УДК 621.315.592

Д.М. Заячук<sup>1</sup>, С.І. Круковський<sup>2</sup>, І.О. Мрихін<sup>1</sup> <sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", кафедра напівпровідникової електроніки, <sup>2</sup>НВП "Карат", м. Львів

# КЕРУВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРАХ *AlGaAs* ДЛЯ ЛАЗЕРНИХ СТРУКТУР, ВИРОЩУВАНИХ МЕТОДОМ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ РІДИННО-ФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ

© Заячук Д.М., Круковський С.І., Мрихін І.О., 2005

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

### CONTROL OF CARRIER CONCENTRATION IN EPITAXIAL LAYERS *AlGaAs* FOR LASER STRUCTURES GROWING BY LOW TEMPERATURE LIQUID PHASE EPITAXY METHOD

©. Zayachuk D.M, Krukovsky S.I., Mrykhin I.O., 2005

Наведено результати досліджень впливу домішки магнію на концентрацію носіїв заряду в епітаксійних шарах *Alo.1Gao.9As* і *Alo.28Gao.72As*, вирощених методом НТРФЕ. Показано, що якщо концентрація домішки в розчині-розплаві переважає 0.014 ат %, то концентрація вільних дірок в легованих плівках є вищою за 1·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, що достатньо для їх використання як активних і емітерних шарів лазерної гетероструктури. Аналізується залежність результуючої концентрації дірок в епітаксійних шарах від концентрації домішки в розплаві, складу кристалічної матриці та технологічних умов гомогенізації вихідної шихти.

The results of investigations of Mg impurity influence on free carrier concentration in epitaxial layers  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$  and  $Al_{0.28}Ga_{0.72}As$  growing by LTLPE method are presented. It is shown that the free carrier concentration at the doped epitaxial layers is over  $1\cdot10^{18}$  cm<sup>-3</sup> if the impurity concentration in solution-melt is over 0.014 at %. Dependences of free holes concentration in epitaxial layers on impurity concentration in the melt, crystal matrix composition, and technological condition of initial charge homogenization are analyzed.

#### Вступ

Епітаксійні шари GaAs та AlGaAs діркової провідності в лазерних структурах створюються, як правило, за допомогою легування домішками елементів II та IV груп Періодичної системи. В перших лазерах на AlGaAs, реалізованих на одному гетеропереході, як акцепторна домішка успішно використовувався Zn [1]. Великий коефіцієнт дифузії цинку давав змогу створити активну область між гетеро- та p-n-переходом, що зміщувався під час епітаксійного росту під впливом домішки. Крім цинку, для легування активної області при створенні лазерів на системах цього типу використовувалися й інші домішки II групи, зокрема Be та Mg [2–3].

Щоб досягти кращої відтворюваності параметрів структури, активну область діркової провідності створювали нарощуванням окремого епітаксійного шару AlGaAs, легованого Ge [4, 5], який має значно менший коефіцієнт дифузії, що у такому разі є позитивним, але зате і менший коефіцієнт входження, що небажано. Амфотерні домішки Ge та Si (особливо Ge) широко використовують для створення активних областей *p*-типу у подвійних лазерних гетероструктурах та гетероструктурах з роздільним обмеженням тощо [6–8].

Отже, для лазерів з активними середовищами на основі *p-AlGaAs* лазерна генерація може бути отримана при використанні різних акцепторних домішок. На практиці оптимальний вибір конкретної домішки зумовлюється, здебільшого, технологічними чинниками, які є важливими при застосуванні того чи іншого методу вирощування структур. До таких чинників належать: тиск насиченої пари, коефіцієнт дифузії та коефіцієнт входження домішки.

Так, наприклад тиск насиченої пари  $p_s Cd$  вже при температурі 600 °C становить величину близько 200 Тор, що унеможливлює його використання при отриманні p-n-переходів в єдиному технологічному процесі [9]. Zn і Be володіють значним коефіцієнтом дифузії, а це утруднює контроль положення *p-n*-переходу. Тому їх використання є проблемним, оскільки лазерні гетероструктури складаються з субмікронних шарів. В активних областях звичайних подвійних лазерних гетероструктур та подвійних лазерних гетероструктур з роздільним обмеженням концентрація дірок повинна бути більшою за  $1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Si і Ge є амфотерними домішками, тому їхнє застосування не дає змогу отримати таку високу концентрацію дірок при низькотемпературній рідиннофазній епітаксії (НТРФЕ), яка використовувалася в цій роботі. Все це приводить до висновку, що найкращою акцепторною домішкою серед наявних для створення лазерних структур з активним шаром *p-AlGaAs* є Mg, який володіє порівняно невисоким тиском насиченої пари і задовільним коефіцієнтом входження ~ 0,2. У цій роботі подано результати дослідження впливу легування магнієм та комплексного легування Mg й Yb на електрофізичні параметри епітаксійних шарів AlGaAs, отриманих методом НТРФЕ у різних температурних інтервалах нарощування структур.

