

УДК 621.315.592

Д.М. Заячук, В.І. Кемпник, С.І. Круковський,
Є.О. Полигач, **В.М. Рибак**, О.В. Рибак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

**ДОМШКИ РЗЕ У НАПІВПРОВІДНИКАХ $A^{IV}B^{VI}$ І $A^{III}B^V$:
ПОВЕДІНКА ТА ВПЛИВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
(ОГЛЯД)**

© Заячук Д.М., Кемпник В.І., Круковський С.І., Полигач Є.О., **Рибак В.М.**,
Рибак О.В., 2002

D.M. Zayachuk, V.I. Kempnyk, S.I. Krukovsky,
Ye.O. Polyhach, **V.M. Rybak**, O.V. Rybak

**RARE EARTH IMPURITIES IN THE IV-VI AND III-V:
SEMICONDUCTORS: BEHAVIOUR AND INFLUENCE ON
THE PHYSICAL PROPERTIES
(REVIEW)**

© Zayachuk D.M., Kempnyk V.I., Krukovsky S.I., Polyhach Ye.O., **Rybak V.M.**,
Rybak O. V., 2002

Подано огляд і узагальнення результатів експериментальних та технологічних досліджень поведінки і впливу домішок рідкісноземельних елементів (РЗЕ) на фізичні властивості бінарних напівпровідників PbTe, PbSe, GaAs та твердих розчинів на їх основі, одержаних авторами у співпраці зі своїми колегами-науковцями.

Comprehansive review and generalization of the experimental and technological investigatins of the behaviour and influence of the rare-earth elements (REE) impurities on the physical properties of the binary PbTe, PbSe GaAs semiconductors and solid solutions based on them, obtained by authors in colaboration with their colleagues-scientists, are given.

Вступ

Систематичні дослідження напівпровідників, легованих РЗЕ, розпочалися у 80-ті роки минулого століття. Достатньо обширний перелік оригінальних робіт, які започаткували такі дослідження, з аналізом наукових і практичних причин, що зумовили появу інтересу до них, перших успіхів і невдач, підходів до вирішення проблем, що виникали, зацікавлений читач зможе знайти у ранніх оглядах В.Ф. Мастерова і А.Ф. Захарченко [1] та В.Ф. Мастерова [2]. Короткий, але дуже зконцентрований огляд здобутків за більш тривалий проміжок досліджень можна знайти в [3]. Ми акцентуємо на цих оглядах увагу, оскільки не маємо

наміру зупинятися тут на загальному аналізі стану проблеми, пошуках шляхів її вирішення, досягнутих на теперішній час результатів. Даний огляд має інше спрямування. Він появився з нагоди 40-літнього ювілею кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету “Львівська політехніка” і його мета – підсумувати результати, одержані в зазначеній області авторським колективом дослідників, наукова і педагогічна діяльність яких була свого часу або тепер пов’язана з кафедрою-ювіляром. Звичайно, резюмовані тут роботи виконані набагато більшою кількістю науковців, з якими автори огляду мали честь і задоволення співпрацювати, і за цю співпрацю ми щиро вдячні своїм колегам.

Область наукових інтересів авторів охоплює дві великі групи напівпровідників – $A^{IV}B^{VI}$ і $A^{III}B^V$, – та три групи кристалічних об’єктів – монокристали, вирощені з розплаву та парової фази, мікрочастинки, вирощені методом хімічних газотранспортних реакцій у закритих системах, а також тонкі епітаксійні шари та багатошарові структури, вирощені методом низькотемпературної рідиннофазної епітаксії (НТ РФЕ). Саме поведінці домішок РЗЕ у таких матеріалах і кристалічних об’єктах та їхньому впливові на фізичні властивості останніх і присвячено цей огляд.

Халькогеніди свинцю і олова

Результати для цієї групи матеріалів були одержані на монокристалах, вирощених методом Бріджмена та парової фази і підданих легуванню домішкою Gd під час росту [4–28].

Як представник РЗЕ, Gd спричиняє парамагнетизм легованих кристалів (рис. 1) [4, 5, 11–16, 19, 20].

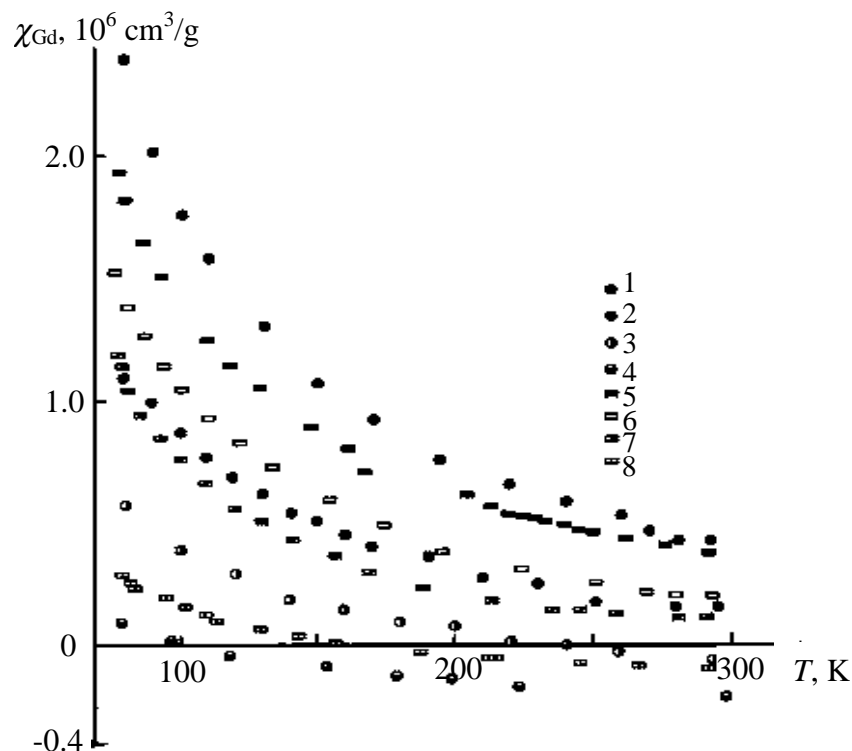


Рис. 1. Температурна залежність магнітної сприйнятливості монокристалів $PbSe<Gd>$ (1–4) та $PbTe<Gd>$ (5–8) [13] (номери зразків ті ж, що у табл. 1)

Магнітна сприйнятливість домішки Gd χ_{Gd} у досліджуваних матеріалах добре

описується законом Кюрі

$$\chi_{Gd} = \frac{N_{Gd} \mu_B^2 p_{ef}^2 (Gd)}{3kT}, \quad (1)$$

де N_{Gd} – концентрація іонів Gd, p_{ef} – їх ефективний магнітний момент, μ_B – магнетон Бора, хоча для кристалів $PbTe\langle Gd \rangle$ при високих температурах спостерігається відхилення від цього закону (рис. 2).

