

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).

**OBTAINING HIGH-RESISTANCE GaAs, AlGaAs LAYERS BY MEANS OF LAW-TEMPERATURE LIQUID-PHASE EPITAXY, by Krukovsky S.I., Zaverbny I.R., E-mail: granat@carat.lviv.ua. Electrophysical properties are investigated of GaAs layers and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As solid solutions obtained from gallium melts by means of low-temperature liquid-phase epitaxy at the temperatures of 630...580 °C. It was shown that double doping of the gallium melts by ( $2 \cdot 10^{-3}$ - $1.2 \cdot 10^{-2}$ ) at.% ytterbium and by  $6.5 \cdot 10^{-3}$  at.% aluminum allows obtaining GaAs epitaxial layers with resistivity up to  $10^5$  Ohm-cm. The highest mobility of  $\approx 3 \cdot 10^4$  cm<sup>2</sup>/V·s (300 K) was observed in Al<sub>0,05</sub>Ga<sub>0,95</sub>As solid solutions crystallized from gallium melts with Yb concentration of  $1,4 \cdot 10^{-2}$  at.%.**

### Вступ

Високоомні шари GaAs, AlGaAs використовують як буферні під час створення епітаксійних структур для польових транзисторів, давачів Холла. Низькодислокаційні високоомні структури леговані індієм використовуються як підкладки для іонної імплантації. Кристалізація високоомних шарів GaAs, AlGaAs особливо низькотемпературною рідиннофазною епітаксією (НТРФЕ), залишається складною проблемою. Один із найбільш відпрацьованих методів отримання високоомних шарів розроблений у роботах [1–5], базується на легуванні шарів домішками (Fe, Cr), які утворюють глибокі рівні в GaAs. При достатній концентрації останніх на них відбувається зв'язування фонових домішок, що і забезпечує підвищення питомого опору матеріалу. Нарощування епітаксійних шарів здійснюється при температурах 950...800 °C [4], що зумовлено малою розчинністю та низькими коефіцієнтами сегрегації Fe та Cr в розчинниках галію та вісмуті. Проте така технологія отримання високоомного матеріалу має деякі недоліки. До основних із них належать: низька температурна стабільність легованого Fe та Cr арсеніду галію [6]; значна концентрація структурних та точкових дефектів, зумовлена високими температурами кристалізації GaAs; неможливість отримати р-і-n-структуру в єдиному технологічному процесі.

Метою цієї роботи є дослідження можливості кристалізації високоомних шарів GaAs та їх твердих розчинів із розплавів галію легованого алюмінієм та ітербієм при низьких температурах епітаксії (650...550 °C).

### Методика експерименту

Однією із найбільших проблем під час отримання високоомних матеріалів є зменшення в них кількості неконтрольованих донорів та акцепторів, джерелом яких є компоненти шихти, оснащення та технологічний газ. Очищення водню здійснювали через паладієвий бар'єр, що забезпечувало точку роси –70 °C. Графітову касету виготовляли із графіту марки МПГ-7, травили 5 год у киплячій царській горілці, промивали у деіонізованій воді, просушували у вакуумі при температурі 1 000 °C і відпалювали 5 год в атмосфері водню при 1 100 °C. Вміст домішок у компонентах шихти досліджувався спектральним емісійним аналізом. Цей метод застосовують під час визначення вмісту домішок у кількостях 0.01...0,0001 мас.% та виявлення слідів хімічних елементів. Точність методу залежить від кількості використаних ліній і становить 15–30 відсотних %. Результати дослідження наведені в таблиці.

**Вміст домішок у компонентах шихти для вирощування епітаксійних шарів GaAs, AlGaAs, за результатами спектрального емісійного аналізу**

Тип зразка	Виявлені хімічні елементи, масові %								
	Cu	Si	Ca	Mg	In	Fe	Al	Pb	Mo
АГН-1	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	сліди	сліди	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
АГН-2	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	сліди	сліди	$3 \cdot 10^{-3}$	–
АГЧН-6	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	сліди	$1 \cdot 10^{-3}$	–
Ga 99,9997	$4 \cdot 10^{-4}$	–	$5 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	–	–
Ga 99,9997 (відпалений)	сліди	–	$3 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	–	–	–

Як видно із таблиці, у всіх зразках GaAs, які використовуються для насичення розчину–розплаву, присутні як донорні, так і акцепторні фонові домішки. Найоптимальнішим щодо вмісту домішок є АГН-1. У галії міститься тільки мідь та кальцій. Концентрація інших домішок знаходиться нижче порога чутливості спектрального емісійного аналізу і по кремнію та магнію це становить  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. %. При НТРФЕ кількість насичуючого GaAs, що припадає на 1 г розчинника, є на два порядки меншою. Кількість домішок у галії та арсеніді галію є одного порядку, тому основним джерелом фонових домішок у розплаві є галій. Так, концентрація міді, внесена у галій із GaAs, становить  $2,6 \cdot 10^{-4}$  ат. %, а мідь, внесена у розчин-розплав із галію, становить  $4,4 \cdot 10^{-2}$  ат. %, що майже на два порядки більше. Цей результат був використаний для коректування режиму відпалу шихти. Згідно з відкоректованим режимом достатньо проводити тільки відпал галію, а це дозволяє підвищити температуру і час термообробки до 1 000 °С і 20–24 год відповідно. У відпаленому галії концентрація міді та кальцію зменшується (таблиця). Концентрація електронів у шарах GaAs, отриманих із відпаленого галію, становить  $3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> (300 К), що майже на порядок менше ніж у шарах, отриманих із невідпаленого галію.