### Отримання подвійних гетероструктур *AlGaAs* методом НТРФЕ та методика досліджень

В методі рідинно-фазної епітаксії товщиною нарощуваних епітаксійних шарів *AlGaAs* легше керувати, понизивши температуру росту до 600–500 °C. За низьких температур поведінка розплаву– розчину сильно змінюється. Завдяки малій розчинності *GaAs* у галії істотно зменшується швидкість росту (це дає змогу нарощувати епітаксійні шари квантоворозмірних товщин), перехідні області звужуються до 0,02–0,03 мкм, а пересичення може досягати 10 °C і більше. Враховуючи вище названі позитивні технологічні чинники, нами для нарощування гетероструктур в системі GaAs/AlGaAs був застосований метод НТРФЕ. Для відпрацювання режимів легування та вивчення його впливу на параметри твердих розчинів  $Al_xGa_{1-x}As$ , що формують робочі шари лазерних структур, обмежилися подвійною гетероструктурою, на якій можна досягти достатньо низького для досліджень порогового струму (близько 4300 A/см<sup>2</sup>). Схема гетероструктури, яка відпрацьовувалася і яка повинна забезпечити лазерну генерацію на довжині хвилі 808 нм, показана на рис. 1.



Рис. 1. Схема нарощуваної подвійної гетероструктури AlGaAs

Нарощування епітаксійних шарів виконувалось на стандартній установці РФЕ з горизонтальним реактором в потоці водню, очищеного паладієвим фільтром. Розплави і підкладка розміщувалися в графітовій касеті поршневого типу з ростовим зазором близько 0.85 мм. Конструкція касети давала змогу над кожним із розплавів, з котрих нарощувались відповідні шари структури, розміщати окремі поршні, за допомогою яких розплави подавалися у ростовий зазор. Цим обмежувався доступ технологічного газу (водню) до поверхні розплавів, що запобігало випаровуванню та окисленню летких та хімічно активних домішок.

Технологічні експерименти з нарощування епітаксійних шарів здійснювались у температурному інтервалі 650–500 °С. Легування розчинів-розплавів здійснювалось двояко – в процесі спільної або роздільної їх гомогенізації без або з вільним доступом атмосфери водню. Такий підхід мав за мету, насамперед, виявити можливий вплив кисню на кінцеві параметри структур, який в останньому випадку міг очікуватися істотнішим.

Вимірювання концентрації вільних носіїв заряду здійснювалось методом Холла при кімнатній температурі на тестових зразках. Тестові зразки нарощувалися на напівізолюючій підкладці АГЧП-6 у тому самому температурному інтервалі, що і в складі лазерної структури.

### Вплив домішок на концентрацію дірок в епітаксійних шарах *AlGaAs*

Експериментальні результати дослідження впливу використовуваних домішок на концентрацію вільних дірок у нарощуваних методом НТРФЕ шарах *AlGaAs* при різному складі кристалічної матриці наведені на рис. 2.

Крива 1 показує залежність концентрації дірок в шарах *Alo*1*Gao*9*As* при зміні концентрації домішки *Mg* в розплаві в межах від 0.014 до 0.1 ат %. При введенні домішки *Mg* концентрація дірок монотонно зростає від  $1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> при  $x^{l}_{Mg} = 0.014$  ат % до значення  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> при  $x^{l}_{Mg} = 0.07$  ат %. При найвищій із досліджених концентрацій магнію в розплаві  $x^{l}_{Mg} = 0.1$  ат % стан морфології поверхні нарощуваного епітаксійного шару не дає можливості точно визначити концентрацію дірок в ньому, але оцінки показують, що її значення не нижче ніж при  $x^{l}_{Mg} = 0.07$  ат %.