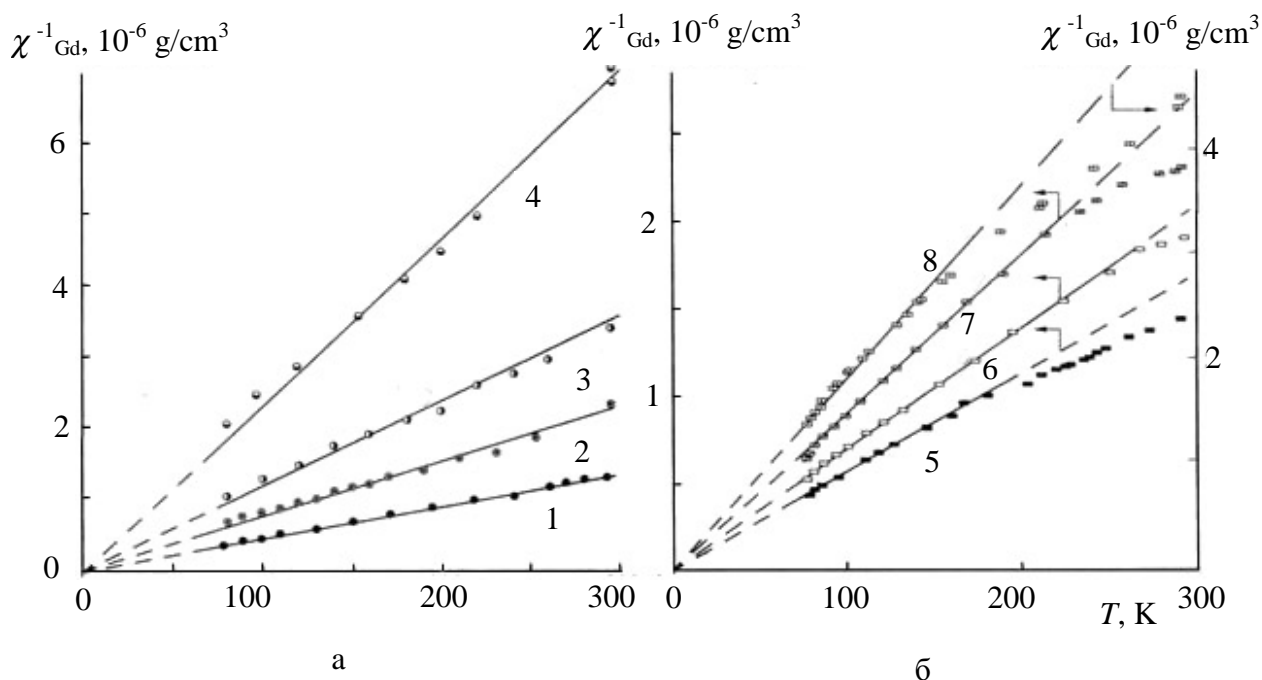


Рис. 2. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості Gd у кристалах $PbSe\langle Gd \rangle$ (а) та $PbTe\langle Gd \rangle$ (б) [13] (номери зразків ті ж, що у табл. 1)

Відмінності χ_{Gd} як домішки у зазначених кристалічних матрицях спричинені залежністю ефективного магнітного моменту домішки від її кристалічного оточення, який у сусідстві іонів Se виявляється значно більшим, ніж при оточенні Gd іонами Te. Усереднені значення $p_{ef}^2 (Gd)$ в $PbSe\langle Gd \rangle$ становлять $63,2 \pm 0,3$, в $PbTe\langle Gd \rangle$ – 37 ± 3 (табл. 1). У першому випадку це відповідає зарядовому стану домішки Gd^{3+} , у другому – зарядовому стану Gd^{2+} .

При фіксованій концентрації домішки і температурі χ_{Gd} в $PbTe\langle Gd \rangle$ значно нижче за відповідну величину для $PbSe\langle Gd \rangle$ і ця різниця в області низьких температур сягає 60–70 % (рис. 3).

Таблиця 1

**Характеристики зразків $PbSe\langle Gd \rangle$ і $PbTe\langle Gd \rangle$,
магнітна сприйнятливість яких зображена на рис. 1 і 2 [13]**

Кристал	№ зразка	$N_{Gd} \times 10^{-19}, \text{см}^{-3}$	$\chi_{Gd} \times 10^6, \text{см}^3/\Gamma (80 \text{ К})$	$p_{ef}^2 (Gd)$
$PbSe\langle Gd \rangle$	1	14,0	2,75	62,9
	2	7,65	1,51	63,1
	3	4,87	0,967	63,5
	4	2,65	0,526	63,4

$PbTe\langle Gd \rangle$	5	21,3	2,27	34,1
	6	15,0	1,85	39,4
	7	13,0	1,52	37,2
	8	6,3	0,74	37,3

Величина ефективного магнітного моменту домішки Gd в халькогенідах свинцю і олова залежить не тільки від характеру найближчого оточення (селен чи телур), але і від складу металічної підґратки, вузли якої займає Gd . У твердих розчинах $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Gd \rangle$ при зміні x від 0 до 0,15 $p_{ef}^2(Gd)$ повільно зростає від 37 ± 3 до 43 ± 1 , потім у вузькому діапазоні складів $\Delta x \approx 0,01$ стрибком збільшується до $p_{ef}^2(Gd) \approx 63$ і при $x > 0,17$ перестає залежати від x (рис. 4) [14, 15].

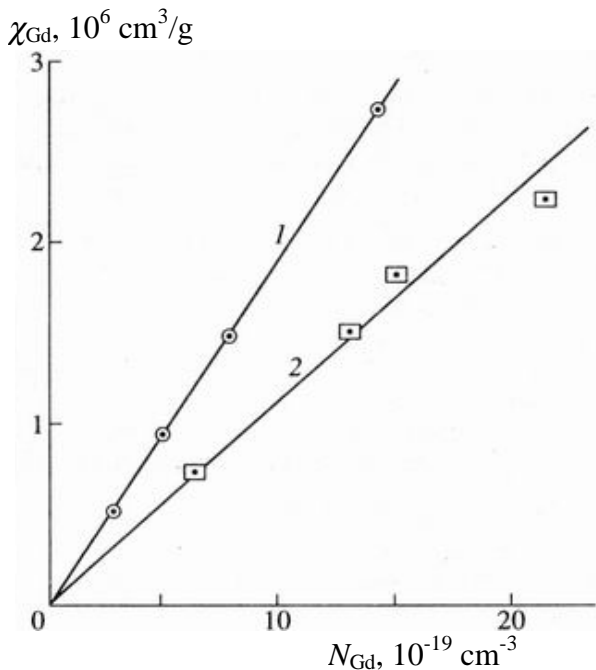


Рис. 3. Концентраційна залежність магнітної сприйнятливості Gd при 80 K у кристалах $PbSe\langle Gd \rangle$ (1) та $PbTe\langle Gd \rangle$ (2) [13]

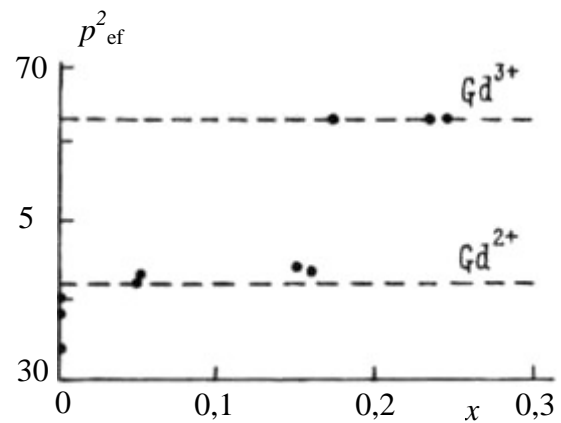


Рис. 4. Залежність квадрата ефективного магнітного моменту домішки Gd від складу кристала $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Gd \rangle$ [14]. Штрихові лінії відповідають значенням p_{ef}^2 вільних іонів Gd^{2+} у наближенні нескінченно широких мультиплетів і Gd^{3+}

В електричному відношенні Gd у досліджуваних матеріалах веде себе як донор. Легування ним призводить до зменшення концентрації дірок у кристалах $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Gd \rangle$ в усьому діапазоні складів від 0 до 1, яке при певних концентраціях домішки N_{Gd} і складу x матриці супроводжується інверсією типу провідності кристалів з діркової на електронну [4–12, 16, 17]. Важливо підкреслити, що під впливом Gd можна досягнути значно ширшого діапазону зміни концентрації вільних носіїв заряду, ніж традиційним відпалом, регулюючи степінь відхилення реального складу кристала від стехіометрії. При цьому концентраційний профіль носіїв у легованих під час росту кристалічних зливках має складний вигляд, який залежить як від концентрації домішки у вихідному розплаві, так від складу кристалічної матриці (рис. 5). Концентрація вільних електронів n у легованих кристалах не залежить від

температури (рис. 6). Між нею і реальною концентрацією легуючої домішки N_{Gd} немає жодної відповідності. Більше того, при фіксованій матриці кристала співвідношення між цими концентраціями різне на різних ділянках зливка. Електрична активність домішки Gd мінімальна на початку зливка, де відношення N_{Gd}/n максимальне і може перевищувати порядок величини. У кінцевій частині зливка, навпаки, концентрація вільних електронів може переважати концентрацію домішки (рис. 7). Чим менше олова у матриці легованого кристала, тим, за інших однакових умов, концентрація вільних електронів у легованому кристалі більша.

