

[12] Savytskii D.I., Vasylechko L.O., Matkovskii A.O., Solskii I.M., Suchocki A., Sugak, F. Wallrafen D.Yu. // J. Cryst. Growth. 2000. 209 (4). 874.

[13] Mikhalevich A.T., Matkovskii A.O., Sugak D.Yu., Solskii I.M., Gaba V.M., Kopko B.M., Kuzma M. Optoelectronics Rev. 1995. 3, 8.

[14] Pracka I., Surma B., Swirkowicz M., Mozdzonek M. Proc. SPIE. 1995. 2373. 65.

[15] Garcia-Sole J., Macalik B., Bausa L.E., Cusso F., Camarillo E., Lorenzo A., Nunez L., Jacque H. F., Loro, Monteil A., Boulon G., Munoz Santiuste E., Vargera I. // J. Electrochem. Soc. 1993. 140. 2010.

УДК 621.315.592

Заячук Д.М., Рибак В.М., Рибак О.В.

ДУ "Львівська політехніка", кафедра напівпровідникової електроніки

ОСОБЛИВОСТІ ВИРОЩУВАННЯ МІКРОКРИСТАЛІВ GaAs ПІД ВПЛИВОМ ДОМІШКИ ГАДОЛІНІЮ

© Заячук Д.М., Рибак В.М., Рибак О.В., 2000

Досліджена взаємодія триїодиду гадолінію з As і GaAs, яка значною мірою визначає процеси зростання мікрочастин GaAs методом хімічних транспортних реакцій в йодидних системах під впливом домішки гадолінію. Показано, що масоперенос GdI_3 з зони джерела в зону кристалізації носить активаційний характер. Визначена енергія активації процесу, яка виявилась такою, що дорівнює $(0,60 \pm 0,015)$ eV. Показано, що до температури $1\ 100\ ^\circ C$ GdI_3 не взаємодіє з елементарним As, але взаємодіє з GaAs. Така взаємодія стимулює зростання мікрочастин GaAs і впливає на стан їх поверхні. Виявлено, що збільшення концентрації домішки Gd в джерелі для вирощування мікрочастин GaAs спричиняє зростання концентрації вільних електронів у них. Експериментально визначено діапазон концентрацій домішки Gd, оптимальних для вирощування мікрочастин GaAs у вигляді прямокутних пластин і стрічок.

The interaction of GdI_3 with As and GaAs that determines to a considerable extent the growth processes of GaAs by chemical transport reaction method under influence of gadolinium impurity is investigated. It is shown that the GdI_3 mass carry from source zone to crystallization one has activation character. The energy of the activation process is determined. It is equal to (0.60 ± 0.015) eV. It is shown that GdI_3 does not interact with elementary As to temperature $1\ 100\ ^\circ C$, but it interacts with GaAs. Such interaction stimulates the GaAs microcrystals growth and influences on the state of their surface. It is found out that increasing of Gd impurity concentration in source for GaAs microcrystals growing causes increasing of free electron concentration. The range of Gd impurity concentration, which is optimal for GaAs microcrystals growing as right-angled plate or tape, is determined by experiment.

Вступ

Інтерес дослідників до арсеніду галію, як до одного з базових напівпровідникових матеріалів сучасної електронної техніки, загальновідомий. У зв'язку з широким практичним використанням цей напівпровідник досить детально вивчений [1, 2]. Та, незважаючи на це, інтенсивність його досліджень не знижується. Одним із актуальних напрямків наукових пошуків останніх років стосовно напівпровідників A^3B^5 , взагалі, і GaAs, зокрема, є дослідження поведінки і впливу на фізичні властивості кристалів, плівок і структур домішок рідкісноземельних елементів, представником яких є і гадоліній [3–5]. Вивченню такого роду завдань присвячена також ця робота. Вона є продовженням розпочатих нами раніше [6, 7] систематичних досліджень процесів вирощування мікрокристалів GaAs методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) в йодидних системах під впливом домішки гадолінію.

