Classification
Physics Abstracts
73.90

Dopage par As de couches épitaxiées de Ge sur substrats Ge et GaAs

D. Etienne, N. Achargui et G. Bougnot

Centre d'Electronique de Montpellier (UA.391), Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 27 mars 1985, révisé le 22 octobre 1985, accepté le 28 janvier 1986)

Résumé. — Des dépôts de Ge dopés As sont obtenus par transport en phase vapeur par la réaction de disproportionation : $2 \text{GeI}_2 = \text{Ge} + \text{GeI}_4$. Ils sont de type n et leurs caractéristiques électriques : ρ , μ_{H} , n sont étudiés en fonction de la température de substrat et du débit de AsH_3 . L'incorporation de As dans la couche est étudiée thermodynamiquement.

Abstract. — As doped Ge layers were obtained by chemical vapour transport using a disproportionation reaction $2 \text{GeI}_2 = \text{Ge} + \text{GeI}_4$. They were n type and their electric parameters ρ , μ_{H} , n were studied as a function of substrate temperature and flow rate of AsH_3 . The incorporation of As into the epilayer is studied thermodynamically.

1. Introduction.

Le germanium dont l'étude fondamentale a été abandonnée depuis quelques années est susceptible de retrouver un certain intérêt dans un axe photovoltaïque et en particulier dans un système de cellules photovoltaïques multicolores dont on peut espérer un rendement de conversion élevé.

Dans ce but, deux méthodes de conversion photovoltaïque multicolore peuvent être utilisées :

— le système à photopiles spectralement distribuées dont le tandem Ge-GaAs peut être une première étape,

— l'empilement de cellules en série électrique et optique dans lequel une photopile « arc-en-ciel » monolithique du type Ge-GaAs-GaAlAs peut être retenue.

De ce fait, l'étude de la faisabilité d'une jonction p-n au Ge pouvait être envisagée et elle devait répondre à deux critères :

— contrôle du taux de dopage intentionnel introduit dans les couches,

— épitaxie effectuée à température suffisamment basse afin d'éviter l'interdiffusion des éléments et la dégradation de la jonction p-n dans GaAs.

La technique utilisée et qui répond le mieux à ces critères est le transport en phase vapeur en tube ouvert utilisant l'iode en tant qu'agent réactif. Cette technique permet des températures de croissance de l'ordre de 350 °C [1 à 8].

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes

intéressés au contrôle du dopage n par introduction de AsH_3 dilué dans H_2 , dans la phase vapeur et en particulier quels pouvaient être les niveaux de dopage atteints. Les couches de Ge dopées ont été élaborées sur substrats Ge et GaAs et nous avons étudié l'évolution des propriétés électriques : mobilité, résistivité et nombre de porteurs en fonction des paramètres propres à la technique de croissance, c'est-à-dire température de dépôt et débit de AsH_3 introduit dans la phase vapeur.

2. Dispositif expérimental.

Un flux de $\text{H}_2 + \text{He}$ entraîne des vapeurs de I_2 sur une source de Ge maintenue à température T_1 . Les vapeurs de I_2 sont obtenues à partir d'une source d'iode maintenue à température constante. La source est constituée par du Ge intrinsèque polycristallin, de résistivité 40-50 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Les substrats sont du Ge(p) d'orientation (111), $\rho = 40 \Omega \cdot \text{cm}$ et du GaAs semi-isolant d'orientation (100). Ces substrats sont les seuls que nous ayons utilisés car ils ont des résistivités élevées et ne perturbent pas les mesures électriques effectuées sur la couche. Le dopage n est assuré par de l'arsine diluée à 100 ppm dans l'hydrogène.

3. Résultats expérimentaux.

3.1 CARACTÉRISATION DES DÉPÔTS.

3.1.1 Morphologie des couches. — La photographie 1 représente un exemple de dépôt Ge(n)/GaAs. Dans tous les cas, nous obtenons une structure bien définie,

l'aspect étant sensiblement identique à celui des couches naturelles obtenues dans des conditions analogues.

