[2] Steinberg M., Eyal A. Formation of O_2 by adsorption of NO on Y_2O_3 . Appl. Surf. Sci. (Netherlands). V.10. N3.(1982) 415-419.

[3] Глушкова В.В. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. (Наука,Ленинград,1967).

[4] Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. (Наука, Москва, 1974).

[5] Корольков В.С., Маханек А.Г., Кузнецова В.В. О влиянии симметрии окружения на спектр люминесценции иона Еu. Оптика и спектроскопия. Т.23. Вып.6. (1967) 914-918.

[6] Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров.(Высш. школа, Москва,1982).

[7] М.Я. Грыцив, В.Д. Бондар, С.И. Чыхрий. Структура тонких пленок оксида иттрия, полученных высокочастотным ионно-плазменным распылением. Неорганические материалы. Т.32. №11. (1996) 1372-1374.

УДК 546.682.86:548+621.382.61

Круковський С.І. Науково-виробниче підприємство "Карат"

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНЕ ВПОРЯДКУВАННЯ ГЕТЕРОСИСТЕМ GAAS–ALGAAS, ЛЕГОВАНИХ ІТЕРБІЄМ

©Круковський С.І., 2000

Методом низькотемпературної ФЛ (4,2 К) досліджені гетероструктури s.i.GaAs-s.i.Al_xGa_{1-x}As-nGaAs:Te з епітаксійними шарами nGaAs:Te, легованими та нелегованими ітербієм. Зразки опромінювались γ -квантами ⁶⁰ Co дозами 10⁶ рад. Встановлено, що значне зменшення напівширини екситонної смуги у крайових спектрах ФЛ епітаксійних шарів nGaAs:Te:Yb зумовлено гетеруванням фонових домішок як на гетерограницях s.i.Al_xGa_{1-x}As-nGaAs, так і на деформованих ділянках в об'ємі епітаксійних шарів. Утворення цих ділянок зумовлено різними ковалентними радіусами атомів Yb та атомів матриці GaAs. Максимальний ефект радіаційно-стимульованого гетерування домішок в епітаксійних шарах nGaAs досягається при концентрації Yb в розчині-розплаві галію рівній 10⁻³ ат.%.

The heterostructures of s.i.GaAs-s.i.Al_xGa_{1-x}As–nGaAs:Te with epitaxial layers of nGaAs:Te both pure and doped with Yb has been investigated by method of the low temperature photoluminescence. The samples were exposed to γ -quanta ⁶⁰Co by the doses of 10⁶ Rad. Investigations of irradiated samples by mean of low–temperature photoluminescence (4,2K) have shown that a considerable decrease of exciton halfwidth in the boundary spectra, of nGaAs:Te:Yb epitaxial layers in comparison with the nGaAs:Te layer spectra, is caused by the background impurity gettering which

happens on the s.i.Al_xGa_{1-x}As–nGaAs heteroboundaries as well as on the deformed region in the epitaxial layer volume. Formation of such region is caused by the difference between covalent radiuses of Yb atoms and GaAs lattice atoms. Maximum effect radiation stimulated gettering of dopants in nGaAs epitaxial layers is observed at Yb concentration being equal to $(10^{-2}-10^{-4})$ atomic fractions in solution-melt.

Вступ

Одним із методів підвищення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів, зокрема епітаксійних структур, є використання радіаційно стимульованих ефектів на границях поділу фаз в гетерогенних системах [1]. Границя поділу містить значну кількість нерівноважних дефектів структури і є ефективним стоком для радіаційних дефектів, що утворюються під дією іонізуючого випромінювання. Найбільш ефективно гетерування відбувається на границях поділу із значними механічними напруженнями. Величина напружень залежить не тільки від різниці параметрів решітки, а й від товщини шарів, що утворюють гетеросистему. Так, для гетеросистеми GaAs–AlGaAs збільшення товщини одного із шарів понад 1000 A стимулює процес релаксації механічних напружень [2]. При цьому ефективність гетерування точкових дефектів такими границями поділу значно падає.