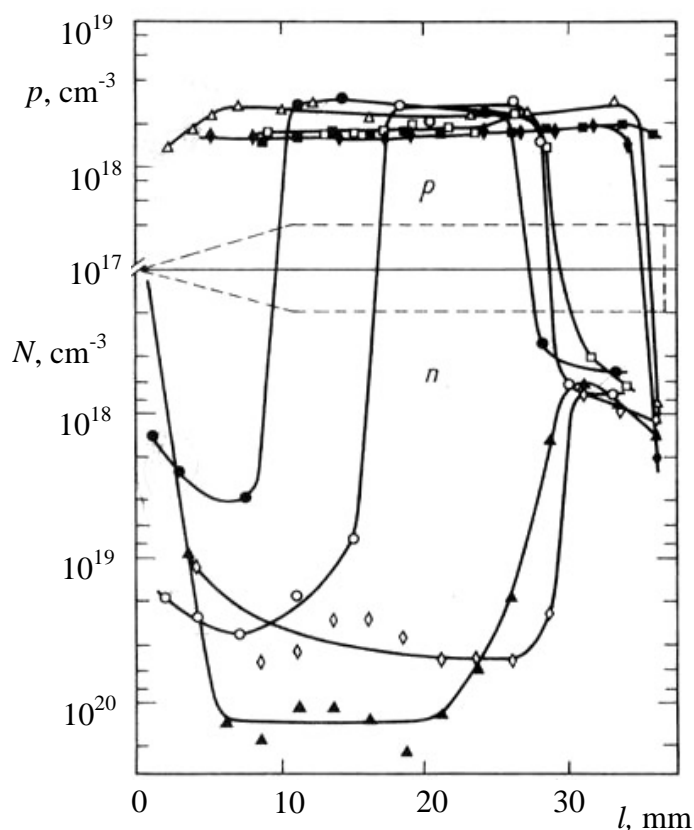


Рис. 5. Концентраційний профіль легованих зливок $PbTe\langle Gd \rangle$.

Вихідна концентрація Gd , 10^{18} cm^{-3} :

◆, □, ■ – 0; △ – 3,2; ● – 5,0; ○ – 13,4; ◇ – 52,9;
▲ – 166,0. Зливки ■ додатково леговані Te
з концентрацією $5,29 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Штриховою лінією
схематично показана форма зливка [5]

R , (cm^3/C)

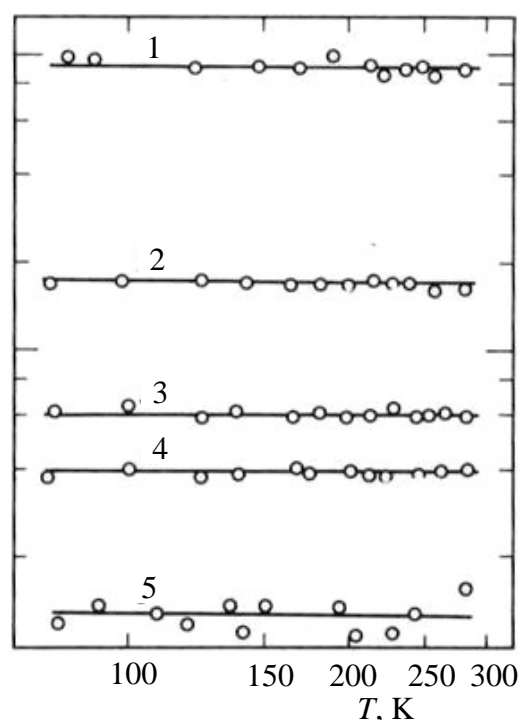


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта Холла у зразках $n\text{-PbTe}$, виготовлених із зливок, вироцених з шихти з Gd . Зразки виготовлені з кінцевої (1) і початкової (2–5) частин різних зливок [5]

З відсутності кореляцій між концентрацією легуючої домішки і концентрацією вільних електронів у легованих кристалах $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ впливає, що донорна дія Gd в даних матеріалах не є традиційною і не пов'язана з іонізацією домішки. Електронна провідність легованих кристалів зумовлюється власними дефектами кристалічної ґратки донорного типу – вакансіями Te , а роль гадолінію зводиться до зміни співвідношення рівноважних у точці кристалізації власних електрично активних точкових дефектів на

користь таких вакансій.

Уже перші результати дослідження розподілу по довжині зливків $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Gd\rangle$, вирощених з шихти з гадолінієм, концентрації вільних носіїв заряду і магнітної сприйнятливості вказували на те, що за такого способу легування Gd повністю концентрується у початковій частині зливка (рис. 8) [5]. Це підтвердив і прямий кількісний електронно-зондовий мікроаналіз (ЕЗМА) домішкових концентраційних профілів легованих зливків [9, 10, 12, 18]. Типовий розподіл легуючої домішки по довжині останніх на прикладі кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Gd\rangle$ трьох різних складів при приблизно однаковій концентрації Gd у вихідній шихті можна бачити на рис. 9.

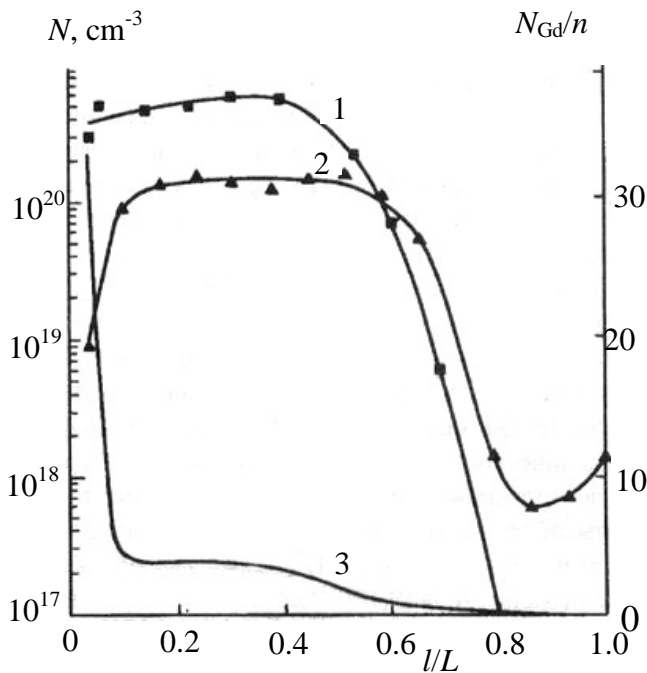


Рис. 7. Розподіл вздовж зливка (1 – віддаль від початку росту зливка, L – загальна його довжина) концентрації Gd (1), концентрації вільних електронів (2) і відношення усереднених значень n/N_{Gd} для кристала $PbTe\langle Gd\rangle$, вирощеного із шихти з вмістом Gd $N_{Gd}^L = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

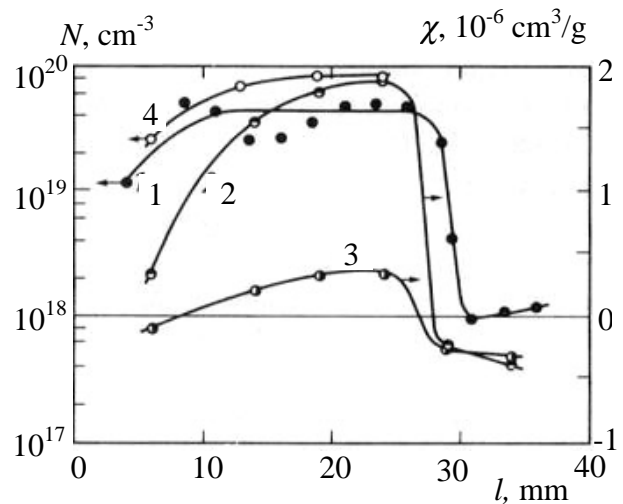


Рис. 8. Профіль концентрації вільних носіїв заряду (1), магнітної сприйнятливості при 77 (2) і 293 К (3) та розрахованої концентрації Gd (4) у зливку $PbTe\langle Gd\rangle$ з $N_{Gd}^L = 5,29 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [5]

Як видно, володіючи коефіцієнтом сегрегації K_S , більшим за одиницю (концентрація Gd на початку зливка більша за таку у вихідному розплаві), гадоліній як домішка розподіляється по довжині зливка немонотонно. Замість того, щоб зменшуватися у міру кристалізації зливка, як це повинно бути при $K_S > 1$, концентрація Gd у зливку спочатку повільно зростає, сягає максимального значення, потім різко зменшується і в кінцевій частині зливка значної протяжності Gd не фіксується ні ЕЗМА, ні магнітною сприйнятливістю.

Така незвичайна поведінка легуючої домішки була пояснена сильною залежністю коефіцієнта сегрегації від концентрації гадолінію в розплаві N_{Gd}^L [9, 10]. Розраховані за експериментальними даними значення $K_S(Gd)$ на прикладі $PbTe\langle Gd\rangle$ показані на рис. 10.

Експериментальна залежність $K_S(N_{Gd}^L)$ добре апроксимується експонентою

$$K_S = 1 + A \exp(-BN_{Gd}^L), \quad (2)$$

де A – величина порядку 8–9, а B – порядку 10^{-20} см^{-3} .

$N_{Gd}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$

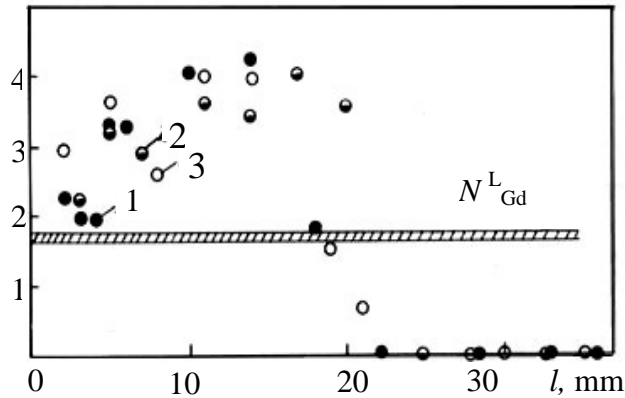


Рис. 9. Профіль домішки Gd в зливках $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Gd \rangle$ з $x = 0$ (1); 0,2 (2); 0,3 (3), вирощених з розплаву з концентрацією домішки N_{Gd}^L [9]

$\ln(K_S - 1)$

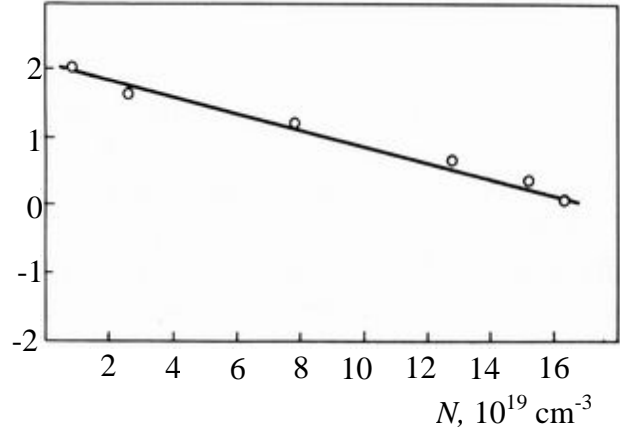


Рис. 10. Ефективний коефіцієнт сегрегації домішки Gd в $PbTe\langle Gd \rangle$ як функція його концентрації в розплаві [9]

Сильна і нетипова залежність коефіцієнта сегрегації гадолінію від його концентрації у розплаві була пояснена специфікою впливу домішки на температуру ліквідусу T_L та солідусу T_S легованої системи на основі припущення, що введення Gd спричиняє швидше по відношенню до T_S зростання T_L з ростом концентрації домішки, причому залежність $T_L(N_{Gd}^L)$ є принципово нелінійною вже при досить незначних концентраціях домішки [10].

Концентруючись у початковій частині легованого зливка, гадоліній не просто дозволяє вирощувати з розплаву з домішкою чисті бездомішкові кристали. Він, крім того, якби на дистанції значно покращує всі важливі параметри кристала у кінцевій частині зливка, де легуюча домішка фактично відсутня. У цій частині зливка у випадку твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Gd \rangle$ значно вища однорідність кристалів за складом x , до порядку величини нижча, ніж у вирощених за відсутності домішки, концентрація дірок, а відповідно і концентрація точкових дефектів (рис. 11) [9]. Тут у спектрах поглинання в області прозорості кристалів не проявляється вклад від дефектів неточкового характеру типу преципітатів, а рівень поглинання світла значно нижчий, ніж у звичайних аналогах, і практично повністю визначається вільними носіями заряду (рис. 12) [6, 7, 10], у 3–5 разів нижча густина дислокацій, вища часова стабільність електрофізичних параметрів [12]. Все це доводить, що застосування домішки Gd під час вирощування кристалів телуридів свинцю і олова з розплаву дозволяє ефективно керувати їх дефектною системою та значно підвищувати структурну досконалість кристалів.

Для з'ясування механізмів впливу домішки Gd на властивості кристалів телуридів свинцю і олова були проведені дослідження твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Gd \rangle$ ($0,07 < x < 1,0$) методом мессбауерівської спектроскопії на ядрах ^{119}Sn [22, 24]. Незалежно від складу твердого розчину і наявності легуючої домішки, спектри ядер ^{119}Sn мали вигляд одиничних нерозширених ліній (рис. 13). Всі параметри мессбауерівських спектрів – ізомерний зсув δ , ширина лінії Γ , площа під кривою поглинання S – залежать від складу твердого розчину, а

ширина спектральної лінії, крім того, ще і від типу провідності кристала. Кореляції між месбауерівськими та електрофізичними параметрами кристалів, їх складом та концентрацією домішки ілюструють дані рис. 14.

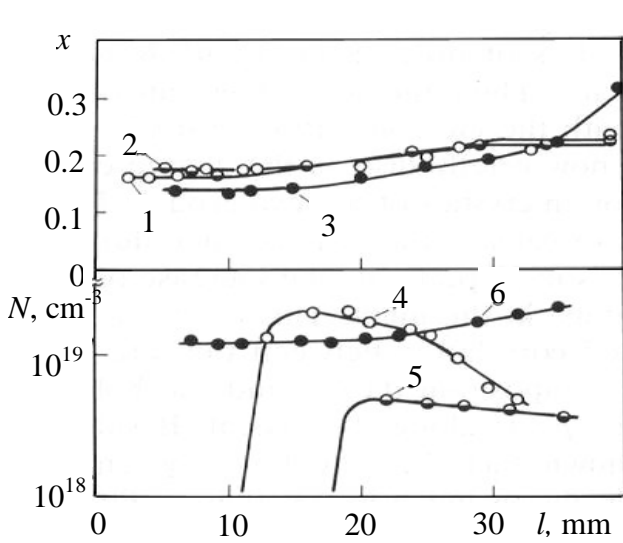


Рис. 11 Профіль складу (криві 1–3) і концентрації дірок (криві 4–6) зливків $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{Gd}\rangle$ з $N_{\text{Gd}}^L = 0$ (3 і 6); $6,2 \cdot 10^{19}$ (1 і 4); $1,69 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (2 і 5) [9]

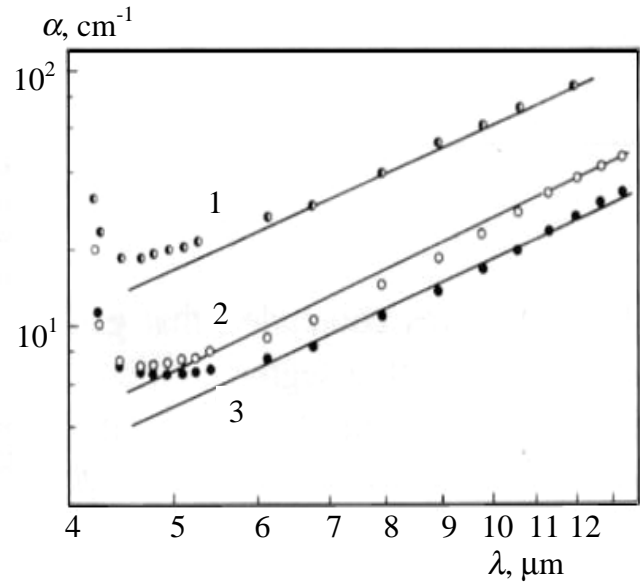


Рис. 12. Спектри поглинання вільних від Gd зразків, виготовлених з зливків $\text{PbTe}\langle\text{Gd}\rangle$, вироцених з шихти з Gd. Суцільні лінії – розрахункові криві, що відповідають розсіюванню на акустичних і оптичних фононах [10]

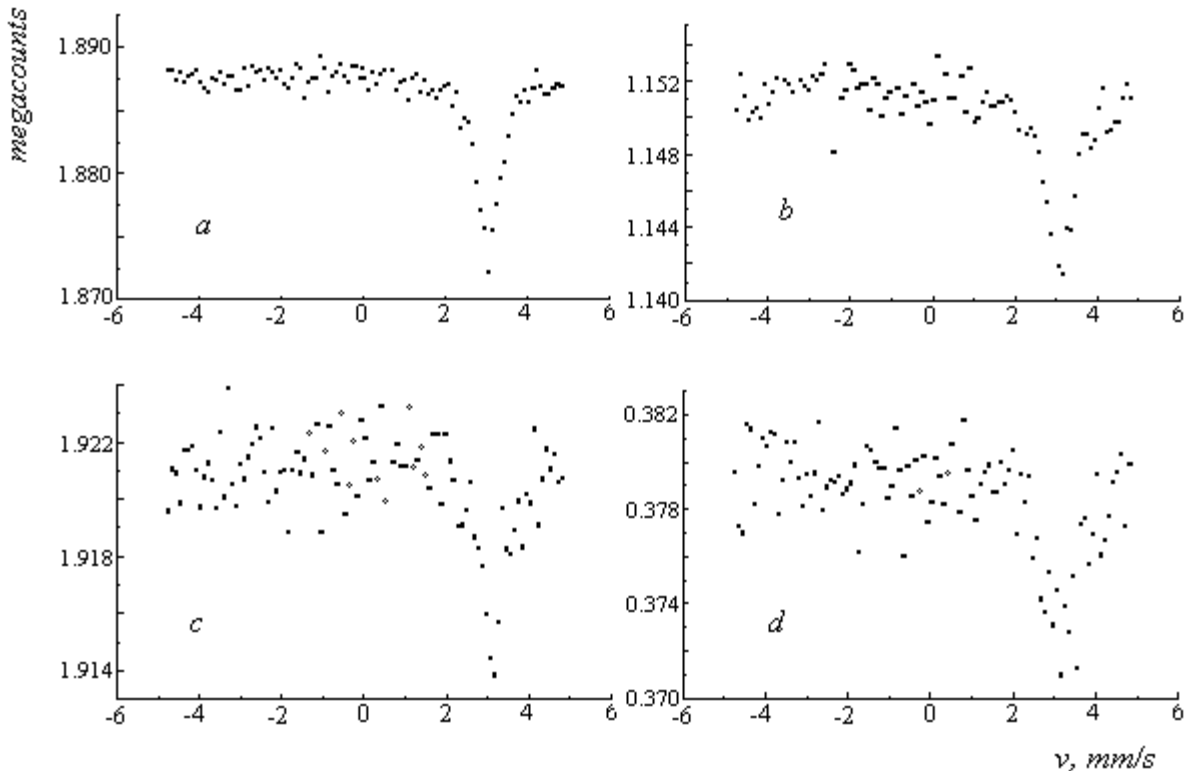


Рис. 13. Типові мессбауерівські спектри ^{119}Sn в кристалах діркової (а, с) та електронної (b, d) провідності, вироцених із легованої гадолінієм шихти $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ номінального складу $x = 0,3$ (a, b) і $0,07$ (c, d). Джерело – CaSnO_3 при кімнатній температурі

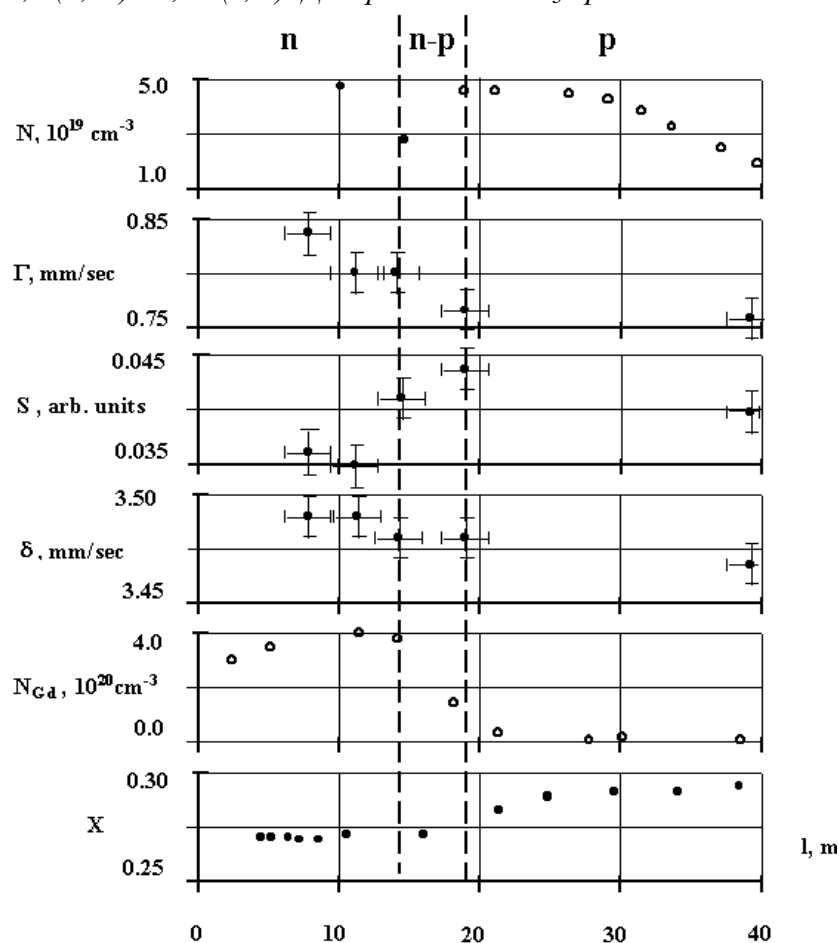


Рис. 14. Розподіл вздовж зливка $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{Gd}\rangle$, вироценого із розплаву з $x = 0,3$ і $N_{\text{Gd}}^L = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, концентрації N вільних електронів (темні точки) і дірок (світлі точки); ширини лінії Γ ; площі мессбауерівського спектра S ; ізомерного зсуву δ ; концентрації Gd N_{Gd} і складу зливка x . Штрихові вертикальні лінії показують область зміни типу провідності зливка з електронної (n) на діркову (p)

Найбільш цікавими з погляду винесеної в заголовок огляду проблеми виявилися зміни по довжині легованих зливків ширини мессбауерівської лінії Γ . Вони показали, що при переході від кінцевої частини зливка p -типу провідності до початкової n -типу резонансна лінія олова значно розширюється (рис. 14). Виявлене розширення було інтерпретовано як результат зниження симетрії локального оточення іонів олова під впливом вакансій Te , які створюють градієнт електричного поля на ядрах ^{119}Sn , а зменшення загального рівня дефектності аніонної підґратки досліджуваних кристалів під час їхнього росту з розплаву під впливом домішки Gd – як один із механізмів покращання структурної якості кристалів, яке при цьому спостерігається [22, 24].

Дуже цікавою виявилась проблема зарядових станів домішки Gd у досліджуваних матеріалах. У своїх сполуках гадоліній, як правило, виступає у тривалентному стані Gd^{3+} , віддаючи на хімічні зв'язки слабкозв'язані $5d^1$ та $6s^2$ електрони. Але, заміщаючи як домішка атоми металу в кристалічній ґратці халькогенідів свинцю і олова, він займає вузли, в яких

власні компоненти матриці знаходяться у зарядовому стані Me^{2+} . Це призводить до протиріччя між тим, що “вигідно” Gd як хімічному елементу при взаємодії із своїм оточенням, та кристалічній матриці, яку він легує.

У випадку матриці $PbTe$ зазначене протиріччя розв’язується на її користь, про що йшлося вище – в кристалах $PbTe<Gd>$ переважна більшість іонів Gd знаходяться у зарядовому стані Gd^{2+} . Проте дослідженнями електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) було встановлено, що деяка, хоча і дуже незначна частина іонів Gd в кристалах $PbTe<Gd>$ знаходиться у зарядовому стані Gd^{3+} [20]. Систематичними дослідженнями ЕПР було встановлено, що імовірність виникнення зарядового стану Gd^{3+} домішки гадолінію у телуридах свинцю і олова залежить від таких факторів, як склад кристалічної матриці, спосіб вирощування легованих кристалів та тип їхньої провідності.

Стан Gd^{3+} завжди спостерігається у легованих кристалах $Pb_{1-x}Sn_xTe<Gd>$ електронної провідності за будь-якого складу. У кристалічній матриці $PbTe$ при $N_{Gd} < 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в кристалах, вирощених методом Бріджмена, спостерігається чітка тонка структура спектрів ЕПР іонів Gd^{3+} , притаманна парамагнітному іону у S -стані ($S = 7/2$) в локальному кристалічному оточенні кубічної симетрії (рис. 15) [26]. При цьому, проте, розташування бокових ліній по відношенню до центральної завжди асиметричне ($B_{0-Nleft} < B_{0-Nright}$, рис. 15), а відношення інтенсивностей ліній не відповідає ряду 16:12:15:7, яке передбачає теорія, що свідчить про деяке спотворення кубічної симетрії реального кристалічного оточення іонів Gd^{3+} у досліджуваній матриці. У той же час концентрація домішки у зарядовому стані Gd^{3+} на 2–3 порядки нижча за повну концентрацію гадолінію в кристалі. У кристалах, легованих гадолінієм під час вирощування парофазним методом, концентрація центрів Gd^{3+} при загальному рівні легування до $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ виявляється настільки низькою, що бокові лінії тонкої структури не фіксувалися експериментально ні при кімнатній температурі, ні при температурі рідкого азоту [23]. Тонка структура ЕПР спектрів Gd^{3+} ніколи не спостерігалась для кристалів $n-Pb_{1-x-y}Sn_xGd_yTe$, збагачених телуридом олова [21, 2].

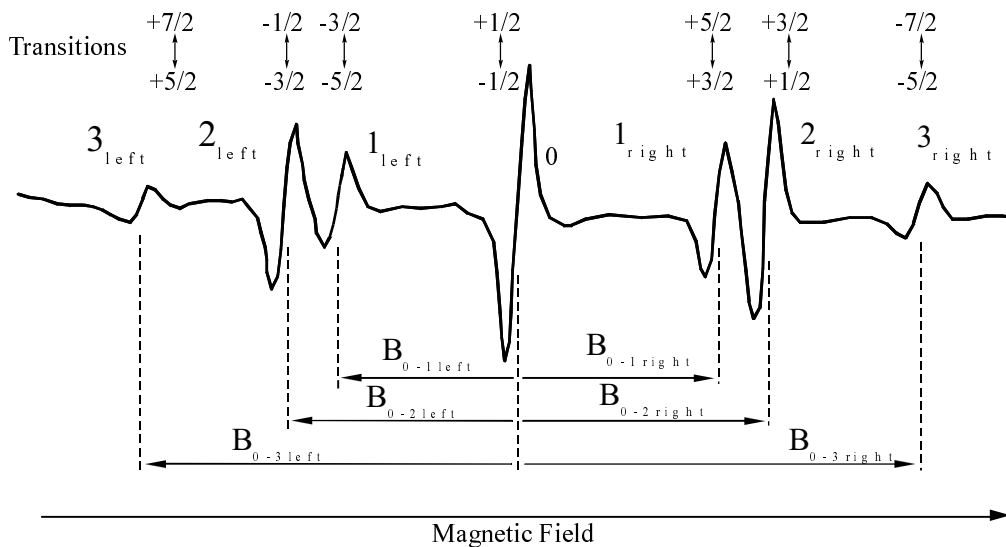


Рис. 15. Спектр ЕПР кристала $n-Pb_{1-x}Gd_xTe$ з $N_{Gd} \approx 2,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $B \parallel [001]$.

Значення магнітного поля B в Теслах ($\pm 2 \cdot 10^4 \text{ T}$) для положення ліній ЕПР, визначені за допомогою ядерного магнітного резонансу, мають такі значення для різних температур:

293 K: $3_{left} - 0,2930$; $2_{left} - 0,3181$; $1_{left} - 0,3277$; $0 - 0,3602$; $1_{right} - 0,3944$; $2_{right} - 0,4026$; $3_{right} - 0,4293$;
 77 K: $3_{left} - 0,2847$; $2_{left} - 0,3128$; $1_{left} - 0,3243$; $0 - 0,3599$; $1_{right} - 0,3988$; $2_{right} - 0,4081$; $3_{right} - 0,4388$

Зарядовий стан Gd^{3+} ніколи не спостерігався в легованих кристалах телуриду свинцю діркової провідності, вирощених методом парової фази (незважаючи на досить велику, більшу 10^{18} см^{-3} , концентрацію домішки у них) та методом Бріджмена, якщо концентрація введеного гадолінію недостатня для того, щоб викликати інверсію типу провідності в зливку, що кристалізується [20], а також у збагачених телуридом олова твердих розчинах $Pb_{1-x-y}Sn_xGd_yTe$ при будь-якій реальній концентрації домішки, при якій кристали зберігали діркову провідність безпосередньо після їх вирощування [27]. У кристалах досліджуваних матеріалів діркової провідності поява зарядового стану Gd^{3+} домішки гадолінію могла бути стимульована довготривалим низькотемпературним відпалом, а також розтиранням кристалів у порошок. Цей стан в активованих кристалах міг бути придушений зворотним переходом у ЕПР-неактивний Gd^{2+} під впливом високотемпературного відпалу у вакуумі [27].

Весь комплекс експериментальних результатів був інтерпретований на основі запропонованої в [20] моделі виникнення зарядового стану Gd^{3+} в кристалах $PbTe<Gd>$, згідно з якою він є складовою частиною комплексу “домішка заміщення Gd у вузлі металічної підгратки – вакансія у підгратці Te ”. У наближення спінового гамільтоніана

$$H = g \mu_B \cdot \vec{B} \cdot \vec{S} + \frac{1}{60} b_4 O_4 + \frac{1}{1260} b_6 O_6 \quad (3)$$

параметри Gd^{3+} -центру мають значення, наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри спін-гамільтоніана Gd^{3+} в кристалах $Pb_{1-y}Gd_yTe$ [26]

Температура [K]	g	b_4 [MHz]	b_6 [MHz]
77	1,991	-107,7	2,68
293	1,989	-95,5	2,00

Арсенід галію та його тверді розчини

Результати для цієї групи матеріалів були одержані на тонких плівках, вирощених методом НТ РФЕ [28–34] та мікрочисталах, вирощених методом ХТР [35–37] і легованих під час росту домішками Yb і Gd .

