

*Радьков Ю.Ф., Свинков Н.В., Котков А.П.
АО «НПП» Салют»*

Разработка технологии получения высокочистого триметилгаллия для MOVPE

Представлены результаты по синтезу и ректификационной очистке триметилгаллия (ТМГ) при пониженном давлении. Методом ИСР-спектрометрии изучено поведение микропримесей металлов на стадиях синтеза и очистки.

Ключевые слова: триметилгаллий, синтез, ректификационная очистка, ИСР- спектрометрия.

Процесс металлорганической парофазной эпитаксии (MOVPE) успешно применяется для выращивания эпитаксиальных гетероструктур на основе арсенида и нитрида галлия и их твердых растворов, являющихся основой для изготовления приборов твердотельной электроники: источников и приемников излучения в линиях волоконно-оптической связи, лазеров телекоммуникационного диапазона, фотоприемников инфракрасного диапазона, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, светодиодов, транзисторов и МИС, работающих на сверхвысоких частотах [1].

В ходе работ, проводимых в АО «НПП» Салют» разработана технологическая схема получения высокочистого ТМГ, включающая в себя: синтез ТМГ в диизоамиловом эфире; ректификационную очистку ТМГ при пониженном давлении; спектральный анализ исходных реагентов, технического ТМГ и продуктов ректификации; тестирование высокочистого ТМГ методом функционального контроля выращенных эпитаксиальных пленок GaAs.

Синтезы ТМГ проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 20 л, размещенном в металлическом шкафу, оборудованном мановакуумметрами, датчиками температур и запорной арматурой Ну-lok. Производительность установки 850–900 г ТМГ за технологический цикл продолжительностью 2 суток. Выход технического ТМГ 93–95% от теоретического.

Измерения массовой доли примесей металлов в исходных реагентах и образцах ТМГ проводили на атомно–эмиссионном спектрометре Prodigy с индуктивно-связанной плазмой. Результаты спектрального анализа, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что в процессе синтеза ТМГ происходит эффективная очистка от примесей Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni. Примеси Zn, Cd, Si, Sn присутствуют в ТМГ, вероятно, в виде метильных производных, являющихся легирующими добавками р-типа (Zn, Cd) и n-типа (Si, Sn) соответственно [2-6].

Таблица 1. Спектральный анализ исходных реагентов и технического ТМГ.

Содержание примесей металлов, ppm	Наименование образца								
	Ga металлический	I ₂ металлический	Mg МПФ-3	MeI	i-Am ₂ O	Технический ТМГ 1 (*)	Технический ТМГ 2 (**)	Технический ТМГ 3 (**)	Технический ТМГ 4 (**)
Al	4	≤0.05	380	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05
Ba	≤0.003	≤0.003	1	≤0.003	≤0.003	≤0.003	≤0.003	≤0.003	≤0.003
Ca	11	0.3	6	0.1	≤0.002	0.02	0.2	0.5	0.04
Cd	≤0.04	≤0.04	≤0.04	≤0.04	≤0.04	0.07	0.2	≤0.04	≤0.04
Cr	≤0.01	0.05	4	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Cu	≤0.03	≤0.03	22	0.06	≤0.03	≤0.03	≤0.03	≤0.03	≤0.03
Fe	7	≤0.05	220	0.1	≤0.05	≤0.05	0.1	1	0.1
I	–	–	–	–	≤0.09	4300	30000	170 (***)	60 (***)
Mg	2.4	0.6	–	0.06	≤0.001	0.005	0.1	0.2	≤0.001
Mn	≤0.009	≤0.009	45	≤0.009	≤0.009	≤0.009	≤0.009	0.1	≤0.009
Ni	0.9	≤0.08	46	≤0.08	≤0.08	≤0.08	≤0.08	0.4	≤0.08
Pb	≤0.06	≤0.06	≤0.06	≤0.06	≤0.06	2	16	3	1
Si	100	≤0.02	100	1	0.2	73	65	80	37
Sn	4	≤0.04	340	≤0.04	≤0.04	2	40	7	3
Zn	1	0.3	160	≤0.04	≤0.04	42	100	2	6

Ge, Ti – ниже пределов обнаружения

(*) – отбор ТМГ для анализа по газовой фазе,

(**) – отбор ТМГ для анализа по жидкой фазе,

(***) – в синтезе MeMgI использовали 5% избыток металлического магния.