Для виготовлення давачів Холла і температури, польових транзисторів з бар'єром Шоткі використовуються епітаксійні структури із товщиною робочого шару в межах 0,25–3 мкм. Тому актуальним є пошук ефективних способів підвищення радіаційної стійкості матеріалів, котрі б передбачали гетерування точкових радіаційних дефектів не тільки дефектною границею поділу, але й точковими гетеруючими центрами в об'ємі активного шару.

У роботі досліджується вплив легування рідкісноземельними елементами, зокрема Yb, на процеси радіаційно стимульованого впорядкування гетеросистем GaAs–AlGaAs.

Методика експерименту

Гетероструктури s.i.GaAs-s.i.Al_xGa_{1-x}As-nGaAs:Те були отримані методом низькотемпературної рідиннофазної епітаксії (НТРФЕ) в єдиному технологічному процесі. Нарощування епітаксійних шарів проводилось в поршневій графітовій касеті на підкладках АГЧП-6 орієнтації (100). Епітаксійні шари кристалізували у температурному інтервалі (618–560) °С при швидкостях охолодження 1,5–2,0 °С/хв із галієвого розчину-розплаву, який легувався телуром та ітербієм. Концентрація електронів в nGaAs становила (1–3)·10¹⁸ см⁻³, а товщина шарів (1–3) мкм. Як буферний використовувався шар високоомного твердого розчину Al_{0.6}Ga_{0.4}As з $\rho \ge 10^5$ Ом·см та завтовшки 3–5 мкм.

Для оцінки впливу гетерограниці та легування ітербієм галієвого розплаву на ефективність гетерування точкових дефектів по товщині шару nGaAs з одніє епітаксійної структури готувались зразки різної товщини з використанням хімічного травлення.

Всі гетероструктури опромінювались γ -квантами ⁶⁰Со дозою 1·10⁶ рад. Ця доза, як встановлено в роботі [2], забезпечує максимальний ефект радіаційно стимульованого структурного впорядкування гетеросистеми GaAs–AlGaAs. Дослідження опромінених зразків проводилось з використанням методу низькотемпературної фотолюмінесценції (НТФЛ) при 4,2 К. Для збудження використовували аргоновий лазер при потужностях накачки 0,8 Вт.

Експериментальні результати та обговорення

На рис.1 наведені спектри ФЛ (4,2 К) поверхневого шару nGaAs:Те, що входить до складу гетероструктури s.i.GaAs-s.i.Al_{0.6}Ga_{0.4}As-nGaAs:Те, після опромінення γ -квантами ⁶⁰Со дозою 1·10⁶ рад. Крива 1 отримана від вихідної поверхні шару завтовшки 3 мкм., а криві 2 та 3 від поверхонь, що знаходяться на відстані 1,5 мкм та 0,3 мкм відповідно від границі поділу s.i.Al_{0.6}Ga_{0.4}As-nGaAs:Те. Поблизу крайовий спектр плівки nGaAs:Те характеризується двома найбільш інтенсивними смугами з енергіями в максимумі 1,512 еВ, та 1,488 еВ. Перша смуга зумовлена випромінювальною анігіляцією зв'язаних екситонів.