Проведеними дослідженнями було встановлено, що для добавок РЗЕ у розчинах-розплавах для вирощування тонких плівок $GaAs$ методом НТ РФЕ існують їх оптимальні концентрації для виготовлення високочистих, стехіометричних епітаксійних шарів [28, 29]. При використанні як добавки Yb у невеликих кількостях (до $N_{Yb} \approx 4,8 \cdot 10^{-4}$ ат. %) його присутність практично не впливає на електрофізичні параметри шарів $GaAs$ [28, 30], однак у випадку твердих розчинів $Al_xGa_{1-x}As$ її наявність у розчині-розплаві може змінювати частку $GaAs$ в шарі, що кристалізується, по відношенню до такого, що одержується без добавки Yb [28]. Подібний вплив створює і домішка Gd [29]. Подальше зростання концентрації Yb у вихідному розчині-розплаві спричиняє відчутне (на декілька порядків) збільшення питомого опору результуючих епітаксійних шарів (рис. 16). Особливо відчутний ефект одержується при поєднанні Yb і Al , яке дозволяє отримувати епітаксійні шари твердого розчину зі значеннями питомого опору до 10^5 Ом-см при температурах росту 650°C і

нижчих. При $x < 0,1$ такі тверді розчини володіють ще достатньо високою рухливістю електронів, будучи, отже, придатними для використання буферними та активними шарами епітаксійних структур.

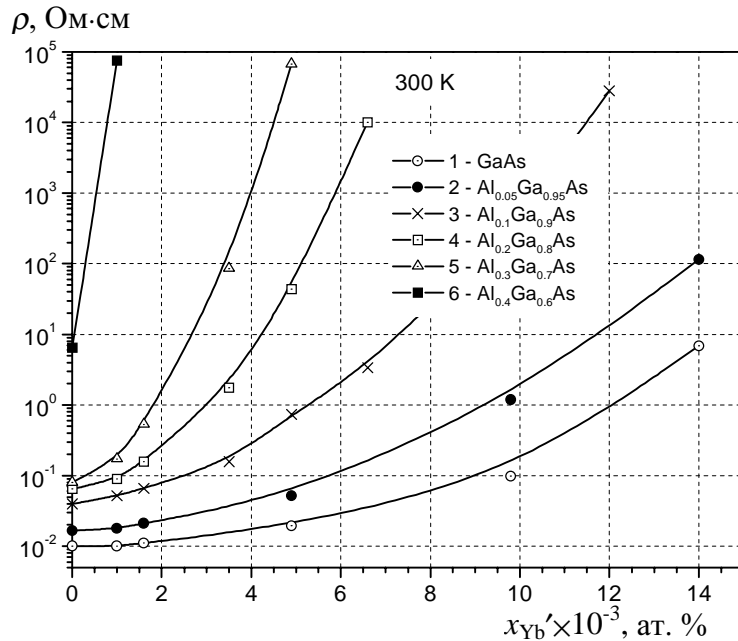


Рис. 16. Залежність питомого опору шарів GaAs і $Al_xGa_{1-x}As$ від концентрації Yb у розчині-розплаві Ga [30]

Значне зростання вмісту Yb у вихідному розчині-розплаві спричиняє інверсію типу провідності вирощуваних епітаксійних шарів з електронного на дірковий і відповідні зміни у рухливості носіїв заряду (рис. 17). Оптимальним поєднанням вмісту Al і Yb можна одержати шари з заданою наперед концентрацією і максимальною рухливістю вільних носіїв заряду при цьому (штрихові лінії на рис. 17). На характер легуючої дії домішки Yb спричиняє суттєвий вплив наявність у розчині-розплаві інших легуючих домішок [34].

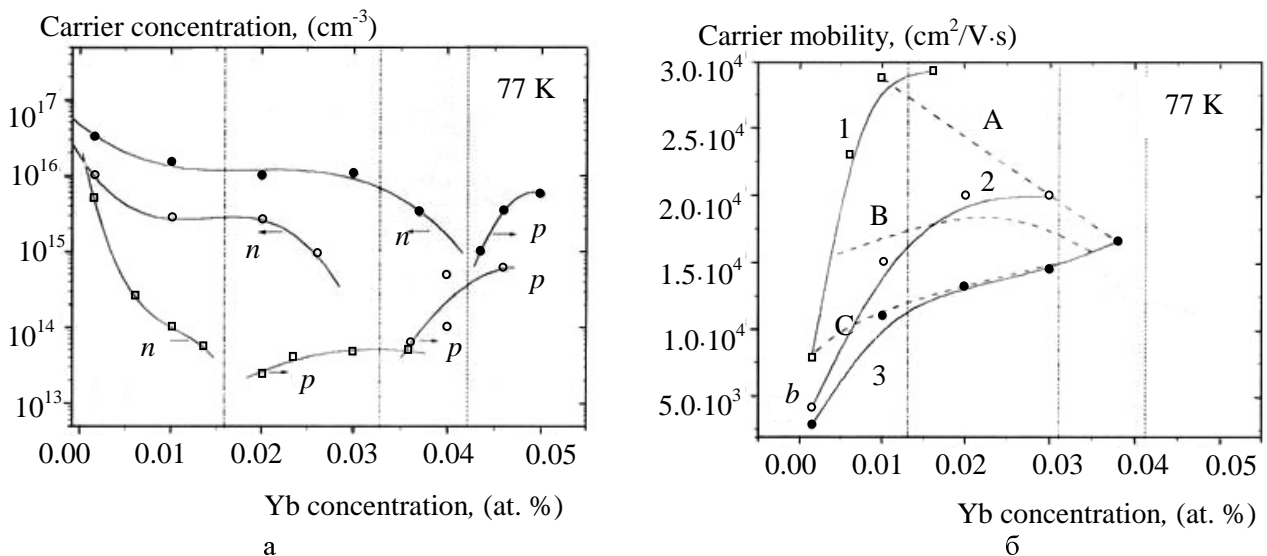


Рис. 17. Залежність концентрації вільних носіїв заряду (а) і рухливості (б) епітаксійних плівок GaAs від концентрації Yb

в галієвому розчині-розплаві при різних значеннях концентрації додаткової домішки Al (ат. %):

1 – 0; 2 – 10^{-4} ; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$. Штриховими лініями показані ізоконцентраційні криві рухливості для концентрацій вільних електронів 10^{14} см^{-3} (A), 10^{15} см^{-3} (B) і $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (C) [33]

Проведені дослідження показали, що легування епітаксійних шарів GaAs ітербієм є важливим фактором, котрий значно розширює технологічні можливості створення радіаційно стійких $A^{III}B^V$ матеріалів [31,32]. Зокрема їх стійкість до опромінення швидкими нейтронами можна підняти до величини $\Delta n/n = 0,08 \%$ при флюенсі 10^{14} нейтрон/см² [32]. У гетероструктурах GaAs / $Al_xGa_{1-x}As$, отриманих із галієвих розчинів-розплавів, легованих домішкою ітербію, набагато ефективніше відбувається радіаційно-стимульоване впорядкування гетеросистеми під дією γ -квантів ^{60}Co . Дієвість гетерування радіаційних дефектів по всьому об'єму епітаксійних шарів n -GaAs<Yb> мікронних товщин стає практично незалежною від того, де розташована гетерограниця. Максимально цей ефект проявляється при концентрації Yb в розплаві порядку $6 \cdot 10^{-3}$ ат. % [31].

Домішки РЗЕ суттєво впливають також на ріст GaAs у вигляді мікрочастин методом ХТР [35–37]. Зокрема, використання гадолінію як легуючої домішки джерела спричиняє зміни структурних форм росту мікрочастин GaAs. Оптимальною для вирощування останніх у вигляді прямокутних пластин і стрічок значних розмірів є концентрація Gd у вихідному джерелі в межах 10^{18} – 10^{19} см^{-3} . Використання домішки Gd під час вирощування мікрочастин GaAs приводить також до збільшення концентрації вільних електронів в останніх. При цьому, проте, між концентрацією домішки у джерелі і концентрацією вільних носіїв заряду в мікрочастинках немає прямої відповідності.

Висновки

Підсумовуючи результати огляду, можна сказати, що домішки РЗЕ є дуже ефективним інструментом для цілеспрямованого керування параметрами складних напівпровідників різного типу, зокрема структур на основі $A^{IV}B^{VI}$ і $A^{III}B^V$, вирощуваних у різних кристалічних модифікаціях, різними методами, які у багатьох відношеннях, очевидно, не мають рівних собі аналогів.