Для очистки ТМГ от органических примесей и летучих микропримесей металлов была разработана и изготовлена ректификационная колонна из нержавеющей стали со средним питающим резервуаром высотой 6 м. Работа колонны осуществляется в полуавтоматическом режиме с использованием ПК. Схема колонны представлена на рисунке 1.

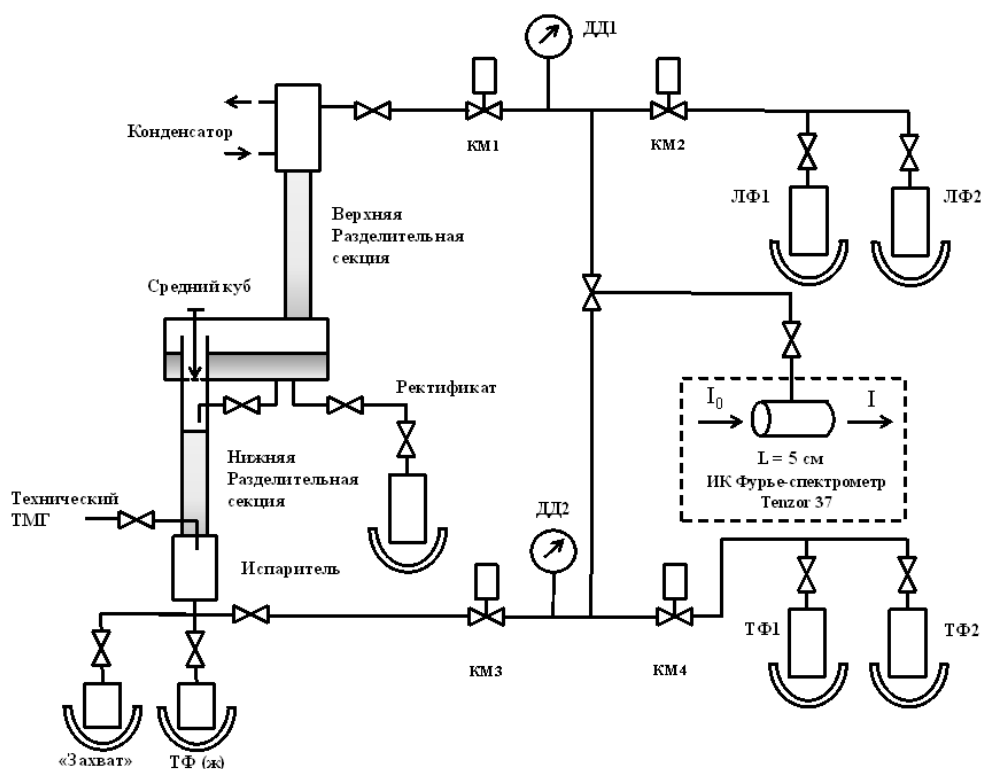


Рис. 1. Схема ректификационной колонны

Процесс очистки проводили при пониженном давлении (150–200 мм рт. ст.). Состав отбираемых примесей по газовой фазе контролировали с помощью ИК Фурье-спектрометра «TENZOR 37». В ИК-спектрах отборов низкокипящих примесей (ЛФ) наблюдается концентрирование предельных и непредельных углеводородов C1–C5. Результаты спектрального анализа согласуются с данными ГЖХ анализа ЛФ ТМГ, представленными в таблице 2.

Таблица 2. Результаты ГЖХ анализа ЛФ ТМГ.

Тип детектора Компонент	ПВД	ДТП
CH ₄	1,3	$7,2 \cdot 10^{-1}$
C ₂ H ₄	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
C ₂ H ₆	$7 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
C ₃ H ₆	$1,3 \cdot 10^{-2}$	–
C ₃ H ₈	$3,9 \cdot 10^{-3}$	–
изо-C ₄ H ₈	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
изо-C ₄ H ₁₀	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
изо-C ₅ H ₁₀	29,5	30
изо-C ₅ H ₁₂	68,6	69

В ИК-спектрах отборов высококипящих примесей (ТФ) наблюдается концентрирование низкокипящей примеси MeI ($T_{\text{кип.}} = 42.5 \text{ }^\circ\text{C}$), что противоречит ранее известным данным по поведению примесей при очистке ТМГ при атмосферном давлении. Это связано с образованием координационного комплекса $\text{Me}_3\text{Ga}\cdot\text{MeI}$ ($\Delta H_{\text{смеш.}} = -0.8 \text{ кДж/моль}$) [7], который устойчив в условиях ректификации при пониженном давлении.