Рис. 1. Фотолюмінесцентні спектри шарів n-GaAs:Те, виміряні при (4,2 K) на різних глибинах від гетерограниці s.i.Al_{0,6}Ga_{0,4}As–nGaAs:Te, після опромінення γ-квантами ⁶⁰Co дозою 1·10⁶ рад: 1 – 3,00 мкм (на поверхні шару nGaAs:Te); 2 – 1,50 мкм; 3 – 0,30 мкм



Рис. 2. Фотолюмінесцентні спектри шарів GaAs:Te:Yb, отриманих із галієвих розплавів, легованих різними концентраціями Yb, виміряні при 4,2 К після опромінення γ -квантами ⁶⁰Co дозою 1·10⁶ рад: 1–0 Yb at.%; 2–5·10⁻⁴ Yb at.%; 3–1·10⁻³ Yb at.%; 4–6·10⁻³ Yb at.%

Друга смуга виникає внаслідок випромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв через акцепторний центр Si_{As} [3]. Низькодозове випромінювання не приводить до помітного зміщення спектрального положення вказаних смуг. Доза $1 \cdot 10^6$ рад була вибрана за результатами роботи [2]. Згідно з цими даними у гетероструктурах GaAs–AlGaAs спостерігається максимальне зростання інтенсивності крайової смуги фотолюмінесценції, що зручно для оцінки ефекту радіаційно стимульованого впорядкування шарів. Як видно із рис.1, стравлення шару nGaAs:Те приводить до зростання інтенсивності фотолюмінесценції обох смуг з енергіями у максимумі 1,512 еВ, та 1,488 еВ. Найвищу інтенсивність отримано від зразка з товщиною шару 0,3 мкм (крива 3), причому ця інтенсивність у 4,5 рази більша, ніж інтенсивність крайової смуги від вихідної поверхні nGaAs:Те (крива 1).

Крім того, напівширина крайової смуги зменшується із зменшенням товщини шару. Оскільки збільшення ширини ліній фотолюмінесценції, крім електронно-фононної взаємодії, зумовлено також розсіюванням носіїв на домішках та дефектах, тому зменшення напівширини є наслідком структурного впорядкування епітаксійного шару nGaAs: Те із наближенням до гетерограниці. Цей ефект може бути зумовлений гетеруванням фонових домішок границею поділу, а також анігіляцією простих дефектів, зокрема і точкових радіаційних, на гетерограниці і поблизу неї. Інтенсивність цих процесів визначається величиною механічних напружень і є максимальною на границі поділу, значно зменшуючись при віддаленні від неї (рис. 1). Якщо товщина активного шару в напруженій гетеросистемі GaAs–AlGaAs не перевищує 0,5–1,0 мкм, то ступінь гетерування радіаційних точкових дефектів є достатньо високою, хоча і неоднаковою за товщиною. Отже, існує потреба у пошуку способів, котрі б дозволили підвищити ефективність гетерування радіаційних дефектів в активних епітаксійних шарах мікронних та субмікронних товщин.

Одним із шляхів розв'язання цієї проблеми є введення гетеруючих центрів в об'єм робочого шару [2]. Проте до елементів, що утворюють такі центри, висуваються певні вимоги. Зокрема, вони повинні бути електрично неактивними та не погіршувати структурних властивостей шару. До таких домішок у A^3B^5 належать ізовалентні та рідкісноземельні елементи, взяті у певних оптимальних концентраціях [4].

На рис.2 наведені спектри фотолюмінесценції при 4,2 К шарів nGaAs:Te:Yb завтовшки 3 мкм. Шари входять до складу гетероструктур s.i.GaAs-s.i.Al_{0,6}Ga_{0,4}As-nGaAs:Te:Yb, отриманих із галієвих розплавів, легованих різними концентраціями Yb. Спектри вимірювали після опромінення зразків γ -квантами ⁶⁰Co дозою 1·10⁶ рад. Криві 2,3,4 відповідають різним концентраціям Yb у розчині–розплаві галію. Як для спектра фотолюмінесценції, отриманого на цих зразках, так і для спектрів, виміряних на нелегованих Yb зразках, характерними є дві смуги з енергіями в максимумі 1,512 еВ, та 1,488 Ев. При збільшенні концентрації Yb у розплаві інтенсивність смуги з енергіями в максимумі 1,488 еВ зменшується до фонового рівня. Цей пік, як зазначалося вище, ідентифікується із акцепторним центром Si_{As}. Його зникнення автори [4-5] пояснюють ефектом "очистки", котрий зумовлений присутністю Yb у розчині-розплаві галію.

Найчутливішою до структурних властивостей шару є крайова смуга з енергією в максимумі 1,512 еВ. При збільшенні концентрації Yb у розплаві інтенсивність смуги різко зростає, а її напівширина зменшується, що видно з порівняння кривих 2 та 3 із кривою 1 на рис. 2. Слід зазначити, що напівширина крайової смуги, отриманої від епітаксійного шару, легованого оптимальною концентрацією Yb ($1\cdot10^{-3}$ ат%) (крива 3 рис.2), є на 50-60 % менша від напівширині крайової смуги шару nGaAs:Te, не легованого Yb (крива 3 рис.1). Все це свідчить про значне покращання структурної досконалості опромінених γ -квантами епітаксійних nGaAs:Te:Yb, легованих оптимальними концентраціями Yb. Проте описана вище пропорційна залежність між інтенсивністю смуги та кількістю Yb у розплаві порушується при концентраціях Yb, які більші або дорівнюють 6·10⁻³ ат% (крива 4 рис.2). Напівширина смуги незначно зростає. Можливою причиною цього є введення в епітаксійний шар додаткових структурних дефектів, зумовлених збільшенням концентрації Yb у розплаві. Стабілізація структурної досконалості та незначне її погіршення при концентраціях Yb у розплаві. Стабілізація структурної досконалості та незначне її погіршення при концентраціях Yb у розплаві (6·10⁻³ ат%), добре узгоджується із результатами роботи [6], згідно з якими існує критична концентрація Yb у розчині-розплаві, що дорівнює 4,8·10⁻³ ат%. Нижче цієї



Рис. 3. Фотолюмінесцентні спектри шарів nGaAs:Te:Yb, виміряні при (4,2 K) на різних глибинах від гетерограниці s.i.Al_{0,6}Ga_{0,4}As-nGaAs:Te:Yb (1·10⁻³ at.%), після опромінення γ-квантами ⁶⁰Co дозою 1·10⁶ рад: 1– 3,00 мкм (на поверхні шару nGaAs:Te:Yb); 2– 1,50 мкм; 3–0,35 мкм

концентрації атоми Yb входять у тверду фазу у вигляді окремих атомів, а вище неї – у вигляді мікровключень. До того ж розмір мікровключеь зростає із збільшенням концентрації Yb у рідкій фазі. Як видно із рис.2, стабілізація та зменшення напівширини крайової смуги у спектрах фотолюмінесценції, отриманих від зразків nGaAs:Te:Yb, починається при концентраціях Yb у розплаві ~ $6 \cdot 10^{-3}$ ат%, що значною мірою збігається із критичним значенням, наведеним у роботі [6]. Отже, можна припустити, що основним типом дефектів, котрі спричиняють деяке погіршення структурної досконалості шарів nGaAs:Te:Yb, отриманих із розплавів галію з концентрацією Yb, більшою від критичної, є мікровключення атомів Yb. Для оцінки ефективності гетерування первинних радіаційних дефектів та фонових домішок по товщині шарів nGaAs:Te:Yb, легованих оптимальною концентрацією Yb $(6 \cdot 10^{-3} \text{ at\%})$, досліджено спектри фотолюмінесценції (4,2) гетероструктури s.i.GaAs-s.i.Al_{0.6}Ga_{0.4}As-nGaAs:Te:Yb, опроміненої үквантами ⁶⁰Со дозою 1·10⁶ рад. Результати досліджень наведені на рис.3.