1. Мастеров В.Ф., Захаренков Л.Ф. // ФТП. – 1990. – **24**. – С. 610–629.
2. Мастеров В.Ф. // ФТП. – 1993. – **27**. – С. 1435–1452.
3. Langer J.M., Gregorciewicz T. *Rare Earth Impurities in Semiconductors*. // *Encyclopedia of Materials Science and Technology*. – 2000.
4. Заячук Д.М., Иванчук Д.Д., Иванчук Р.Д., Микитюк В.И. // ФТП. – 1989. – **23**. – С. 1654–1657.
5. Zayachuk D.M., Ivanchuk D.D., Ivanchuk R.D., Maslyanchuk S.S., and Mikityuk V.I. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1990. – **119**. – P. 215–219.
6. Заячук Д.М., Микитюк В.И. // *Письма в ЖТФ*. – 1990. – **16**. – С.64–66.
7. Заячук Д.М., Микитюк В.И. // *ЖПС*. – 1991. – **54**. – С. 98–102.
8. Заячук Д.М., Шендеровський В.А. // *УФЖ*. – 1991. – **36**. – С. 1692–1713.
9. Zayachuk D.M., Matulenis E.L., Mikityuk V.I. // *J. Cryst. Growth*. – 1992. – **121**. – P. 235–239.
10. Zayachuk D.M., Mikityuk V.I., Starik P.M. // *Mater. Sci. Engineering*. – 1992. – B12. – P. 241–243.
11. Гарасим В.И., Заячук Д.М., Иванчук Д.Д., Иванчук Р.Д. // *УФЖ*. – 1994. – **39**. – С. 464–468.
12. Микитюк В.И., Заячук Д.М., Старик П.М., Гарасим В.И., Краснодарский В.П. //

Неорганические Материалы. – 1995.– **31.** – С. 1315–1319.

13. Гарасим В.И., Заячук Д.М., Иванчук Р.Д., Кемпник В.И., Микитюк В.И. // *Неорганические Материалы.* – 1996. – **32.** – С. 551–555.

14. Заячук Д.М., Иванчук Р.Д., Кемпник В.И., Микитюк В.И. // *ФТТ.* – 1996. – **38.** – С. 2502–2504.

15. Zayachuk D.M., Ivanchuk R.D., Kempnyk V.I., Mikityuk V.I. // *Acta Phys. Polon., A.* – 1996. – **90.** – P. 985–988.

16. Заячук Д.М., Добрянский О.А. // *ФТП.* – 1998. – **32.** – С. 1331–1333.

17. Заячук Д.М., Добрянський О.А., Рибак В.М. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 1998. – № 357. – С. 38–43.

18. Кемпник В.И. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 1998. – № 357. – С. 46–50.

19. Zayachuk D.M., Dobryansky O.A., Rybak V.M., Kempnyk V.I., Mikityuk V.I., Slynko E.I. // *Proceeding of 9th Inter. Conf. of narrow gap semiconductors, Berlin, Germany.* – 1999. – P. 210–212.

20. Zayachuk D.M., Kempnyk V.I., Bednarsky W., Waplak S. // *JMMM.* – 1999. – **191.** – P. 207–210.

21. Заячук Д.М., Кемпник В.И., Полигач Є.О. // *Вісн. НУ “Львівська політехніка”.* – 2000. – № 401. – С. 86–92.

22. Zayachuk D.M., Polyhach Ye.O., Mikityuk V.I., Baltrunas D. // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2001. – **225.** – P. 311–316.

23. Заячук Д.М., Полигач Є.О., Слинько Є.І., Хандоожко О.Г. // *Вісн. НУ “Львівська політехніка”.* – 2001. – № 423. – С. 81–86.

24. Балтрунас Д.І., Заячук Д.М., Микитюк В.І., Полигач Є.О. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2001. – 2. С. 559–563.

25. Zayachuk D.M., Polyhach Ye, Slynko E., Khandozhko O., Kempnyk V., Baltrunas D. // *Physica B.* – 2001. – **308–310.** – P. 1057–1060.

26. Zayachuk D, Polyhach Ye., Slynko E., Khandozhko O., and Rudowicz C. // *Physica B.* – 2002. – **322.** – P. 270–275.

27. Заячук Д.М., Кемпник В.И., Полигач Є.О., Слинько Є.І., Хандоожко О.Г. // *Вісн. НУ “Львівська політехніка”.* – 2002.

28. Семенова Г.Н., Крыштаб Т.Г., Кладько В.П., Круковский С.И., Свительский А.В. // *Неорганические материалы.* – 1996. – **32.** – С. 916–919.

29. Kryshstab T.G., Prokhorovich A.V., Semenova G.N., Krasnov V., Krukovskii S.I., Merker R. // *Proc. Intern. Conf. Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, Smolence, Slovakia.* – 1996. – P. 89–92.

30. Круковський С.І., Завербний І.Р. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 2000. – № 397. – С. 17–21.

31. Круковський С.І. // *Вісн. НУ “Львівська політехніка”.* – 2000. – № 401. – С. 13–18.

32. Bolshakova I.A., Moskovets T.A., Krukovsky S.I., Zayachuk D.M. // *Mater. Sci. and Engineering.* – 2000. – B69–70. – P. 441–443.

33. Bolshakova I., Koptsev P., Melnyk I., Moskovets T., Krukovsky S., Zayachuk D. // *Crystal Research and Technology.* – 2001. – **36.** – P. 989–996.

34. Круковський С.І., Заячук Д.М., Мрихін І.О. // *Вісн. НУ “Львівська політехніка”.* – 2002.

35. Заячук Д.М., Рибак О.В. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 1998. – № 357. – С. 43–46.

36. Рибак О.В. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1999. – № 382. – С. 7–11.

37. Заячук Д.М., Рибак В.М., Рибак О.В. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 397. – С. 11–17.

УДК 539.3 + 546.4 + 548.2 + 537.3

І.В. Курило

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОНІКИ

© Курило І.В., 2002

I.V. Kurilo

PHYSICO-MECHANICAL INVESTIGATIONS OF ELECTRONICS MATERIALS

© Kurilo I.V., 2002

Подано результати багаторічних досліджень фізико-механічних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ та $A^{III}B^V$. Методом одновісного стискування та мікроіндентування одержано низку параметрів пружності, пластичності, міцності та крихкості. Установлено механізми пластичної деформації. Досліджено вплив зовнішніх факторів на структуру та фізико-механічні властивості матеріалів.

The results of long-term investigations of mechanical properties of crystals II–VI and III–V are given in this work. The method axial of compression and microindentation receives a number of parameters of elasticity, plasticity, strength, and fragility. The mechanisms of plastic deformation are established. The influence of external influences on structure and mechanical properties of materials is investigated.

Вступ

Вирощування і термооброблення напівпровідникових кристалів, виготовлення та експлуатація приладів на їх основі супроводжуються пластичною деформацією (ПД), яка впливає або й визначає різні фізичні властивості. Своєю чергою ПД супроводжується низкою цікавих фізичних явищ (фотопластичний, фотомеханічний та електропластичний ефекти, деформаційна люмінесценція, дислокаційні струми, екзоемісія, збудження електропровідності тощо [1]. У зв'язку з цим актуальним є дослідження закономірностей ПД кристалів, її механізмів, що створює передумови для цілеспрямованої зміни їх структури і фізико-механічних властивостей (ФМВ). Оскільки ПД визначається процесами зародження, розмноження, переміщення, взаємодії дислокацій між собою та іншими дефектами структури, такі дослідження дають певну інформацію про такий важливий тип дефектів структури, як дислокації. З іншого боку самі дислокації можуть бути своєрідним “зондом” для дослідження структурної досконалості кристала. Крім цього, *дефекти структури* типу дислокацій можна використовувати у приладних структурах. Наприклад, не так давно співробітниками школи акад. Ю.А. Осип'яна встановлено діодний ефект на дислокаціях, світловодну дію дислокацій, виявлено новий ефект – дислокаційний ефект Холла.