*7. Pamukchieva V., Savova E., Baeva M. // Phys. Chem. Glasses. – 1998. – **39**. – P. 328–331.*

*8. Kamitsos E.I., Kapoutsis J.A., Culeac I.P., Iovu M.S. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**. – P. 11061–11067.*

*9. Balitska V.O., Shpotyuk O.I. // J.Non-Cryst. Solids. – 1998. – **227–230**. – P. 723–727.*

*10. Bychkov E., Wortmann G. // J. Non-Cryst. Solids. – 1993. – **159**. – P. 162–166.*

*11. El Idrissi Raghni M.A., Lippens P.E., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C. // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – **192–193**. – P. 191–194.*

*12. Durand J.M., Lippens P.E., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C. // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – **192–193**. – P. 364–368.*

*13. Tichý L., Třiska A, Frumar M., Tichá H., Klikorka J. // J. Non-Cryst. Solids. – 1982. – **50**. – P. 371–378.*

УДК 621.315.592

С.І. Круковський*, Д.М. Заячук, І.О. Мрихін
*Науково-виробниче підприємство “Карат”,
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОГО ЛЕГУВАННЯ Sn, Yb та Al НА ВЛАСТИВОСТІ ТОВСТИХ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ GaAs, ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ РФЕ

© Круковський С.І., Заячук Д.М., Мрихін І.О., 2002

S.I. Krukovsky, D.M. Zayachuk, I.O. Mrykhin

INFLUENCE OF COMPLEX DOPING WITH Sn, Yb AND Al ON THE PROPERTIES OF THICK GaAs EPITAXIAL LAYERS GROWN BY LPE METHOD

© Krukovsky S.I., Zayachuk D.M., Mrykhin I.O., 2002

Досліджено вплив комплексного легування домішками олова, ітербію та алюмінію розчинів-розплавів галію на електрофізичні параметри шарів GaAs, вирощуваних методом РФЕ в інтервалі температур 800–600 ºС. Показано, що зазначене легування дозволяє в широких межах – від $1{,}5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ до $1\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ – керувати концентрацією вільних електронів та підвищувати їх рухливості до рівня, близького до теоретичного значення для некомпенсованих матеріалів. Аналізуються можливі механізми впливу багатокомпонентного легування на електрофізичні параметри епітаксійних шарів GaAs.

The influence of complex doping with tin, ytterbium and aluminum of gallium solutions – melts on the electrophysical parameters of GaAs epitaxial layers grown by LPE method in an interval of temperatures 800–600 ºC is investigated. It is shown that

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

mentioned doping lets to control of free carrier concentration in wide range from $1{,}5\cdot10^{18}$ up to $1\cdot10^{16}$ cm^{-3} as well as to raise their mobility to the level corresponded to theoretical value for the uncompensated material. The possible mechanisms of multi-component doping influence on electrophysical parameters of GaAs layers are analyzed.

Вступ. При кристалізації товстих (завтовшки ~150 мкм) епітаксійних шарів GaAs з розчинів-розплавів в умовах зміни температурного режиму кристалізації у широкому (950–700 ºС) інтервалі температур формуються високовольтні p–i–n-структури [1]. Одним із чинників, що визначає пробивну напругу у цих структурах, є концентрація неконтрольованих (фонових) домішок. Товсті (близько 50–100 мкм) шари n-GaAs входять також до складу епітаксійних структур для фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. Технологія виготовлення такого типу структур передбачає нарощування тонкого широкозонного вікна AlGaAs, легованого Zn, з одночасним утворенням дифузією Zn p–n-переходу у високоякісному епітаксійному n-GaAs [2]. Останнє накладає певні вимоги щодо структурних і електрофізичних характеристик епітаксійного шару n-GaAs. Зокрема концентрація вільних електронів у ньому повинна знаходитися в межах $5\cdot10^{16}$ – $3\cdot10^{17}$ $см^{-3}$, а дифузійна довжина неосновних носіїв бути не меншою за 5–7 мкм. Основним фактором, який визначає дифузійну довжину, є структурна досконалість матеріалу та концентрація неконтрольованих домішок. Як правило, структурна досконалість епітаксійних шарів при їх кристалізації у діапазоні температур 850–600 ºС, є достатньо високою. В той же час вміст фонових домішок у них контролювати значно важче [3]. Одним із можливих напрямків розв'язання цієї задачі є одночасне легування розчинів-розплавів галію домішками ізовалентних та рідкісноземельних елементів.