Крайова смуга з енергією в максимумі 1,512 еВ (крива 1) отримана від вихідної поверхні шару nGaAs:Te:Yb, крива 2 та 3 від поверхні, отриманої після травлення шару на глибину 1,5 мкм та 2,65 мкм. Як видно із рис. 3, інтенсивність та напівширина спектральних смуг, отриманих від вихідної поверхні зразка (крива 1), та стравленого на 1,5 мкм (крива 2), майже не відрізняються. Незначне зростання інтенсивності крайової смуги від поверхні, що знаходиться на відстані 0.35 мкм від гетерограниці (крива 3), зумовлене гетеруючою дією останньої. Напівширина усіх смуг є малою

і майже однакова, що свідчить про високу структурну досконалість шару по всій його товщині на відміну від шарів nGaAs:Te, не легованих Yb (рис. 1).

Порівнюючи спектри фотолюмінесценції, отримані від шарів nGaAs, легованих та нелегованих Yb, можна констатувати, що ефективність радіаційно-стимульованого впо-

рядкування по товщині шарів, легованих оптимальними концентраціями Yb, є значно вищою, ніж нелегованих. Найімовірніший механізм цього явища полягає в тому, що атоми Yb рівномірно входять у епітаксійний шар по його товщині у вигляді окремих атомів, якщо концентрація Yb у розплаві є менша від критичної (4,8·10⁻³ ат%). Оскільки атоми Yb та Ga i As відрізняються своїми ковалентними радіусами, то в околі атома Yb виникає деформована ділянка, поле механічних напруг котрої захоплює фонові домішки та точкові радіаційні дефекти, що знаходяться поблизу неї. Для ефективної гетеруючої дії поля механічних напруг таких ділянок мають перекриватись. Максимальний ефект радіаційно-стимульованого гетерування спостерігається при концентраціях Yb 1·10⁻³ ат% в розчинірозплаві галію. Отже, легування електрично неактивними атомами Yb дозволяє створити епітаксійні структури, в котрих ефективність гетерування точкових радіаційних дефектів в об'ємі шару не залежатиме від того, на якій відстані від поверхні активного шару розташована напружена гетерограниця.

Висновки

Встановлено, що процеси радіаційно-стимульованого впорядкування гетеросистеми s.i.GaAs-s.i.Al_xGa_{1-x}As-nGaAs:Те під дією γ -квантів ⁶⁰Со дозою 1·10⁶ рад відбуваються набагато ефективніше у гетероструктурах, отриманих із галієвих розчинів-розплавів, легованих ітербієм. Ефективність гетерування радіаційних дефектів по всьому об'єму активних епітаксійних шарів nGaAs:Te:Yb мікронних товщин стає майже однаковою, незалежно від того, де розташована гетерограниця. Максимально цей ефект проявляється при концентрації ітербію у розплаві $\approx 6 \cdot 10^{-3}$ ат%.

Цей результат може бути використаний для підвищення радіаційної стійкості як епітаксійних структур, так і гетероструктур з напруженими гетерограницями. Проведені дослідження показали, що легування епітаксійних шарів РЗЕ, зокрема ітербієм, є важливим фактором, котрий значно розширює технологічні можливості створення радіаційно стійких $A^{III} - B^V$ матеріалів.

[1] Litovchenko V.G., Korbutiak D.V., Lashkevich E.G., Sadofiev U.G. Sov. Phys. Semiconduktor, 1985, v.19, p.1504-1506.

[2] Borkovskaya O.Y., Dmitruk N.L., Dubovinsky M.N., Korbutiak D.V. Sov. Phys. Semiconduktor, 1986, v.20, p.200-202.

[3] Paresi L., Gurri M. J. Appl. Phys., 1997, v.75, p.4779-4842.

[4] Мастеров В.Ф., Захаренков Л.Ф. ФТП, 1990, т.24, с.66-84.

[5] Ennen H., Wagner J., Muller H.D. J. Appl. Phys., 1987, v.61, p.4877-4879.

[6] Семенова Г.Н., Крыштаб Т.Г., Кладько В.П., Круковский С.И., Свительский А.В. Неорганические материалы 1996, т.32, с.916-918.