Аналогічною є залежність концентрації дірок від концентрації Mg в розплаві й для твердого розчину  $Al_{0.28}Ga_{0.72}As$ , який формує емітерний шар гетероструктури (крива 2). Але порівняно з твердим розчином складу  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$  при фіксованій концентрації  $x^{l}_{Mg}$  концентрація дірок в  $Al_{0.28}Ga_{0.72}As$  завжди є нижчою.



Рис. 2. Залежності концентрації дірок від концентрації Mg в розплаві для різних складів AlGaAs

Однак, як виявилося, остаточний результат щодо концентрації дірок в легованих шарах залежить не тільки від концентрації введеної у вихідний розчин–розплав домішки Mg, але також і від того, як гомогенізувався цей розплав. Так, при контрольному вирощуванні легованого Mg шару  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$  з розплавів Al-Ga та Mg-Ga, які роздільно гомогенізувались при вільному доступі до

атмосфери водню і відповідали вихідному вмісту домішки 0.03 ат %, результуюча концентрація дірок була більш ніж на порядок нижчою від тієї, яка отримується при стандартному способі легування з обмеженим доступом водню до поверхні розчину–розплаву і досягла 1,1·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>.

Були здійснені також пробні експерименти із дослідження впливу додаткового легування вихідного розчину–розплаву ітербієм на концентрацію дірок. Такі експерименти мали за мету зниження фонової концентрації домішок в епітаксійних шарах, для чого застосування рідкісноземельних елементів є особливо ефективним [10, 11]. Результати досліджень наведені на рис. 2. Як можна бачити, для твердих розчинів з різним вмістом *AlAs* в складі кристалічної матриці вплив *Yb* на концентрацію дірок виявився різним. Для *Alo<sub>1</sub>Gao<sub>9</sub>As* при  $x'_{Mg}$ = 0.07 ат % без *Yb* результівна концентрація дірок в епітаксійному шарі досягла 7·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, а при додаванні до розплаву *Yb* в кількості 0,001ат % вона знизилася до 6,1·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. Для *Alo<sub>.28</sub>Gao.72As* були отримані зворотні зміни. При вмісті в розплаві *Mg* у кількості 0.03 ат % без *Yb* концентрація дірок в шарів була 2,9·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, при додаванні в розплав тієї самої кількості *Yb* 0,001ат % – зросла до 3,8·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>.

#### Розгляд результатів

Головний з погляду мети роботи результат виконаних досліджень полягає в тому, що технологічно вдалося довести, що вибрана акцепторна домішка магнію забезпечує у методі НТРФЕ одержання практично необхідних значень концентрації дірок  $p>1\cdot10^{18}$  см<sup>-3</sup> в активному шарі подвійної лазерної гетероструктури і встановити діапазон концентрації домішок, які є для цього необхідні і достатні.

Зростання концентрації дірок в епітаксійних шарах  $Al_xGa_{1-x}As$  при збільшенні концентрації Mg в розплаві показує, що при розроблених режимах їх вирощування і легування ця домішка ефективно впроваджується в результуючі структури. Ефективність впровадження зменшується при збільшенні вмісту Al в складі твердого розчину. Такі зміни, очевидно, зумовлені тим, що іонний радіус алюмінію 0.057 нм менший за іонний радіус галію 0.062 нм, що ускладнює входження іона магнію, радіус якого дорівнює 0.074 нм, в кристалічну матрицю  $Al_xGa_{1-x}As$ , збагачену арсенідом алюмінію.

Важливим є встановлення того факту, що при гомогенізації легованого вихідного розчину– розплаву в потоці водню концентрація дірок у вирощуваному епітаксійному шарі є значно нижчою, ніж при стандартній гомогенізації шихти без доступу технологічних газів. Це може означати, що навіть очищення за допомогою паладієвого фільтра не усуває на всі сто відсотків небажані в потоці водню гази, які можуть змінювати електрофізичні параметри плівок. Найімовірніше, що основну роль тут відіграє залишковий кисень, який, як відомо [12], у досліджуваних матеріалах є донором.

Ми вважаємо, що цей кисень зв'язує в розплаві магній через окислення і в такий спосіб перешкоджає його проникненню в епітаксійний шар, а, отже, опосередковано спричиняє зниження в ньому концентрації дірок. Оскільки концентрація дірок в контрольному шарі  $Alo_1Gao_9As$  була практично такою самою, як і в нелегованому, то важко уявити собі, чому такого кисню могло би потрапити у плівку рівно у такій кількості, як легувальної домішки Mg, щоб точно скомпенсувати її. Тому альтернативний механізм пояснення цього результату як наслідок безпосереднього попадання кисню в такий зразок нам видається малоймовірним.