Результаты спектрального анализа продуктов ректификации технического ТМГ (Таблица 3) свидетельствуют о концентрировании в ЛФ ТМГ примесей кремния и цинка, а в ТФ ТМГ примесей йода, свинца и олова, а также высококипящих примесей кремния (вероятно в виде полисиланов или полисилоксанов).

Таблица 3. Результаты ИСР-спектроскопии продуктов ректификации ТМГ.

Содержание примесей металлов, ppm	Продукт ректификации								
	ЛФ1	ЛФ2	ТФ	ТФ (ж)	Захват	ТМГ4 (Ректификат)	ТМГ3 (Ректификат)	ТМГ2 (Ректификат)	ТМГ1 (Ректификат)
Al	≤0,05	≤0,05	0,2	50	1,1	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,05
Ca	≤0,002	0,2	0,04	1,2	0,2	0,1	0,2	0,5	0,09
Cd	0,3	0,07	≤0,04	1,2	≤0,04	0,1	0,3	0,12	0,1
Cr	0,3	0,2	≤0,01	3,6	0,2	≤0,01	≤0,01	≤0,01	0,1
Fe	0,3	6	0,1	2,4	0,4	0,1	0,3	≤0,05	2,1
Ge	≤0,09	≤0,09	≤0,09	≤0,09	≤0,09	≤0,09	≤0,09	≤0,09	≤0,09
I	0,9	≤0,09	2500	1650	200	≤0,09	≤0,09	≤0,09	0,5
Mg	0,02	≤0,001	0,004	4,3	≤0,001	≤0,001	0,03	0,3	0,08
Mn	0,03	0,08	≤0,009	0,2	0,04	≤0,009	0,02	≤0,009	0,2
Na	≤0,2	≤0,2	≤0,2	≤0,2	≤0,2	≤0,2	≤0,2	≤0,2	≤0,2
Ni	≤0,08	4,2	≤0,08	2,1	0,2	≤0,08	1,1	0,1	0,4
Pb	≤0,06	≤0,06	12	165	≤0,06	≤0,06	0,4	0,2	≤0,06
Si	370	48	82	870	14	≤0,02	≤0,02	≤0,02	2,8
Sn	≤0,04	0,3	45	75	2,3	0,5	≤0,04	0,1	0,4
Zn	65	18	0,2	3,3	2,4	0,3	0,5	0,2	0,5

Ba, Cu, Ge, Ti – ниже предела обнаружения

Суммарное содержание электрически активных примесей в образцах ректификата ТМГ 1–6 ppm. Из образцов ректификата ТМГ выращены эпитаксиальные пленки GaAs с низким уровнем фонового легирования $n = (2-4)\cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и высокой подвижностью носителей заряда $\mu_{300\text{K}} = 7700-8500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $\mu_{77\text{K}} = 126000-147000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Библиографический список

1. Stringfellow G.B. Organometallic vapor phase epitaxy: theory and practice// London: Academic Press. 1999. 572P
2. Glew R.W. Zinc doping of MOCVD GaAs // J. Crystal Growth. 1984. V. 68. P. 44-47.
3. Hu J., Peng R. A study of the Zn-doping process in metal-organic chemical vapour deposition GaAs and GaAlAs // Materials Science and Engineering. 1995. B30. P. 39-41.

4. Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Машевский А.Г., Сеницын М.А., Федорова О.М., Фещенко И.А., Явич Б.С., Яковенко А.А. Исследование природы акцепторных примесей в нелегированных эпитаксиальных слоях GaAs, полученных МОС гидридным методом // Физика и техника полупроводников. 1986. Т.20. Вып. 12. С. 1263-1268.
5. Su Y.K., Chang C.Y., Wu T.S., Chou Y.C., Nee C.Y. Characterization of p-GaAs by low pressure MOCVD using DEZ as dopant // J. Crystal Growth. 1984. V.67. P. 472-476.
6. Kondo M., Anayama C., Tanahashi T., Yamazaki S. Crystal orientation dependence of impurity dopant incorporation in MOVPE-grown III-V materials // J. Crystal Growth. 1992. V. 124. P. 449-456.
7. Зорин А.Д., Цветков В.Г., Фещенко И.А., Циновой Ю.Н., Ронина О.В., Климов К.Н., Каратаев Е.Н., Подковыров А.И. Изучение координационной способности алкильных соединений элементов II, III групп с некоторыми растворителями // Журнал общей химии. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 994-998.