Метою даної роботи є дослідження впливу на електрофізичні властивості товстих шарів GaAs, отриманих методом РФЕ, домішок алюмінію, ітербію та олова.

Методика експерименту. Нарощування епітаксійних шарів GaAs здійснювалось методом РФЕ на установці з горизонтальним реактором у касеті поршневого типу із ростовим зазором 1 мм. Кристалізація шарів GaAs здійснювалась із розчинів-розплавів галію, легованих оловом, ітербієм та алюмінієм на напівізолюючих підкладках GaAs, орієнтованих у площині (100), з розорієнтацією 10' у бік площини (110). Для формування шихти використовувався галій марки Гл99,9997 із вмістом олова $4{,}8\cdot\ 10^{-3}$ ат. %, алюміній 99,9999 та ітербій 99,9.

Розчини-розплави попередньо не відпалювались. Температура і час гомогенізації розплавів становили відповідно 850 ºС і 1,5 год. Нарощування шарів проводилось у температурному інтервалі 800–600 ºС, швидкість кристалізації становила 1,2 К/хв. Після досягнення температури 600 ºС реактор із касетою виводився із термоблока установки. Типова товщина нарощуваних шарів становила 60–80 мкм.

Експериментальні результати та їх обговорення. Для дослідження впливу комплексного легування галієвих розчинів-розплавів домішками Sn, Yb та Al на електрофізичні властивості товстих шарів GaAs були проведені дві серії експериментів. В обох серіях температурний інтервал нарощування був однаковий і становив 200 ºС.

У першій серії розчини-розплави галію легувались оловом та ітербієм. Концентрація олова в усіх експериментах була фіксованою і становила 0,0048 ат. %, а концентрація ітер-

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

бію змінювалася в межах від 0,0025 до 0,038 ат. %. У другій серії експериментів розплав галію легувався одночасно фіксованими концентраціями Sn і Al (відповідно 0,0048 та 0,038 ат. %), а концентрація Yb змінювалась від 0,0025 ат. % до 0,01 ат. %.

Технологічні експерименти показали таке. Концентрація Yb у розчині-розплаві галію є критичним фактором, який визначає морфологію вирощуваних епітаксійних плівок GaAs. Величина критичної концентрації Yb залежить як від кристалографічної орієнтації підкладки і рівня її легування, так від природи і кількості легуючих домішок. Зокрема, при вирощуванні шарів GaAs із розплавів, легованих тільки Sn і Yb, незначне погіршення морфології плівки починається при концентрації Yb, близько 0,030 ат. %. Якщо ж додатково у розплав галію добавити ще і алюміній, то значення критичної концентрації Yb починає зменшуватися. При концентрації Al, наприклад, 0,038 ат. % значне погіршення морфології плівок починалося вже при концентрації Yb, втричі нижчій за наведене вище значення – 0,01 ат. %. Воно проявлялося в утворенні ямок на їх поверхні. Глибина ямок становила від 1/3 до 2/3 товщини епітаксійного шару. Вплив домішок рідкісноземельних елементів на морфологію поверхні плівок арсеніду галію, що спостерігався нами, добре узгоджується з відомими літературними даними по вирощуванню GaAs методом РФЕ [4].