La photographie 2 représente un exemple Ge(n)/Ge. Nous obtenons également dans ce cas, un aspect identique à celui des couches non dopées.

3.1.2 Etude en diffraction électronique. — Cette méthode de caractérisation a été utilisée systématiquement sur tous les échantillons Ge(n) obtenus sur substrat Ge et GaAs. Appliquée, en fait, qualitativement elle permet d'estimer l'homogénéité des dépôts,

Photo. 1. — Etat de surface d'un dépôt Ge(n)/Ge pour : $T_{\text{substrat}} = 340\text{ °C}$; $T_{\text{source}} = 570\text{ °C}$; $T_{\text{I}_2} = 75\text{ °C}$; $d_{\text{H}_2} = 25\text{ cc/min}$; $d_{\text{He}} = 225\text{ cc/min}$; $d_{\text{AsH}_3} = 2\text{ cc/min}$.

[Surface morphology of Ge(n)/Ge for : $T_{\text{substrat}} = 340\text{ °C}$; $T_{\text{source}} = 570\text{ °C}$; $T_{\text{I}_2} = 75\text{ °C}$; $d_{\text{H}_2} = 25\text{ cc/min}$; $d_{\text{He}} = 225\text{ cc/min}$; $d_{\text{AsH}_3} = 2\text{ cc/min}$.]

Photo. 2. — Etat de surface d'un dépôt Ge(n)/GaAs pour : $T_{\text{substrat}} = 345\text{ °C}$; $T_{\text{source}} = 570\text{ °C}$; $T_{\text{I}_2} = 75\text{ °C}$; $d_{\text{H}_2} = 25\text{ cc/min}$; $d_{\text{He}} = 225\text{ cc/min}$; $d_{\text{AsH}_3} = 2\text{ cc/min}$.

[Surface morphology of Ge(n)/GaAs for : $T_{\text{substrat}} = 345\text{ °C}$; $T_{\text{source}} = 570\text{ °C}$; $T_{\text{I}_2} = 75\text{ °C}$; $d_{\text{H}_2} = 25\text{ cc/min}$; $d_{\text{He}} = 225\text{ cc/min}$; $d_{\text{AsH}_3} = 2\text{ cc/min}$.]

d'autant qu'elle ne concerne que leur surface et non le volume. Toutes les diffractions réalisées sur les dépôts Ge(n)/Ge et Ge(n)/GaAs dans les conditions de croissance normales et en présence de $\text{AsH}_3 + \text{H}_2$ dans la zone de dépôt sont reproductibles et montrent que les couches ne présentent pas de maillage et sont monocristallines.

3.2 CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE.

3.2.1 Etude sur substrats GaAs. — Nous avons représenté sur la figure 1 la variation de la résistivité, de la mobilité et du nombre de porteurs en fonction de la température de dépôt.

La première constatation concerne le fort taux de dopage observé avec les conditions que nous utilisons : en effet la concentration en impuretés varie de 7×10^{18} à $2,5 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ pour une gamme de température assez restreinte.

Le nombre de porteurs présente un minimum de l'ordre de $7 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ à une température de dépôt de 330 °C , c'est-à-dire à une température inférieure à la température optimale de dépôt en l'absence de dopage [9]. Ce minimum est probablement dû à la compétition entre les réactions de formation de Ge et As à partir des iodures. Ce décalage en température pouvant provenir du fait que le dopage en arsenic se superpose au dopage résiduel par le substrat, qui croît lorsque la température de dépôt augmente [10].

Aux températures élevées, la teneur en As devient très grande, $n \simeq 10^{21}\text{ cm}^{-3}$, il semble alors se former

Fig. 1. — Ge(n)/GaAs. — Variation de la résistivité, de la mobilité et du nombre de porteurs en fonction de la température de dépôt pour $T_{\text{source}} = 590\text{ °C}$; $F = 0,1$ ($d_{\text{H}_2} = 25\text{ cc/min}$; $d_{\text{He}} = 225\text{ cc/min}$; $d_{\text{AsH}_3} = 2\text{ cc/min}$; $T_{\text{I}_2} = 75\text{ °C}$).

[Ge(n)/GaAs. Resistivity, hole mobilities and hole concentration as a function of substrate temperature for : $T_{\text{source}} = 590\text{ °C}$; $F = 0,1$ ($d_{\text{H}_2} = 25\text{ cc/min}$, $d_{\text{He}} = 225\text{ cc/min}$); $d_{\text{AsH}_3} = 2\text{ cc/min}$; $T_{\text{I}_2} = 75\text{ °C}$.]

un véritable alliage Ge-As. En fonction du débit de AsH_3 admis dans la phase vapeur, la variation du nombre de porteurs est reporté sur la figure 2.

On remarque que la concentration en donneurs augmente peu lorsqu'on augmente le débit de AsH_3 , cette saturation implique que même à faible débit on atteint un taux maximum d'incorporation d'atomes d'arsenic.

3.2.2 Etude sur substrats Ge. — L'allure générale de l'évolution du nombre de porteurs en fonction de la température de dépôt (Fig. 3) est sensiblement la même que dans le cas du substrat GaAs, mais son minimum s'est déplacé vers des températures supérieures ($\sim 350^\circ\text{C}$), ceci provient du fait qu'ici le dopage ne s'ajoute pas au dopage résiduel par l'arsenic provenant du substrat, du fait que l'on dépose sur un substrat de Ge.

On note également les faibles valeurs de la mobilité, ce qui entraîne des couches plus résistives que celles obtenues sur substrat GaAs. En fonction du débit de AsH_3 arrivant dans la zone de dépôt la variation du nombre de porteurs est reporté sur la figure 4.

4. Interprétation des résultats.

Nous nous trouvons en présence au niveau de la zone de dépôt, des espèces chimiques en phase vapeur provenant de la zone source soit : H_2 , I, He, I_2 , HI, GeI_2 et des espèces chimiques introduites pour le dopage soit AsH_3 dilué dans H_2 .

Ce que nous pouvons schématiser de la façon suivante :

Compte tenu de ces espèces chimiques en présence, nous pouvons écrire les réactions chimiques susceptibles de se former :

— décomposition thermique de AsH_3

— réactions chimiques mettant en jeu AsH_3 et I_2 ou les composés iodés :

Fig. 2. — Ge(n)/GaAs. — Variation du nombre de porteurs en fonction du débit de AsH_3 avec : $T_{\text{source}} = 590^\circ\text{C}$; $T_{\text{dépôt}} = 338^\circ\text{C}$; $F = 0,1$ ($d_{\text{H}_2} = 25 \text{ cc/min}$, $d_{\text{He}} = 225 \text{ cc/min}$); $T_{\text{I}_2} = 75^\circ\text{C}$.

[Ge(n)/GaAs. Hole concentration as a function of AsH_3 flow for : $T_{\text{source}} = 590^\circ\text{C}$; $T_{\text{substrate}} = 338^\circ\text{C}$; $F = 0.1$ ($d_{\text{H}_2} = 25 \text{ cc/min}$, $d_{\text{He}} = 225 \text{ cc/min}$); $T_{\text{I}_2} = 75^\circ\text{C}$.]

Fig. 3. — Ge(n)/Ge. — Variation du nombre de porteurs en fonction de la température de dépôt pour : $T_{\text{source}} = 590^\circ\text{C}$; $F = 0,1$ ($d_{\text{H}_2} = 25 \text{ cc/min}$, $d_{\text{He}} = 225 \text{ cc/min}$); $T_{\text{I}_2} = 75^\circ\text{C}$; $d_{\text{AsH}_3} = 2$ et 4 cc/min .

[Ge(n)/Ge. Hole concentration as a function of substrate temperature for : $T_{\text{source}} = 590^\circ\text{C}$; $F = 0.1$ ($d_{\text{H}_2} = 25 \text{ cc/min}$, $d_{\text{He}} = 225 \text{ cc/min}$); $T_{\text{I}_2} = 75^\circ\text{C}$; $d_{\text{AsH}_3} = 2$ et 4 cc/min .]

— réactivité de AsI_3 en présence de GeI_2

Nous allons déterminer la fraction β de AsI_3 qui est réduit par GeI_2 suivant la réaction (4). Pour

Fig. 4. — Ge(n)/Ge. — Variation du nombre de porteurs en fonction du débit de AsH_3 pour : $T_{\text{source}} = 590^\circ\text{C}$; $T_{\text{dépôt}} = 330^\circ\text{C}$; $F = 0,1$ ($d_{\text{H}_2} = 25$ cc/min, $d_{\text{He}} = 225$ cc/min) $T_{\text{I}_2} = 75^\circ\text{C}$.

[Ge(n)/Ge. Hole concentration as a function of AsH_3 flow for $T_{\text{source}} = 590^\circ\text{C}$; $T_{\text{substrat}} = 330^\circ\text{C}$; $F = 0,1$ ($d_{\text{H}_2} = 25$ cc/min; $d_{\text{He}} = 225$ cc/min); $T_{\text{I}_2} = 75^\circ\text{C}$.]

cela à partir de la valeur de K de la réaction (4) faisant intervenir les pressions partielles et en introduisant les pressions partielles initiales des espèces $\text{AsI}_3(\text{g})$ et $\text{GeI}_2(\text{g})$ nous pouvons écrire :

$$K(4) = \frac{\beta^{3/2} P_{\text{AsI}_3}^{*1/2}}{(1 - \beta) [2/3 P_{\text{GeI}_2}^* - \beta P_{\text{AsI}_3}^*]^{3/2}}.$$

La variation de β en fonction de $\log K$ est représentée sur la figure 5, les courbes étant paramétrées suivant différentes valeurs des pressions initiales de AsI_3 et GeI_2 .

A partir de la relation liant la constante d'équilibre de la réaction K à la variation d'énergie libre standard ΔG_T^0 :

$$R \cdot T \log K = - \Delta G_T^0$$

on peut représenter la variation de $\log K$ en fonction de ΔG_T^0 pour différentes températures.

En présence de cette variation, on peut donc en déduire la variation de β en fonction de T . Nous obtenons que β est égal à 1 à basse température et devient légèrement inférieur à 1 à haute température. C'est-à-dire que AsI_3 est fortement réduit par GeI_2 suivant la réaction (4) avec libération de As.

Nous sommes donc en présence au niveau de la zone de dépôt d'une importante quantité de As provenant d'une part de la décomposition thermique de AsH_3 , d'autre part de la formation de AsI_3 et de sa réactivité en présence de GeI_2 . Notons également que l'on doit envisager la réactivité du substrat GaAs avec les espèces gazeuses présentes dans le système

Fig. 5. — Variation de β en fonction de $\log K$. 1. $P_{\text{AsI}_3}^* = 1,3 \times 10^{-3}$ atm; $P_{\text{GeI}_2}^* = 1,3 \times 10^{-2}$ atm; 2. $P_{\text{AsI}_3}^* = 1,3 \times 10^{-3}$ atm; $P_{\text{GeI}_2}^* = 6,6 \times 10^{-3}$ atm; 3. $P_{\text{AsI}_3}^* = 1,3 \times 10^{-2}$ atm; $P_{\text{GeI}_2}^* = 1,3 \times 10^{-2}$ atm.

[β as a function of $\log K$. 1. $P_{\text{AsI}_3}^* = 1,3 \times 10^{-3}$ atm; $P_{\text{GeI}_2}^* = 1,3 \times 10^{-2}$ atm; 2. $P_{\text{AsI}_3}^* = 1,3 \times 10^{-3}$ atm; $P_{\text{GeI}_2}^* = 6,6 \times 10^{-3}$ atm; 3. $P_{\text{AsI}_3}^* = 1,3 \times 10^{-2}$ atm; $P_{\text{GeI}_2}^* = 1,3 \times 10^{-2}$ atm.]

au niveau de la zone de dépôt. En effet, on peut considérer la réaction d'attaque du GaAs par I_2 sous la forme :

en ne considérant ici que l'intervention de l'arsenic. Cette attaque chimique du substrat a été vérifiée expérimentalement : d'une part par une étude de l'attaque de GaAs par $\text{I}_2 + \text{H}_2$ en l'absence de source qui a montré que la perte en poids des substrats augmente légèrement lorsque la température de dépôt augmente ou lorsque la pression partielle de l'iode augmente, d'autre part par une étude à la sonde ionique dans la couche qui a montré l'existence d'une incorporation d'arsenic dans la couche et d'une perte de gallium [11].

5. Etude en fonction de la température.

Nous avons représenté sur la figure 6 la variation de R_{H} , ρ et μ_{H} en fonction de $10^3/T$ pour un échantillon Ge(n)/GaAs.

Ces courbes sont typiques de ce que nous obtenons pour ce type d'échantillons après dopage n par AsH_3 , que le substrat soit du Ge ou du GaAs.

Fig. 6. — Ge(n)/Ge. — Variation de R_H , ρ et μ_H en fonction de $10^3/T$.

[Ge(n)/Ge : R_H , ρ and μ_H as a function of $10^3/T$.]

Le taux de dopage étant très élevé, nous n'obtenons pas de variations avec la température de R_H , ρ et μ_H , ce qui caractérise une conduction de type métallique.

6. Conclusion.

Le taux de dopage n avec les paramètres de fabrication utilisés est assez important même à faible débit de AsH_3 rendant ainsi difficile le contrôle rigoureux des paramètres de dopage, du fait de l'incorporation supplémentaire d'arsenic dû à l'attaque chimique du substrat par formation de AsI_3 et réactivité en présence de GeI_2 . Il est à noter qu'un dopage du type n compris entre 10^{18} et 10^{20} correspondrait dans le cas d'une jonction p - n , à la réalisation d'une jonction tunnel non compatible avec l'utilisation de la jonction en photopile. En fait, même avec une dilution de 100 ppm d'arsine dans l'hydrogène, des débits de AsH_3 très faibles et des températures aussi basses que 350°C , le dopage n obtenu est élevé et à la limite des valeurs acceptables pour la réalisation d'une jonction p - n .

Bibliographie

- [1] REISMAN, A., ALYANAKYAN, S. A., *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 1154.
- [2] BERKENBLIT, M., REISMAN, A., LIGHT, T. B., *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 966.
- [3] RIBEN, A. R., FENCHT, D. L., OLDHAM, W. G., *J. Electrochem. Soc.* **115** (1966) 245.
- [4] SELTZER, M. S., ALBON, N., PARIS, B., HIMES, R. C., *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967) 102.
- [5] KOLESNIKOV, V. N., DANISYENA, E. A., DCREZA, L. I., *Sov. Phys. Crystallog.* **12** (1979) 975.
- [6] REISMAN, A., BERKENBLIT, M., *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 315.
- [7] REISMAN, A., BERKENBLIT, M., *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 146.
- [8] NAMORDI, M. R., SHAW, D. W., DOECHECK, F. H., *I.E.E. Trans Electron. Devices* **ED 26** (1979) 1074.
- [9] ETIENNE, D., BOUGNOT, G., *J. Crystal Growth* **69** (1984) 499.
- [10] ETIENNE, D., BOUGNOT, G., ACHARGUI, N., *J. Crystal Growth*, à paraître.
- [11] ETIENNE, D., BOUGNOT, G., *Thin Solid. Films*, à paraître.