Дослідження фізико-хімічних процесів в системах галію і гадолінію з йодом, проведені в [7], показали, що в практично важливому для вирощування мікрокристалів GaAs інтервалі температур 600...1 150 °С в них існують в помітній кількості три сполуки – монойодид галію GaI та трийодиди галію і гадолінію GaI_3 і GdI_3 . Монойодид гадолінію GdI в цьому температурному інтервалі практично не утворюється. Це означає, що перенос гадолінію з зони джерела в зону кристалізації за допомогою реакції диспропорціонування між його йодидами $3GdI \rightarrow 2Gd + GdI_3$ у вказаному температурному інтервалі неможливий. Попри те було виявлено [6], що використання Gd під час вирощування мікрокристалів GaAs методом ХТР суттєво впливає на швидкість та форми їх зростання. Враховуючи все це, дослідження впливу гадолінію на зростання мікрокристалів GaAs були продовжені в напрямку вивчення взаємодії його трийодиду з елементарним миш'яком, а також GaAs. Крім того, була досліджена можливість керування електрофізичними параметрами мікрокристалів GaAs через вплив на них під час зростання домішки Gd. Результати проведених досліджень представлені нижче.

Система $GdI_3 - As$

Дослідження цієї системи мало двояку мету. По-перше, необхідно було з'ясувати можливість взаємодії між елементарним миш'яком і трийодидом гадолінію, особливо при високих (порядку 1 000 °С) температурах. По-друге, важливо було встановити наявність і характер впливу миш'яку на термічний масоперенос трийодиду гадолінію.

Для проведення експериментів використовували попередньо синтезований GdI_3 і елементарний As, які в контрольованих кількостях завантажували у вакуумовану до тиску не вище 10^{-4} Па кварцову ампулу. Експеримент проводили в технологічній двосекційній печі, яка дозволяла автономно керувати температурою холодної та гарячої зон. Під час проведення експериментів перша підтримувалась на рівні 600...650 °С, друга, з кроком в 100 °С, змінювалась від 700 до 1 100 °С.

Для визначення значення втрат трийодиду гадолінію під час масопереносу з гарячої в холодну зону він розміщався в спеціальному кварцовому човнику, разом з яким їх зважували до і після технологічного експерименту. Останній проводили при трьох фіксованих значеннях протитиску миш'яку в інтервалі від $5 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^4$, значення якого контролювали масою завантаженого As, об'ємом ампули і її найнижчою температурою. Тривалість всіх технологічних процесів становила 2 год.

Результати проведених експериментальних досліджень показані на рис.1 і 2.

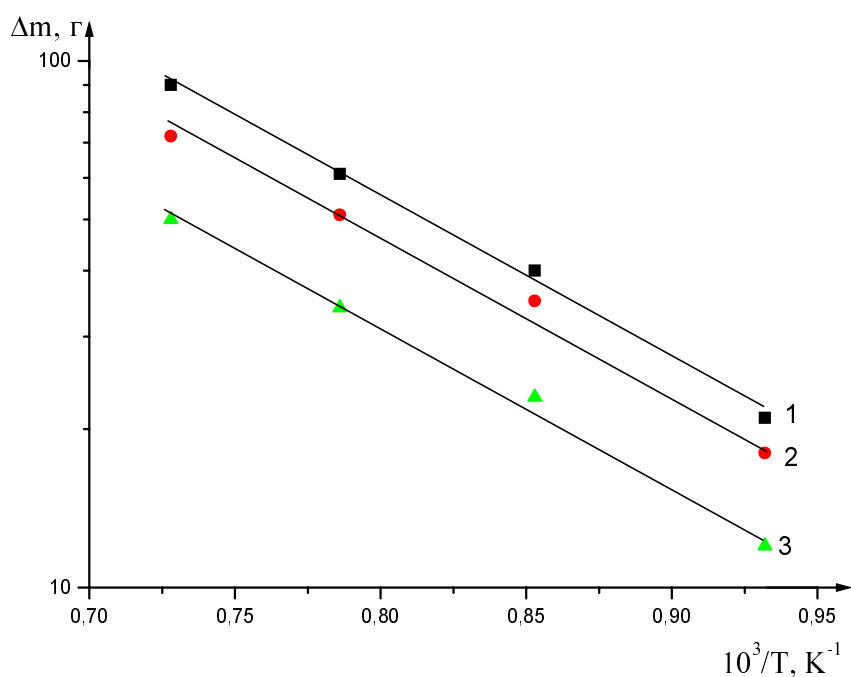


Рис.1. Температурна залежність масопереносу GdI_3 при різних значеннях протитиску миш'яку P_{As} в системі. P_{As} , 10^3 Па: 1 – 5,2; 2 – 11; 3 – 43.

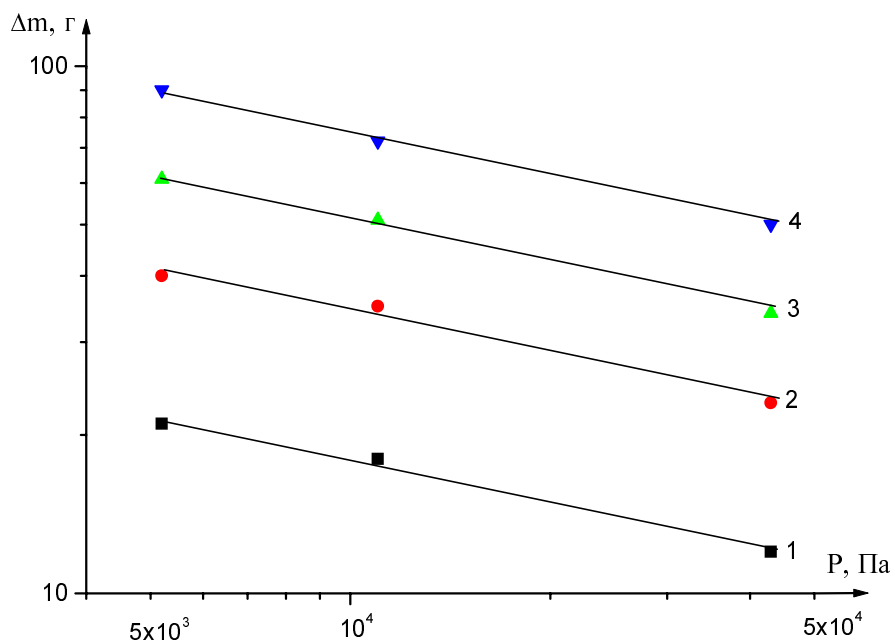


Рис.2. Залежність масопереносу GdI_3 від значення протитиску миш'яку в системі при різних температурах зони джерела T . T , К: 1 – 1073; 2 – 1173; 3 – 1273; 4 – 1373.

На рис.1 показана температурна залежність значення масопереносу Δm GdI_3 , тобто маси GdI_3 , перенесеної протягом 2 год із зони джерела в зону кристалізації, при різних значеннях протитиску миш'яку в ампулі. Як видно, при всіх значеннях протитиску вона носить активаційний характер, тобто може бути представлена як

$$\Delta m = \Delta m_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_o T}\right). \quad (1)$$

Дані рис.1 показують, що протитиск миш'яку не змінює енергії активації процесу масопереносу триїодиду гадолінію ΔE . Усереднена за експериментальними даними залежностей $\Delta m = f(T)$ при всіх досліджених значеннях протитиску миш'яку величина ΔE становить $(0,60 \pm 0,015)$ еВ.

Не змінюючи енергії активації процесу масопереносу GdI_3 , протитиск миш'яку значно знижує його інтенсивність (рис.1). Це виражається в тому, що Δm_o в співвідношенні (1) є функцією протитиску миш'яку в системі і зменшується при його зростанні.

Залежність значення масопереносу GdI_3 від протитиску парів As в системі при різних температурах показана на рис.2. Як видно, для всіх досліджених температур вона є ідентичною і може бути задовільно апроксимована як

$$\Delta m = \text{const}(T) \cdot p^{-\alpha}. \quad (2)$$

Усереднена за експериментальними даними при різних температурах величина α становить $0,27 \pm 0,02$. Екстрапольоване до високих температур ($1/T \rightarrow 0, \Delta m \rightarrow \Delta m_o$) співвідношення (2) має вигляд

$$\Delta m_o = 1,63 \cdot 10^5 \cdot p^{-0,27}. \quad (3)$$

Співвідношення (1) і (3) можна використати для оцінок значення масопереносу триїодиду гадолінію при різних температурах зони його джерела і різних протитисках миш'яку в системі.

Окрім масопереносу триїодиду гадолінію, в окремих дослідах зважуванням проводилось також дослідження втрат миш'яку після завершення технологічного процесу. Було встановлено, що вони завжди були незначними і знаходились в межах експериментальних похибок. Звідси однозначно випливає, що в дослідженому температурному інтервалі миш'як і триїодид гадолінію не взаємодіють між собою. Наявність протитиску миш'яку впливає тільки на інтенсивність масопереносу GdI_3 і, як результат, на якість його кристалів, що ростуть. Найбільші за площею поверхні ($\sim 0,5 \dots 1,0 \text{ см}^2$) шаруваті кристали GdI_3 були одержані за таких технологічних умов зростання: температура зони джерела – $900 \text{ }^\circ\text{C}$, протитиск миш'яку в системі – $1,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

Кристали триїодиду гадолінію ростуть у температурній зоні $740 \dots 750 \text{ }^\circ\text{C}$. Якщо при цьому зона джерела знаходиться при температурі $800 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, то GdI_3 росте у вигляді великої кількості дуже тонких прозорих безбарвних пластинок, тобто за зовнішніми ознаками є типовим представником шаруватих кристалів. При температурах зони джерела, вищих і нижчих від температури вказаного діапазону, в зоні зростання GdI_3 спостерігається осадження полікристалічної плівки.

Система $\text{GdI}_3 - \text{GaAs}$

Необхідність дослідження системи $\text{GdI}_3 - \text{GaAs}$ зумовлена різними причинами. По-перше, GdI_3 завжди утворюється в системі $\text{Ga} - \text{Gd} - \text{I}_2$ [7], яку потенційно можна використати для вирощування легованих гадолінієм мікрокристалів GaAs методом ХТР в

йодидних системах. По-друге, під час вирощування вказаних кристалів з системи Ga – Gd – As – I₂ при значних концентраціях гадолінію поряд з мікрокристалами GaAs ростуть і кристали GdI₃. По-третє, мікрокристали GaAs, які ростуть за таких умов, часто втрачають дзеркальність поверхні [6], що може бути зумовлено саме взаємодією між GdI₃ і GaAs.

Для проведення експериментів у вакуумовану кварцову ампулу завантажували поліровану пластину GaAs відомої маси і фіксовану кількість GdI₃. Досліди проводились в інтервалі температур зони джерела 700...1100 °С, температура зони осадження підтримувалась на рівні 650 °С. Тривалість технологічних експериментів становила 1–3 год.

За відсутності GdI₃ в системі з GaAs зменшення ваги останньої під час проведених технологічних експериментів не спостерігалось. Відсутнє воно було також і за наявності GdI₃ в системі, якщо максимальна температура в ній не перевищувала 800 °С. При вищих температурах починається травлення пластини арсеніду галію триїодидом гадолінію. Воно супроводжується осадженням плівки GaAs в температурній зоні 800...820 °С. Коли температура зони джерела становить 900...1 000 °С, а концентрація GdI₃ в системі переважає 5 мг/см³, у вказаній вище температурній зоні спостерігається зростання голкоподібних мікрокристалів GaAs. Зростання концентрації GdI₃ в системі до 10 мг/см³ призводить до посилення масопереносу GaAs. Цей процес супроводжується зростанням кількості мікрокристалів GaAs, погіршенням стану їх поверхні та кристалізацією триїодиду гадолінію поряд із зоною осадження GaAs.

Одержані результати засвідчують наявність взаємодії у вказаному інтервалі температур між GdI₃ і GaAs. Втрата ваги пластинки GaAs в зоні джерела у присутності GdI₃ і зростання мікрокристалів GaAs у зоні кристалізації свідчать про те, що така взаємодія призводить до утворення йодидів галію і виходу миш'яку із GaAs. Поява йодидів галію забезпечує перенос останнього в зону кристалізації. Миш'як надходить туди за допомогою термодифузії. Їх взаємодія в зоні кристалізації зумовлює зростання мікрокристалів GaAs під впливом триїодиду гадолінію. Взаємодія парів останнього з мікрокристалами GaAs, що ростуть, очевидно, і призводить до змін стану поверхні мікрокристалів.

Вирощування мікрокристалів GaAs в йодидній системі під час легування їх гадолінієм із сплаву Ga – Gd

Щоб одержати повнішу картину впливу домішки Gd на зростання і фізичні властивості мікрокристалів GaAs, необхідно було провести легування останніх у якнайширшому діапазоні концентрацій домішки в вихідному для вирощування мікрокристалів джерелі. Для практичної реалізації цього завдання легування проводилось зі сплаву 98,7 %Ga + 1,3 %Gd, який був синтезований в два послідовних етапи і однорідність якого була підтверджена електронно – зондовим мікроаналізом.

Вирощування мікрокристалів GaAs проводилось із джерел, які містили елементарний миш'як та галій, а також сплав останнього з гадолінієм. Відносну кількість всіх компонент вибирали з умови забезпечення стехіометрії між галієм і миш'яком та необхідної концентрації домішки гадолінію в джерелі. Останню змінювали в межах $5 \cdot 10^{17} \dots 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Досліди проводили за таких технологічних умов: температура зони джерела 950...1 000 °С, температура зони кристалізації 600...650 °С, концентрація йоду в системі порядку 5 мг/см³, тривалість зростання 2 год. Було досліджено 9 технологічних партій мікрокристалів, одна з яких була контрольною, де останні вирощувались за відсутності легуючої домішки, інші вирощувались при різних концентраціях Gd у вихідному джерелі.

Проведені дослідження засвідчили наступне. За невеликої (менше 10^{18} см^{-3}) концентрації Gd у вихідному джерелі мікрокристали GaAs зберігають структурні форми зростання, типові для нелегованих зразків. При концентраціях Gd від 10^{18} до 10^{19} см^{-3} замість тригранних голкоподібних мікрокристалів починають домінувати зразки у вигляді тонких прямокутних пластинок і стрічок з доброю якістю поверхні. Збільшення концентрації Gd вище 10^{19} см^{-3} призводить до появи дефектів на поверхні пластинчастих мікрокристалів. Наближення концентрації Gd до 10^{20} см^{-3} спричиняє зростання дрібних мікрокристалів з повністю дефектними бічними гранями. Переважна кількість перенесеного GaAs осідає при цьому у вигляді полікристалічної плівки.

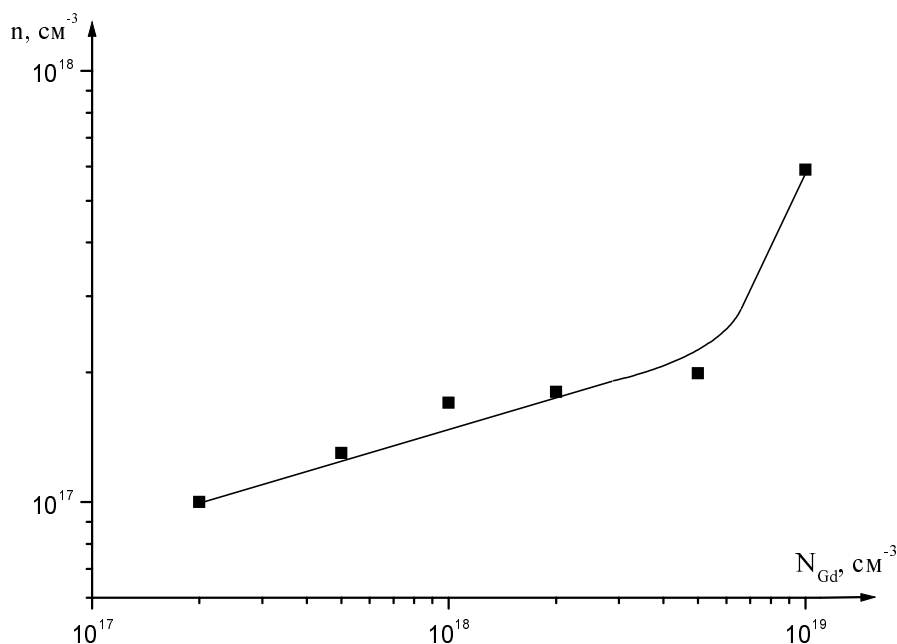


Рис.3. Залежність концентрації вільних електронів у мікрокристалах GaAs від концентрації домішки Gd у вихідному джерелі Ga-As-Gd-I₂ для їх вирощування.

В електричному відношенні збільшення концентрації Gd у складі джерела для вирощування мікрокристалів GaAs зумовлює зростання концентрації вільних електронів у мікрокристалах, що ростуть з такого джерела (рис.3). Як видно з даних рис.3, прямої відповідності між цими концентраціями немає, а зміна концентрації домішки більше ніж на два порядки спричиняє результуючу зміну концентрації вільних електронів у мікрокристалах менше ніж на порядок величини.

Висновки

Проведені дослідження показали, що триїодид гадолінію, який є однією із основних сполук, що виникають в йодидній системі під час вирощування мікрокристалів GaAs методом ХТР під впливом домішки гадолінію, кристалізується в температурній зоні 740...750 °С. Він має вигляд дуже тонких, прозорих, безбарвних пластинок, характерних для шаруватих кристалів. Температурна залежність масопереносу GdI₃ із зони джерела в зону кристалізації носить активаційний характер з енергією активації процесу $(0,60 \pm 0,015) \text{ eV}$.

У системі $GdI_3 + As$ протитиск миш'яку не змінює енергії активації процесу масо-переносу GdI_3 , зате значно знижує його інтенсивність. При цьому щонайменше до температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$ As і GdI_3 хімічно не взаємодіють між собою. У той же час останній досить активно взаємодіє з $GaAs$, стимулюючи зростання його мікрокристалів та впливаючи на стан їх поверхні.

Використання гадолінію як легуючої домішки джерела під час вирощування мікрокристалів $GaAs$ методом ХТР спричиняє зміну їх структурних форм росту. Оптимальною для вирощування мікрокристалів у вигляді прямокутних пластин і стрічок значних розмірів є концентрація Gd у вихідному джерелі в межах $10^{18} \dots 10^{19}\text{ см}^{-3}$. Використання домішки Gd під час вирощування мікрокристалів $GaAs$ призводить також до збільшення концентрації вільних електронів в останніх. При цьому, проте, між концентраціями домішки у джерелі і вільних носіїв заряду в мікрокристалах немає прямої відповідності.

[1] Черняев В.Н., Кожитов Л.С. Технология эпитаксиальных слоев арсенида галлия и приборов на их основе. М., 1974.

[2] Мастеров В.Ф., Захарченя Л.Ф. // ФТП. 1990. 24. С.610–629.

[3] Беспалов В.А., Елкин А.Г., Журавлев В.Г. Краткие сообщения по физике. 1987. 9. С.32-34.

[4] Журавлев К.С., Якушева Н.А., Шамирзаев Т.С. // ФТП. 1993. 27. С.1473–1479.

[5] Уфимцев В.Б., Арбенина В.В. Неорганические материалы. 1996. 32. С.1171–1179.

[6] Заячук Д.М., Рибак О.В. // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1998. № 357. С.43–46.

[7] Рибак О.В. // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1999. № 382. С.7–11.

УДК 546.682.86:548+621.382.61

Круковський С.І., Завербний І.Р.

Науково-виробниче підприємство "Карат"

ОТРИМАННЯ ВИСОКООМНИХ ШАРІВ $GaAs$, $AlGaAs$ МЕТОДОМ НТРФЕ

© Круковський С.І., Завербний І.Р., 2000

Досліджено електрофізичні властивості шарів $GaAs$ та твердих розчинів $Al_xGa_{1-x}As$, отриманих із галієвих розплавів методом низькотемпературної рідиннофазної епітаксії при температурах $630 \dots 580\text{ }^\circ\text{C}$. Показано, що подвійне легування галієвих розплавів ітербієм від $2 \cdot 10^{-3}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ ат.% та алюмінієм більше $6,5 \cdot 10^{-3}$ ат.% дозволяє отримати епітаксійні шари $GaAs$ з питомим опором до $10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Тверді розчини $Al_{0,05}Ga_{0,95}As$ кристалізовані із розплавів галію з концентрацією Yb $1,4 \cdot 10^{-2}$ ат%, характеризуються найвищою рухливістю $\approx 3 \cdot 10^4\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ (300 К).