Легуючі домішки, природно, впливають не тільки на морфологію епітаксійних шарів GaAs, але й на їх електрофізичні параметри. Особливості цього впливу на концентрацію і рухливість вільних носіїв заряду відображають дані, наведені на рис. 1 і 2, відповідно. Як видно із рис. 1, введення як ітербію, так алюмінію в розчин-розплав галію, що містить донорну домішку олова, приводить до зменшення концентрації вільних електронів у вирощуваних епітаксійних шарах GaAs, хоча ефективність впливу домішок Yb і Al на величину концентрації вільних електронів різна. Як показують дані кривих 1 і 2 (рис. 1), при малих дозах легування ітербієм ($N_{Yb} \leq 0{,}007$ ат. %) концентрація електронів зменшується порівняно швидко із зростанням концентрації Yb, потім швидкість зміни n суттєво знижується. Загалом, легуючи додатково до олова розчин-розплав галію ітербієм, удалося понизити концентрацію вільних електронів у вирощуваних шарах у 2,7 рази відносно вихідної величини. Максимальне зниження концентрації вільних носіїв спостерігалося при вмісті ітербію в розплаві близько 0,028 ат. %. Значно ефективнішим виявився вплив на концентрацію носіїв заряду в шарах GaAs домішки алюмінію (рис. 1 і 2, криві 2, 3). Її добавка у розплав галію у кількості 0,038 ат. % при фіксованих концентраціях олова та ітербію зменшувала концентрацію електронів приблизно на два порядки.

Розглядаючи характер зміни концентрації вільних електронів під впливом ізовалентної домішки алюмінію і рідкісноземельної домішки ітербію, зазначимо, що він виявився суттєво залежним від наявності у розплаві донорної домішки олова. За відсутності такої домішки легування ітербієм приводить до інверсії типу провідності шарів GaAs з електронного на дірковий при досягненні ітербієм концентрації 0,038–0,04 ат. % [5].

З характером зміни концентрації узгоджується і поведінка рухливості вільних електронів. Збільшення концентрації легуючої домішки ітербію, яке приводить до зменшення концентрації вільних електронів, приводить і до відповідного підвищення їх рухливості (рис. 2). Як видно, ефект зростання більш яскраво виражений при низьких температурах. Суттєве зростання рухливості спостерігається у тому діапазоні концентрацій домішки, де відбувається різка зміна концентрації вільних носіїв заряду. Стабілізація останньої практично приводить і до стабілізації рухливості, хоча при високих концентраціях ітербію появля-

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

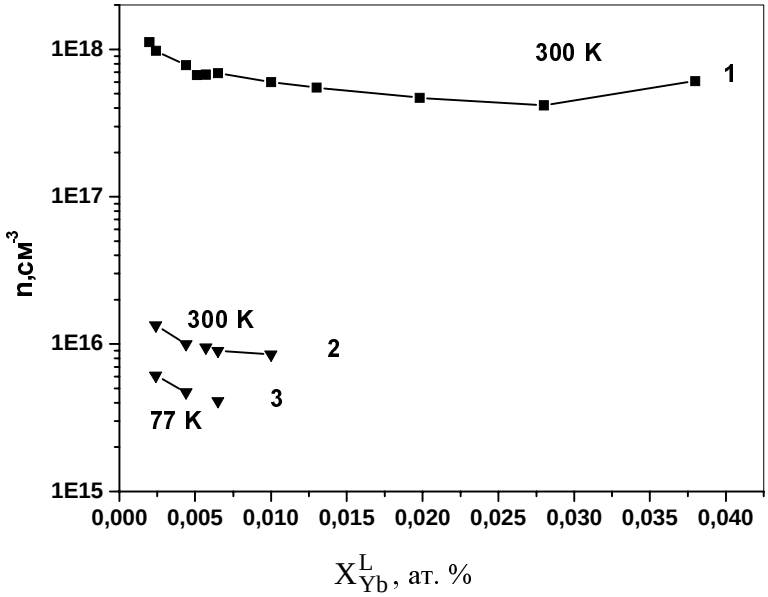

Рис. 1. Залежність концентрації електронів,
в епітаксійних шарах n-GaAs від вмісту домішки Yb у розплаві галію
з фіксованим вмістом домішок олова та ітербію:
1 – 0,0048 ат. % Sn; 2,3 – 0,0048 ат. % Sn+0,038 ат. % Al