Що ж до рідкісноземельної домішки ітербію, то здійснені експерименти ще раз підтвердили високу ефективність їхнього впливу на електрофізичні параметри тонких плівок *Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As*, вирощуваних з легованих розчинів–розплавів. Але одержаних експериментальних результатів нині замало для однозначних кількісних висновків і питання потребує додаткового вивчення.

#### Висновки

В методі НТРФЕ при нарощуванні в температурному діапазоні 650–500 °С відпрацьовані режими легування і керування концентрацією вільних носіїв заряду за допомогою акцепторної домішки Mg в тонких плівках  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$  і  $Al_{0.28}Ga_{0.72}As$ , котрі формують активний і емітерний шари в лазерній гетероструктурі  $Al_xGa_{1-x}As$ , яка повинна забезпечити лазерну генерацію на довжині хвилі 808 нм. Встановлено оптимальні значення концентрації легувальної домішки, яка забезпечує концентрацію вільних дірок у легованих шарах, вищу за 1·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>.

1. Hayashi I., Panish M.B. J. Appl. Phys. 41, 150 (1970).

2. Kressel H., Hawrylo F.Z. J. Appl. Phys. 41, 1865 (1970)

3. Milanova M., Khvostikov V., J. Cryst. Growth. 219, 193 (2000).

4. Burnham R.D., Dapkus P.D., Holonyak N., Keune D.L., Zwicker H.R., J. Solid-State Electron. 13, 199 (1970).

5. Minden H.T., Premo R. J. Appl. Phys. 45, 4520 (1974).

6. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Гарбузов Д.З., Жиляев Ю.В., Морозов Е.П., Портной Е.Л., Трофимов В.Г. ФТП. 4, 1826 (1970).

7. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Воднев А.А., Ивентьева О.О., Ларионов В.Р., Румянцев В.Д. ФТП. 20, 381 (1986).

8. Casey H.C., Panish M.B., Schlosser W.O., Paoli T.L. J. Appl. Phys. 45, 321 (1974).

9. Kuphal E. J. Cryst. Growth 54, 117 (1981)

10. Мастеров В.Ф. ФТП. 27, 1435 (1993).

11. Гореленок А.Т.,. Каманин А.В, Шмидт Н.М., ФТП. 37, 922 (2003).

12. Chang J.S.C, Kisker D.W. and Stevenson D.A. Solid-State Electron. 28, 479 (1985).

УДК 539.12.04 + 621.378.325

Б.П. Ковалюк, Ю.М. Нікіфоров

Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя

## КЕРУВАННЯ ДЕФЕКТНІСТЮ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ КРЕМНІЄВОЇ СТРУКТУРИ ЧЕРЕЗ ЗМІНУ ФОНОННОГО ТИСКУ, ВИКЛИКАНОГО ПРОХОДЖЕННЯМ ЧЕРЕЗ КРИСТАЛ ЛАЗЕРНОЇ УДАРНОЇ ХВИЛІ

© Ковалюк Б.П., Нікіфоров Ю.М., 2005

B.P. Kovalyuk, Yu.N. Nikiforov

### CONTROL OF SURFACE LAYER IMPERFECTNESS OF SILICON STRUCTURE CHANGING THE PHONON PRESSURE CAUSED BY SHOCK WAVE PROPAGATION IN THE CRYSTAL

© Kovalyuk B.P., Nikiforov Yu.N., 2005

Для діапазону температур 290 – 450 К розраховано відносні зміни фононної складової надлишкової сили, що діє на центр розсіяння в матеріалах з різною температурою Дебая з боку лазерної ударної хвилі. Виконані на кремнієвих структурах експерименти показують перспективність керування властивостями приповерхневих шарів твердих тіл при лазерній ударно-хвильовій обробці оптимізацією температурних умов опромінення, що впливають на фононну складову сили, зумовленої ударною хвилею.

Relative changes of phonon component of excess force, acting on the scattering centres in materials with different Debye temperature from laser shock wave within the temperature interval 290 - 450 K are calculated. Experiments with Si structures verify the perspective of interface layers solid states control by the optimization of temperature conditions, which influence on phonon component of force caused by the shock wave.

#### Вступ

Незважаючи на значні досягнення напівпровідникової технології, що включає молекулярнопроменеву технологію, некогерентне і когерентне світлове опромінення, дію ультрафіолету та інші