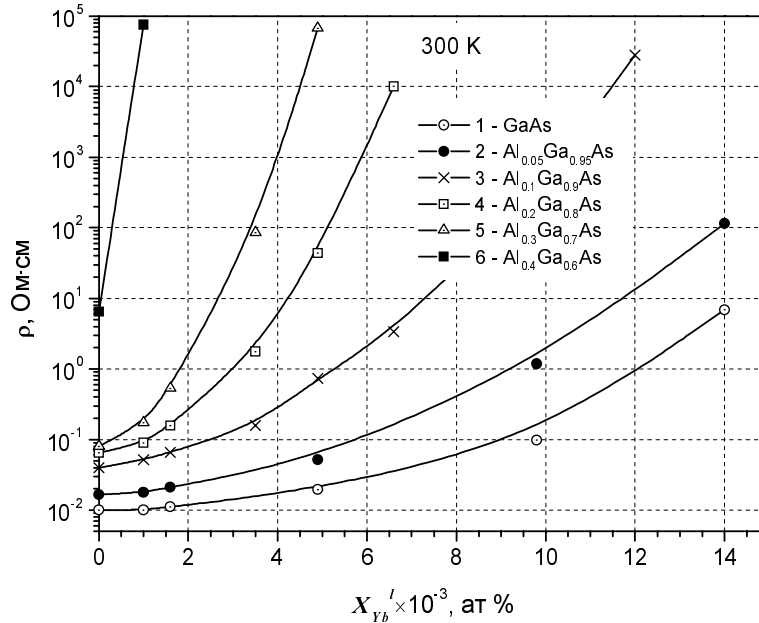
Нарощування епітаксійних шарів проводилось в поршневій графітовій касеті на підкладках АГЧП-6 орієнтації (100) в горизонтальному реакторі. Епітаксійні шари кристалізувались у температурному інтервалі 618...560 °С при швидкості охолодження 1,5–2,0 К/хв із розчинів-розплавів галію нелегованих або легуваних алюмінієм та ітербієм. Електрофізичні параметри шарів досліджували з використанням методу Ван дер Пау.

### Результати та обговорення

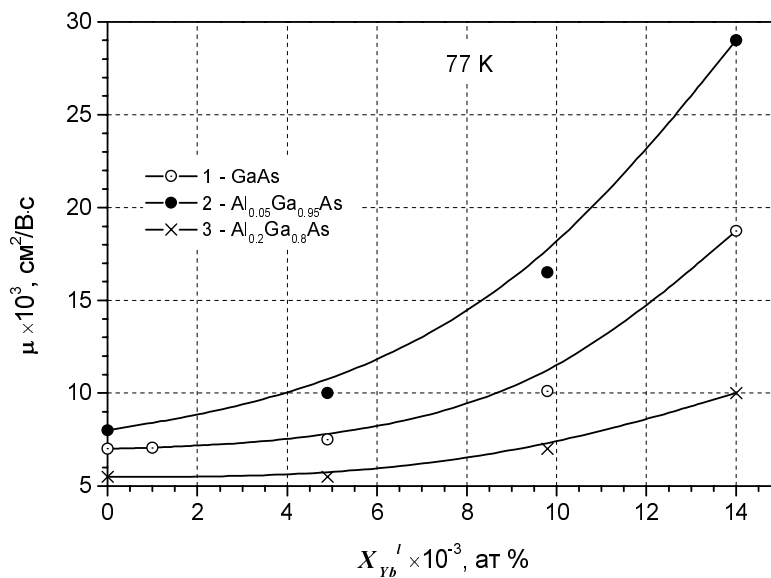
Всі отримані епітаксійні шари GaAs та AlGaAs мали n-тип провідності.

На рисунку показані залежності питомого опору, виміряного при 300 К (а), та рухливості, виміряної при 77К (б) епітаксійних шарів GaAs, AlGaAs, отриманих із розчинів-розплавів галію легуваних ітербієм та алюмінієм. Під час зростання концентрації ітербію питомий опір GaAs та твердих розчинів AlGaAs зростає. При фіксованій концентрації ітербію і збільшенні концентрації алюмінію зміна питомого опору зразків становить 5–7 порядків, причому найбільшою крутизною характеризуються залежності питомого опору твердих розчинів із вмістом AlAs 30...40 мол. % (криві 5 та 6). Цікавою є поведінка рухли-

вості (рисунок, б) у епітаксійних шарах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  отриманих із розчинів-розплавів галію легованих невеликими добавками Al. При збільшенні концентрації алюмінію у розплаві галію, рухливість зростає і досягає максимального значення у твердих розчинах, що містять 5 мол. % AlAs. При подальшому збільшенні алюмінію у розплаві рухливість зменшується і при 10 мол. % стає меншою, ніж в епітаксійних шарах GaAs (крива 1).



а



б

Залежність питомого опору шарів GaAs і  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (а) та рухливості в них носіїв (б) від концентрації Yb у розчині-розплаві Ga: 1 – 0 ат. % Al; 2 –  $6.5 \times 10^{-3}$  ат. % Al; 3 –  $1.7 \times 10^{-2}$  ат. % Al; 4 –  $3.8 \times 10^{-2}$  ат. % Al; 5 –  $6.5 \times 10^{-2}$  ат. % Al; 6 –  $1.0 \times 10^{-1}$  ат. % Al.

Аномальне зростання питомого опору у твердих розчинах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  із вмістом  $\text{AlAs}$  можна пояснити двома факторами. Першим із них є ефективна гетеруюча дія ітербію щодо більшості неконтрольованих домішок донорних і акцепторних (кремній, германій, сірка, магній) [7] та алюмінію по відношенню до кисню. Особливість такої взаємодії полягає в тому, що ітербій та алюміній утворюють із фоновими домішками хімічні сполуки у розчині-розплаві і цим значно обмежують кількість домішок в епітаксійних шарах. Така взаємодія призводить до ефективної “очистки” шарів, що підтверджується значним зростанням їх рухливості (крива 2, рисунок, б). Другим фактором, відповідальним за підвищення питомого опору, є перерозподіл фонових як правило амфотерних домішок, по підрешітках галію та миш’яку. Відомо [8], що при низьких температурах епітаксії кремній входить в основному у підрешітку галію. Згідно з нашими дослідженнями вмісту фонових домішок у компонентах шихти (таблиця) концентрація кремнію у розчині-розплаві є  $8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-3}$ . З врахуваннями коефіцієнта сегрегації в епітаксійний шар може ввійти  $5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$  кремнію. Під час зростання концентрації алюмінію у розплаві галію алюміній входить у підрешітку галію, заповнюючи вакансії галію. Концентрація вакансій галію зменшується. Частина атомів кремнію заповнює вакансії миш’яку, збільшуючи концентрацію дірок. Відбувається компенсація матеріалу. Про це свідчить зменшення рухливості у твердих розчинах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , що містять більше 5 мол. %  $\text{AlAs}$ . При концентраціях алюмінію більше  $6,5 \cdot 10^{-3}$  ат.% у розплаві починається процес ефективного перерозподілу амфотерних домішок по підрешітках  $\text{GaAs}$ . Питомий опір нелегованих шарів твердих розчинів  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  зростає і при концентрації  $\text{AlAs}$  70 мол. % становить 10 Ом·см. При легуванні ітербієм значення питомого опору  $\sim 10^5$  Ом·см досягається для твердих розчинів  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$ , які належать до прямозонних напівпровідників. Крім того, для них характерна достатньо висока рухливість основних носіїв. Отже, зростання питомого опору шарів  $\text{GaAs}$ ,  $\text{AlGaAs}$  відбувається завдяки гетеруючій дії  $\text{Yb}$  та  $\text{Al}$ , причому максимальний ефект гетерування досягається при концентраціях алюмінію не більше  $6,5 \cdot 10^{-3}$  ат.%.

### Висновки

Використання подвійного легування ітербієм та алюмінієм галієвих розплавів дозволяє отримувати високоомні епітаксійні шари  $\text{GaAs}$  та  $\text{AlGaAs}$  зі значенням питомого опору до  $10^5$  Ом·см при температурах 650 °C та нижчих. Тверді розчини  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  з вмістом  $\text{AlAs}$  до 10 мол. %, маючи високу рухливість, є придатними для використання у якості буферних та активних шарів епітаксійних структур. Низькі температури вирощування забезпечують малу концентрацію дефектів та неконтрольованих домішок в епітаксійних шарах.

[1] Otsubo M., Mikki H. J. Electrochem. Soc. 1977. 124. P.441–447.

[2] Houngh Y.M., Pearson G.L., Mattes B.L. // J. Electrochem. Soc. 1987. 125. P.2058–2061.

[3] Houtson P.A. // J. Electron. Mater. 1980. 9. P.79–93.

[4] Болховитянов Ю.Б., Хайри Е.Х., Болховитянова Р.Н. Чикичев С.И. // Электронные материалы. Сер. Материалы. 1981. 6. С.28–30.

[5] Чернов Н.А., Вилисова М.Д., Ябжанов В.Б. // Изв. вузов. Физика. 1985. 6. С.97–99.

[6] Полуизолирующие соединения  $\text{A}^3\text{B}^5$  / Под ред. Дж.Рисса. М., 1984.

[7] Мастеров И.Ф., Захаренков Л.Ф. // ФТП. 1990. 24. С.610–629.

[8] Шишияну Ф.С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах. Кишинев, 1978.