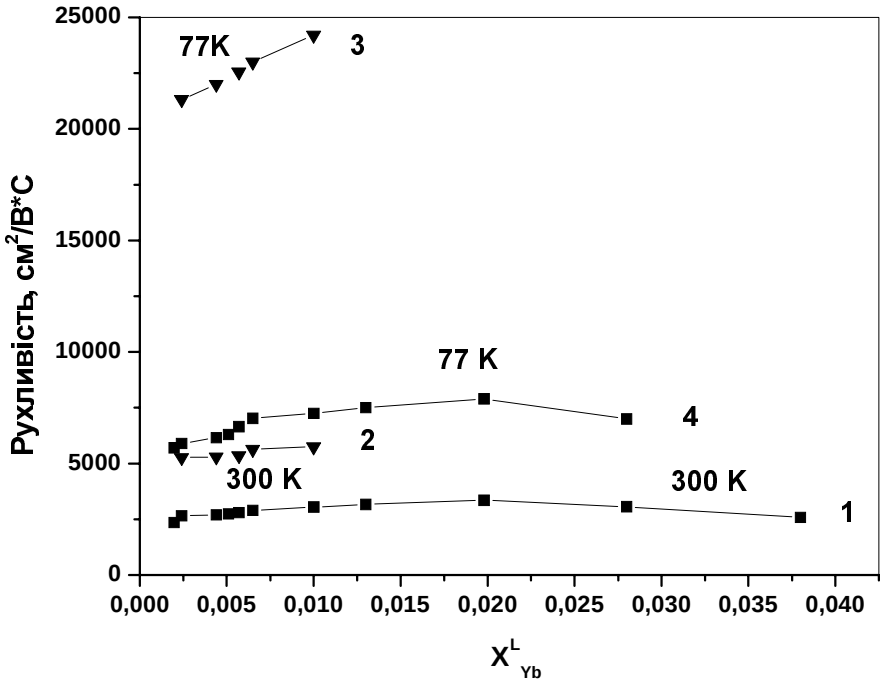

Рис. 2. Залежність рухливості електронів
в епітаксійних шарах n-GaAs від вмісту домішки Yb у розплаві галію
з фіксованим вмістом домішок олова та ітербію:
1,4 – 0,0048 ат. % Sn; 2,3 – 0,0048 ат. % Sn + 0,038 ат. % Al

ється тенденція до зменшення рухливості. Очевидно, це пов'язано зі змінами структурної досконалості плівок, про які говорилося вище. Для шарів GaAs, вирощених з розплавів,

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

легованих оловом та ітербієм, максимальні значення рухливості електронів, досягнуті в даних технологічних експериментах, становили $3{,}3\cdot10^3$ і $7{,}5\cdot10^3$ $см^2/Вс$ при 300 і 77 К, відповідно. Значно вищі рухливості електронів досягнуті в епітаксійних шарах GaAs, вирощених з розплавів, додатково легованих алюмінієм (криві 2, 3, рис. 2). Очевидно, що це зумовлено нижчою концентрацією електронів у цих шарах. Крім того, порівняння рухливості електронів при 300 і 77 К показало, що вона відрізняється майже у 5 разів. Таке суттєве зростання рухливості при охолодженні зразків від 300 до 77 К свідчить про відсутність компенсації домішкових центрів в епітаксійних шарах GaAs, і ефективну гетеруючу дію Yb та Al у розплаві щодо неконтрольованих фонових домішок. Цікавим є те, що в шарах GaAs із концентрацією електронів $1{,}1\cdot10^{16}$ $см^{-3}$ – $9\cdot10^{15}$ $см^{-3}$ величина рухливості є близькою до її теоретичного значення, що становить $6\cdot10^3$ $см^2/В\cdot$ с при 300 К [6]. Це є свідченням того, що розроблена технологія дає змогу знижувати концентрацію носіїв заряду в шарах GaAs за рахунок їх очистки, а не за рахунок компенсації.

