107, г. Нижний Новгород, ул. Ларина, д. 7), saluthps@mail.ru

Иванов Валерий Александрович – ведущий инженер-технолог АО «НПП«Салют» (Россия, 603107, г. Нижний Новгород, ул. Ларина, д. 7), episalut@mail.ru

Радьков Юрий Федорович – кандидат химических наук, начальник отдела АО «НПП«Салют» (Россия, 603107, г. Нижний Новгород, ул. Ларина, д. 7), mocsalut@gmail.com

Свинков Николай Владимирович – инженер 2-й категории АО «НПП«Салют» (Россия, 603107, г. Нижний Новгород, ул. Ларина, д. 7), mocsalut@gmail.com

Артёмов Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23).

Грибов Борис Георгиевич – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, советник генерального директора АО «НИИ молекулярной электроники» (Россия, 124460, г. Москва, г. Зеленоград, 1-й Западный пр., д. 12/1).

References

1. Adachi S. *GaAs and related materials: bulk semiconducting and superlattice properties*. Singapore, World Scientific Publishing Co., 1994. 675 p.

2. Alferov Zh.I. Istoriya i budushchee poluprovodnikovyh geterostruktur [The history and future of semiconductor heterostructures]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 1998, vol. 32, no.1, pp. 3–18. (In Russian).

3. Aseev A.L. Nanomaterialy i nanotekhnologii dlya sovremennoj poluprovodnikovoj elektroniki [Nanomaterials and nanotechnologies for advanced semiconductor electronics.]. *Rossijskie nanotekhnologii = Nanotechnologies in Russia*, 2006, no.1, pp. 97–110. (In Russian).

4. Stringfellow G.B. *Organometallic vapor – phase epitaxy: theory and practice*. 2nd ed. San Diego, Academic Press. Elsevier, 1999. 599 p.

5. Hanna M.C., Lu Z.H. Intrinsic carbon incorporation in very high purity MOVPE GaAs. *Journal of Crystal Growth*, 1992, vol.124, pp. 443–448.

6. Rode D.L. *Semiconductors and Semimetals*. eds Willardson R.K. and Beer A.C. N.Y, Academic Press, 1975, vol. 10, 301 p.

7. Jones A.C., O'Brien P. *CVD of compound semiconductors: precursor synthesis, development and applications*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997, 338 p.

8. Starowieyski K.B., Chwojnowski A., Jankowski K., Lewins K.G., Zachara G. Synthesis and purification of trimethylgallium for MOCVD: molecular structure of $(\text{KF})_4 \cdot 4(\text{Me}_3\text{Ga})$. *Applied organometal. Chem.*, 2000, vol. 16, pp. 616–622.

9. Bregadze V.I., Golubinskaya L.M., Kozyrkin B.L. Development of method of synthesis of volatile organogallium and organoindium compounds used to prepare semiconductors. *J. Cluster Science*, 2002, vol. 13, no. 4, pp. 631–636.

10. Revin M.V., Artyomov A.N., Sazonova E.V. Novyy sinteticheskiy put' polucheniya trimetilgalliya. *Zhurnal prikladnoj himii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 9, pp. 1389–1393. (In Russian).

11. Nesmeyanov A.N., Ioffe S.T. *Metody elementoorganicheskoy himii. Magnij, berillij, kal'cij, stroncij, barij* [Metody ehlementoorganicheskoy himii. Magnij, berillij, kal'cij, stroncij, barij]. Moscow, Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR Publ., 1963, 561 p. (In Russian).

Submitted 26.12.2017; Accepted 27.02.2018.

Information about the authors:

Maxim V. Revin – Head of Laboratory, JSC RPC Salut (Russia, 603107, Nizhny Novgorod, Larina str., 7), revinmaxim@gmail.com

Anatoly P. Kotkov – Cand. Sci. (Chem.), Head of Department, JSC RPC Salut (Russia, 603107, Nizhny Novgorod, Larina str., 7), saluthps@mail.ru

Valery A. Ivanov – Leading Engineer-Technologist, JSC RPC Salut (Russia, 603107, Nizhny Novgorod, Larina str., 7), episalut@mail.ru

Yuri F. Radkov – Cand. Sci. (Chem.), Head of Department, JSC RPC Salut (Russia, 603107, Nizhny Novgorod, Larina str., 7), mocsalut@gmail.com

Nikolay V. Svinkov – Engineer of the 2nd category, JSC RPC Salut (Russia, 603107, Nizhny Novgorod, Larina str., 7), mocsalut@gmail.com

Alexander N. Artemov – Dr. Sci. (Chem.), Prof. of the Petroleum Chemistry (Petrochemical Synthesis) Department, Faculty of Chemistry, Lobachevsky State University (Russia, 603950, Nizhny Novgorod, Gagarin Avenue, 23).

Boris G. Gribov – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Corresponding member of Russian Academy of Sciences, Counselor of General Director, Joint Stock Company «NIIME» (Russia, 124460, Moscow, Zelenograd, the 1-st Zapadnyy proyezd, 12/1)