Найбільш ймовірним механізмом описаної поведінки електрофізичних параметрів епітаксійних шарів GaAs, отриманих із галієвих розплавів, легованих одночасно Sn, Yb та Al, може бути наступний. Основними фоновими домішками у GaAs є як відомо [7] кисень та кремній. При епітаксії GaAs із галієвих розплавів при температурі ~ 870 ºС існує точка інверсії типу провідності, котра зумовлена тим, що при температурах нижче ніж 870 ºС кремній входить переважно у підґратку галію і поводиться як донор [7]. Як донор поводить себе в GaAs і кисень. Введення у галієвий розплав ітербію приводить до взаємодії останнього із киснем та кремнієм з утворенням малорухливих комплексів у розчині-розплаві. Завдяки цьому зменшується кількість цих елементів, що попадають в епітаксійний шар, відбувається його “очистка”. При певних концентраціях Yb у розплаві галію швидкість реакції взаємодії ітербію із фоновим кремнієм та киснем виходить на насичення. Із оловом ітербій утворює три хімічні сполуки YbSn, Yb_5Sn_4, Yb_5Sn_3 при температурах 1035, 1160, 1235 ºС, відповідно [8]. Температура гомогенізації розплавів перед нарощуванням епітаксійних шарів не перевищувала 850 ºС. Тому олово безперешкодно потрапляло в епітаксійний шар у кількостях, що визначаються його коефіцієнтом сегрегації в галієвому розчині-розплаві. Отже, стабілізація концентрації і рухливості зумовлена, з одного боку, насиченням механізму “очистки”, а з іншого боку, наявністю спеціально введеної у розплав донорної домішки Sn, котра і забезпечує концентрацію електронів у шарах на рівні $(4–6)\cdot\ 10^{17}$ $см^{-3}$. Одночасне легування розчину-розплаву галію Sn, Yb та Al дещо змінює характер перерозподілу фонових домішок. При введенні Al у розплав останній, маючи ковалентний радіус 1,24 Å, дуже близький до ковалентного радіуса Ga 1,25 Å [9], займає місця вакансій галію. Завдяки цьому при кристалізації шару GaAs кількість кремнію, котрий займає вакансії галію, значно зменшується. На нашу думку, одночасна дія цих двох механізмів, тобто зв’язування кремнію і кисню у розплаві галію та зменшення ймовірності входження кремнію у підґратку галію, спричиняють “аномальний ефект очистки” епітаксійних шарів GaAs, одночасно легованих Yb та Al .

Висновки. Проведені дослідження показали, що одночасне легування галієвих розплавів Sn, Yb та Al під час вирощування епітаксійних плівок GaAs в інтервалі температур 600–800 ºС методом РФЕ дозволяє отримувати матеріали з електрофізичними параметрами, близькими до розрахункових теоретичних значень. Ефективну “очистку” шарів від фонових

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

домішок можна пояснити одночасною гетеруючою дією ітербію по відношенню до кисню у розчині-розплаві, а також зменшенням концентрації кремнію у плівках завдяки входженню алюмінію у підґратку галію.

1. Корольков В.И., Рахимов Н.Р. Диоды, транзисторы и тиристоры на основе гетероструктур. – Ташкент, 1986.

*2. Андреев В.М., Ларионов В.Р., Румянцев В.Д., Федорова О.М., Шамухамедов Ш.Ш. // Письма в ЖТФ. – 1983. – **9.** – С. 1251–1254.*

3. Уфимцев В.Б., Акчурин Р.Х. Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии. – М., 1983.

*4. Беспалов В.А., Елкин А.Г., Журкин Б.Г., Квит Ф.И., Октябрьский С.Р., Пережогин Г.А. // Краткие сообщения по физике. – 1987. – **9**. – С. 32–34.*

5. Заячук Д.М., Круковський С.І. // Вісн. НУ "Львівська політехніка". – 2001. – № 430. – С. 73–76.

6. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 1. – М., 1984.

7. Шишияну Ф.С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах. – Кишинев, 1978.

8. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов: Справочник. – Челябинск, 1989.

9. Стрельченко С.С., Лебедев В.В. Соединения A^3B^5: Справочник. – М., 1984.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua