ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 751-762

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 751-762

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

С.І. Круковський[1], А.О. Федорчук[2]

Механізм очистки епітаксійних шарів GaAs, InGaAsP під впливом комплексного легування розплавів рідкісноземельними елементами та алюмінієм в технології РФЕ

[1]Науково-виробниче підприємство "Карат", вул. Стрийська, 202, 79031 Львів, Україна
E-mail: krukovsky@polynet.lviv.ua
[2]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Проаналізована взаємодія рідкісноземельних елементів та алюмінію з фоновими домішками в індієвих та галієвих розплавах при температурах відпалу 1100°C. Досліджено вплив комплексного легування розплавів галію та індію рідкісноземельними елементами та алюмінієм на електрофізичні властивості шарів GaAs та InGaAsP, отриманих при температурах епітаксії 640-700°C. На основі проведених досліджень запропонована модель, що пояснює механізм аномальної "очистки" епітаксійних шарів GaAs та InGaAsP від фонових домішок гетеруванням кисню у розплавах через утворення оксидів Yb2O3, Al203 та подвійних оксидів Yb3Al5O12, а також впливом рідкісноземельних елементів та алюмінію на перерозподіл дефектів в процесі кристалізації шарів.

Ключові слова: рідкісноземельні елементи, комплексне легування, фонові домішки, гетерування

Стаття поступила до редакції 13.11.2005; прийнята до друку 15.03.2006.

Вступ

Чисті шари GaAs та InGaAsP є основними матеріалами, що використовуються в складі структур на основі котрих виготовляються оптоелектронні, НВЧ прилади та прилади силової електроніки [1-3]. Концентрація неконтрольованих домішок в активних шарах структури є одним із основних факторів, який визначає параметри цих приладів.

Однією із основних неконтрольованих домішок в епітаксійних шарах GaAs та InGaAsP є кремній [4]. Його концентрація може досягати значень $(1\text{-}3)\cdot10^{17}$ $см^{-3}$. Кремній є амфотерною домішкою і залежно від концентрації у розплаві та температури епітаксії, може бути донором або акцептором [5]. Крім кремнію, особливо в епітаксійних шарах InGaAsP, є присутня сірка, що є донором [4]. Третьою, і найбільш проблемною домішкою, котра суттєво впливає на властивості епітаксійних шарів, є кисень. Він, крім мілких, може самостійно, або при взаємодії із власними дефектами утворювати глибокі, переважно, донорні рівні [6].

Для очистки від неконтрольованих домішок в рідиннофазній епітаксії (РФЕ) використовується високотемпературний довготривалий відпал шихти у середовищі водню, очищеного через паладієвий бар'єр [7]. Проте, довготривалий відпал (більше 20 годин) шихти, що передує кристалізації епітаксійних шарів A_3B_5, значно збільшує їх неоднорідність, а також ускладнює технологічний процес нарощування багатошарових гетероструктур [8].

На сьогодні одним із основних способів отримання чистих некомпенсованих епітаксійних шарів є легування розплавів рідкісноземельними елементами (РЗЕ) в процесі РФЕ. В епітаксійних шарах GaAs та InGaAsP, отриманих із застосуванням цих елементів концентрацію основних носіїв вдалось знизити до $\sim(5\cdot10^{13}\text{-}1\cdot10^{14})$ $см^{-3}$ з одночасним зростанням їх рухливості до $(3\text{-}5)\cdot10^4$ $см^2/В\cdot с$, відповідно [9]. Ще більшого ефекту було досягнуто завдяки застосуванню комплексного легування алюмінієм та рідкісноземельними елементами, підібраними в оптимальних пропорціях. Вперше ефективність цього способу була продемонстрована в [10] при отриманні шарів GaAs, в яких концентрація електронів та їх рухливість при 77К досягала $1\cdot10^{13}$ $см^{-3}$ та 48000 $см^2/В\cdot с$ відповідно.

Проте не до кінця з'ясованим залишається механізм "очистки" епітаксійних шарів під впливом РЗЕ, а особливо при комплексному легуванні РЗЕ та алюмінієм. Для керованого впливу на властивості епітаксійних шарів A_3B_5, в технології РФЕ, необхідно встановити основні процеси, що відбуваються в розчинах-розплавах при додаванні в них рідкісноземельних елементів та алюмінію. Потребує також дослідження впливу сукупної дії РЗЕ та алюмінію на дефектоутворення та перерозподіл

домішок по підрешітках бінарних напівпровідників. Адже ці процеси є відповідальними за формування електрофізичних, оптичних та структурних властивостей епітаксійних шарів та структур.

З цією метою вирішувались дві основні задачі. Перша із них полягала в тому, щоб на основі аналізу хімічних сполук, котрі утворюються при високих температурах відпалу в результаті взаємодії РЗЕ (Yb) і спеціально доданих в індієвий чи галієвий розплав домішок, дослідити гетеруючу роль рідкісноземельних елементів в розчинах розплавах.

Друга задача полягала в тому, щоб на основі аналізу змін електрофізичних властивостей шарів GaAs та InGaAsP під впливом легування розчинів-розплавів рідкісноземельними елементами та алюмінію, а також з врахуванням результатів отриманих при вирішенні першої задачі, з´ясувати механізм аномальної "очистки" епітаксійних шарів.

I. Методика експерименту

Взаємодія Yb з фоновим киснем та спеціально доданими в розчин-розплав домішками (Al, Si) досліджувалась по ідентифікації хімічних сполук, що утворились в результаті хімічних реакцій при високотемпературному відпалі розплавів в атмосфері високочистого водню з точкою роси – 70 °С.

Відпал розплавів проводився в касеті із високочистого графіту марки МПГ-7 при температурі відпалу 1100°С впродовж 5 годин. Температуру відпалу вибирали виходячи з того, що при 1100°С компоненти, а також подвійні сполуки YbIn та $YbGa_2$ ($T_{пл.}$YbIn = 1065 °С, а $T_{пл}$ $YbGa_2$ = 1100°С), знаходяться в рідкому стані [11-12]. Кількісний склад розчинів-розплавів приведений в таблиці 1. Хімічні сполуки, що утворились на поверхні розплавів, фільтрувались від розплавів при нагріванні останніх в інертній атмосфері. Для досліджень формувались плоскі зразки товщиною ~0,3-0,5 мм і діаметром 20-25 мм.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили за дифрактограмами (дифрактометр HZG-4a, FeK_α-випромінювання або CuK_α-випромінювання), одержаними в кроковому режимі з кроком сканування 0,05° θ/2θ, протягом 5-25 секунд в кожній точці, знятими в інтервалі $10° \le 2\theta \ge 130°$.

Всі обчислення, пов'язані з розрахунку положення та інтенсивності піків проводили з використанням комплексу програм WinCSD [13]. За вихідну модель для розрахунків положення та інтенсивності піків використовували: Ga (Cmca, a = 4,523 Å, b = 7,661 Å, c = 4,524 Å) [14]; Si (Fd-3m, a = 5,4310 Å) [15]; In (I4/mmm, a = 3,2522 Å, c = 4,9478 Å) [16]; Al_2O_3 (R-3c, a = 4,76050 Å, c = 12,9956 Å) [17]; Yb_2O_3 (Ia-3, a = 10,434 Å) [18]; $Yb_3Al_5O_{12}$ (Ia-3d, a = 11,931 Å) [19]. Інформацію щодо можливості утворення інтерметалічних сполук галію чи індію шукали в [20, 21], відповідно.

Епітаксійні шари GaAs вирощували методом РФЕ у графітовій поршневій касеті із розплаву галію (99,9999) на підкладках напівізолюючого GaAs, орієнтованих в кристалографічній площині (100). Температурний інтервал нарощування шарів знаходився в межах 700-650 °С. Кристалізація шарів здійснювалась із переохолодженого розчину-розплаву при швидкості охолодження 0,5-0,7ºС/хв. Легуючі домішки (алюміній, рідкісноземельні елементи, олово, сірка та кремній) додавались у шихту безпосередньо перед завантаженням у касету. Концентрація, Gd в розчинах-розплавах галію змінювалася в межах від 0 до $4\cdot10^{-2}$ ат%, а концентрація Al становила $1\cdot10^{-3}$ат%. Для насичення розплавів по арсену використовувався полікристалічний GaAs з концентрацією вільних електронів – $(5\div7)\cdot10^{15}$ см$^{-3}$. Концентрація Yb в розчинах-розплавах індію та галію змінювалась від 0 до $5\cdot10^{-2}$ ат. %, Sc від 0 до $3\cdot10^{-2}$ ат. %, а Al становила $1\cdot10^{-3}$ ат. %.

Епітаксійні шари InGaAsP ($\lambda_{ген}$ = 1,06 мкм) вирощували методом РФЕ у графітовій слайдерній касеті із розплаву індію (99,9999) на підкладках напівізолюючого InP:Fe, орієнтованих в кристалографічній площині (100). Температура початку епітаксії становила 660°С, інтервал нарощування – 10 °С. Кристалізація шарів здійснювалась із переохолодженого на 10 °С розчину-розплаву при швидкості охолодження 0,8 ºС/хв. Для насичення розплавів по фосфору використовувався полікристалічний InP з концентрацією вільних електронів – $(5\div7)\cdot10^{15}$ см$^{-3}$. Як джерела галію та арсену використовувались полікристалічний GaAs та InAs (марки ИМЭП) з концентрацією вільних електронів – $(5\div7)\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ та $5\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, відповідно.

Гомогенізація розчинів-розплавів галію та індію відбувалась впродовж 1,5 години в атмосфері водню, очищеному через паладієвий бар'єр. Безпосередньо перед початком нарощування шару поверхня підкладок та InP підрозчинялась у недонасиченому розплаві галію або індію. Товщини епітаксійних шарів становили 5-6 мкм.

Концентрація та рухливість носіїв заряду вимірювалась при 300 та 77К з використанням методики ефекту Холла.

Кількісна оцінка вмісту атомів Yb в епітаксійних шарах здійснювалась з використанням масспектроскопії вторинних іонів на масспектрометрі IMS-3F.

II. Експериментальні результати та обговорення.

Експериментальні дифрактограми зразків (таблиця 1), отриманих при високотемпературному відпалі індієвих розплавів 1-5 показані на рисунках 1-5. Як видно із рис. 1 в індієвому розплаві в присутності ітербію, після високотемпературного відпалу при 1100 °С в атмосфері водню, утворюється оксид ітербію Yb_2O_3. В індієвому розплаві легованому алюмінієм утворюється оксид алюмінію

Таблиця 1

Склад розчинів-розплавів, які піддавались високотемпературному відпалу при 1100 °С в атмосфері очищеного водню (точка роси не вище – 70 °С)

№ зразка	Компоненти шихти				
	In, г	Yb, мг	Al, мг	Si, мг	Ga, г
1	2	3	4	5	6
1	4	5,5	-	-	-
2	4	-	5,5	-	-
3	4	5,5	5,5	-	-
4	4	5,5	-	16,5	-
5	4	5	5	16	-
6	-	5,5	-	-	4
7	-	5,5	5	16	4

Al_20_3 (рис. 2). Утворення цих сполук свідчить про присутність у водневій атмосфері реактора кисню, концентрація якого у водні, очищеному через паладієвий бар'єр, становить ~10^{-5} об%. При додаванні в індієвий розплав одночасно Al та Yb утворюється складна сполука $Yb_3Al_5O_{12}$. Слідів оксидів ітербію та алюмінію виявлено не було. Для того, щоб оцінити ймовірність взаємодії кремнію із ітербієм в розплавах, туди спеціально вводився кремній. Кількість кремнію (таблиця 1), була значно більшою ніж та, що могла потрапляти із газової фази внаслідок реакції відновлення стінок кварцового реактора чистим воднем [22]. Рентгенофазовий аналіз сполук, що утворились в індієвому розплаві, легованому ітербієм та кремнієм, показав (рис. 4), що утворюється тільки одна хімічна сполука – оксид ітербію. Кремній хімічних сполук не утворює, і був зафіксований тільки у виді окремої фази. Додавання алюмінію в індієвий розплав, що містить ітербій та кремній не каталізує утворення кремнійвміщуючих хімічних сполук. В таких розплавах утворюється тільки потрійна сполука $Yb_3Al_5O_{12}$ (рис. 5) як і у зразках, що містять Al та Yb. Крім того, кремній, також виявлено у виді окремої фази.

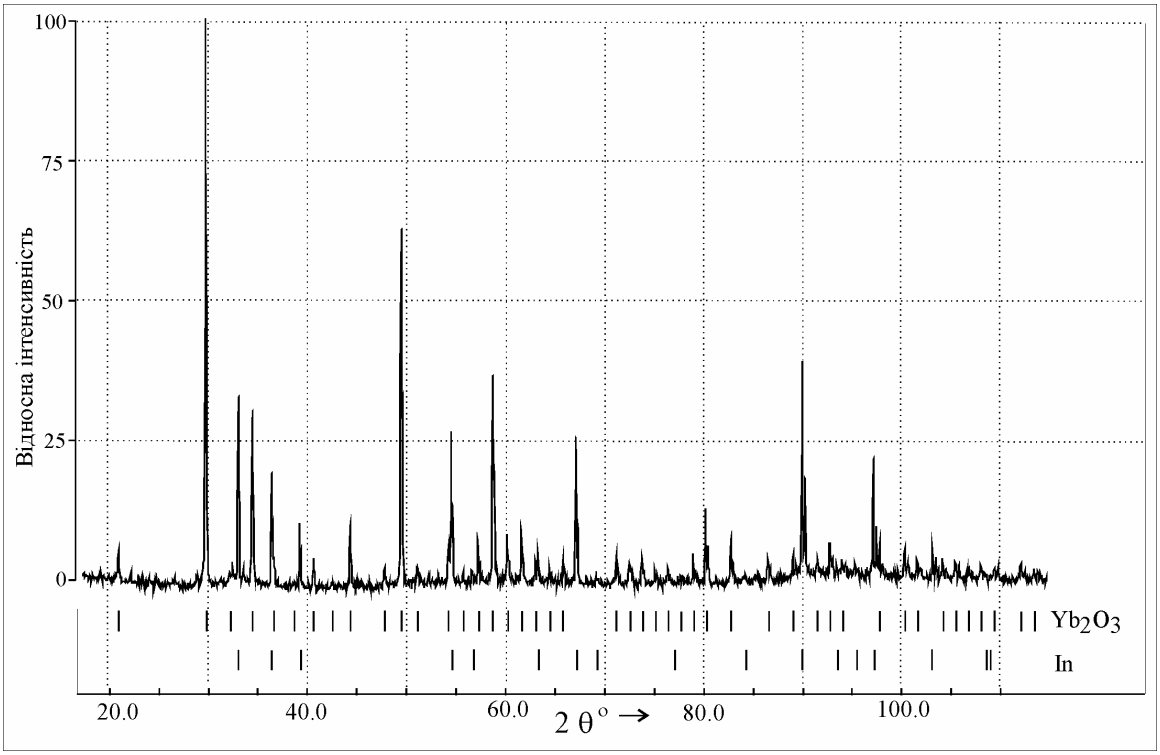

Рис. 1. Експериментальна (суцільна лінія) дифрактограма зразка 1 (Cu K_α-випромінювання, 11 секунди, $18 \le 2\theta \ge 115$). Вертикальні риски вказують положення відбить *hkl* ідентифікованих сполук

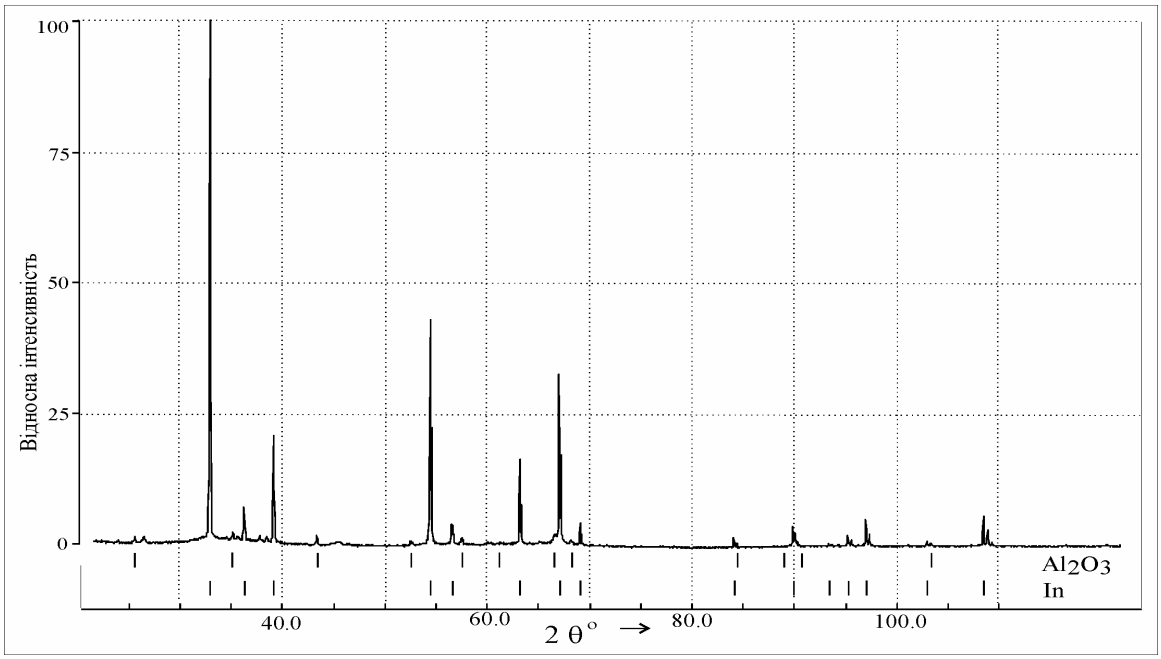

Рис. 2. Експериментальна (суцільна лінія) дифрактограма зразка 2 (Cu K_α-випромінювання, 30 секунд, $22 \leq 2\theta \geq 122$). Вертикальні риски вказують положення відбить *hkl* ідентифікованих сполук

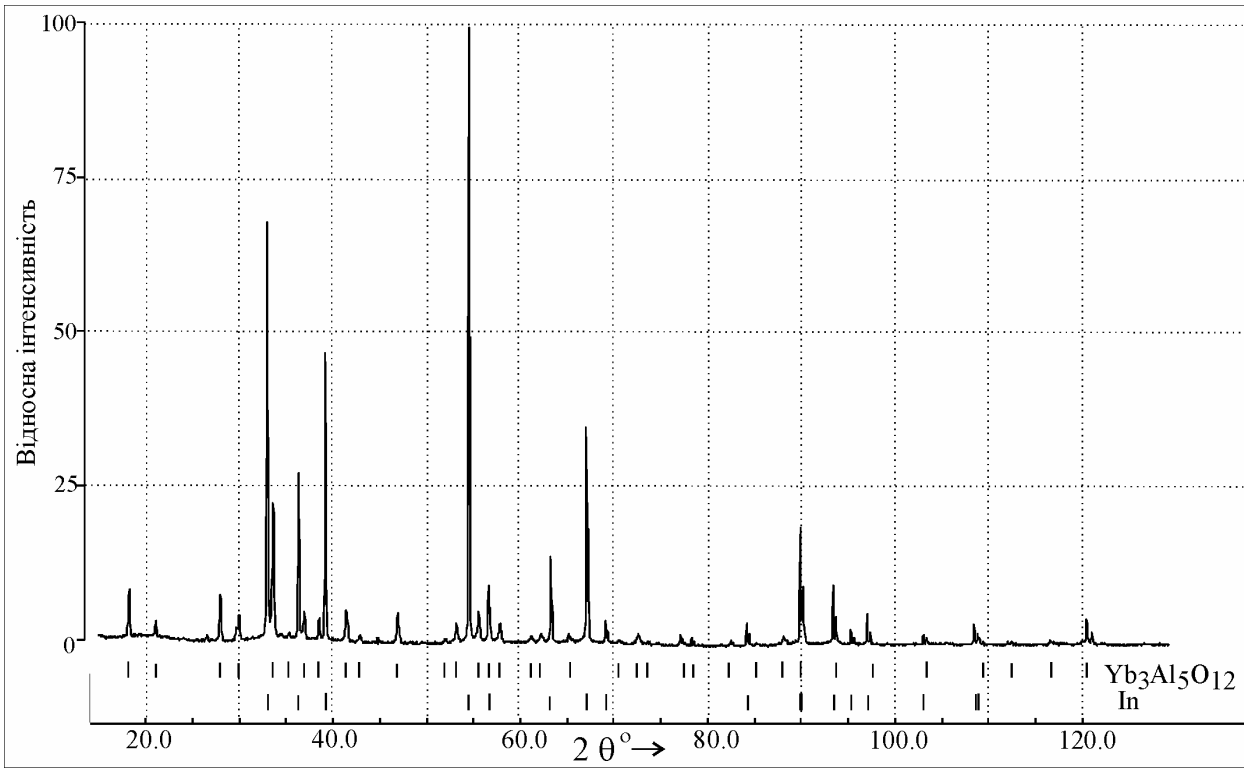

Рис. 3. Експериментальна (суцільна лінія) дифрактограма зразка 3 (Cu Kα-випромінювання, 30 секунди, $15 \leq 2\theta \geq 130$). Вертикальні риски вказують положення відбить hkl ідентифікованих сполук

Подібна картина взаємодії спостерігається у галієвих розчинах. В присутності ітербію утворюється оксид ітербію Yb_2O_3 (рис. 6). В незначних кількостях виявлено карбіди ітербію Yb_3C та Yb_2C_3, які утворились внаслідок потрапляння вуглецю у розплав галію із графітової касети при високих температурах відпалу. В багатокомпонентних розплавах, що містить Al, Yb, Si та Ga було зафіксовано утворення двох сполук потрійної $Yb_3Al_5O_{12}$, та оксиду алюмінію Al_20_3 і виявлено кремній у виді окремої фази (рис. 7).

Таким чином, аналіз процесів взаємодії при високих температурах фонових домішок (кисню) та спеціально введених домішок (Si, Al та Yb) у

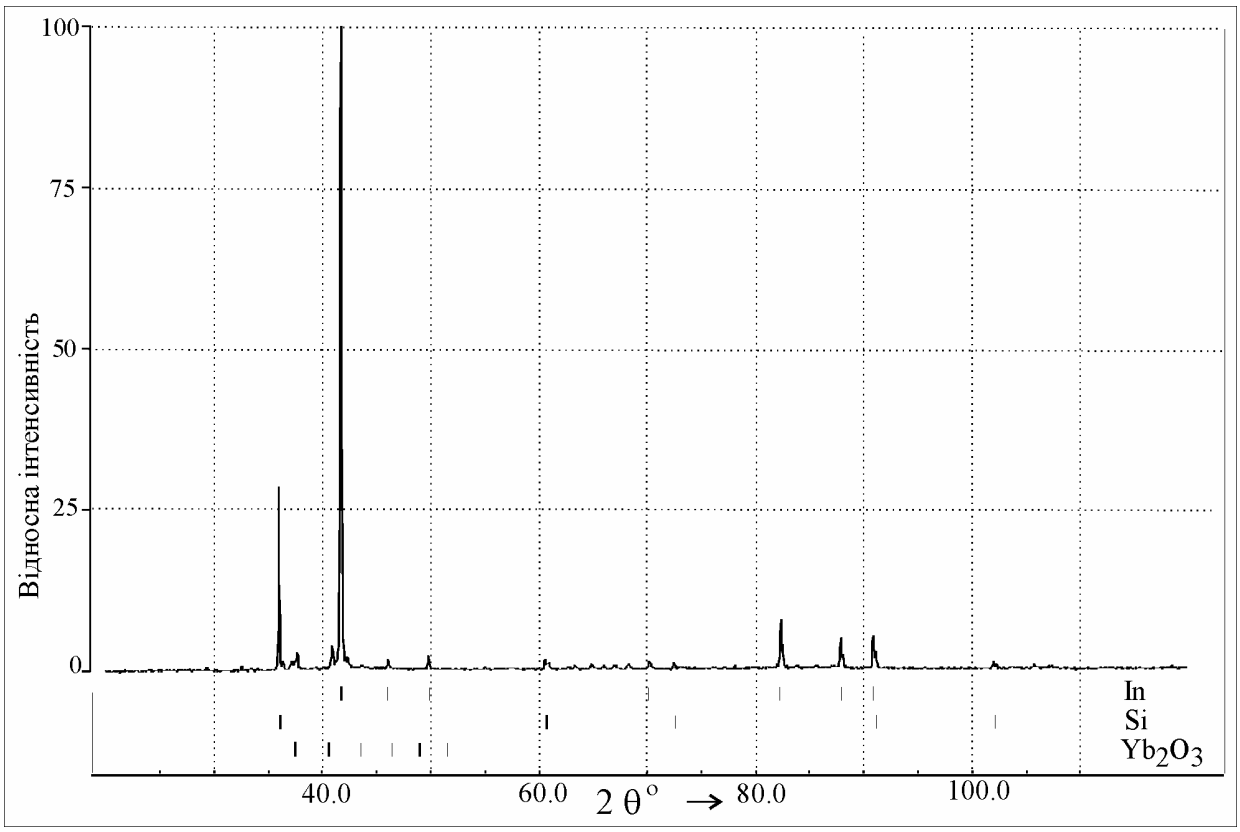

Рис. 4. Експериментальна (суцільна лінія) дифрактограма зразка 4 (Fe K_α-випромінювання, 25 секунд, $20 \le 2\theta \ge 120$). Вертикальні риски вказують положення відбить *hkl* ідентифікованих сполук

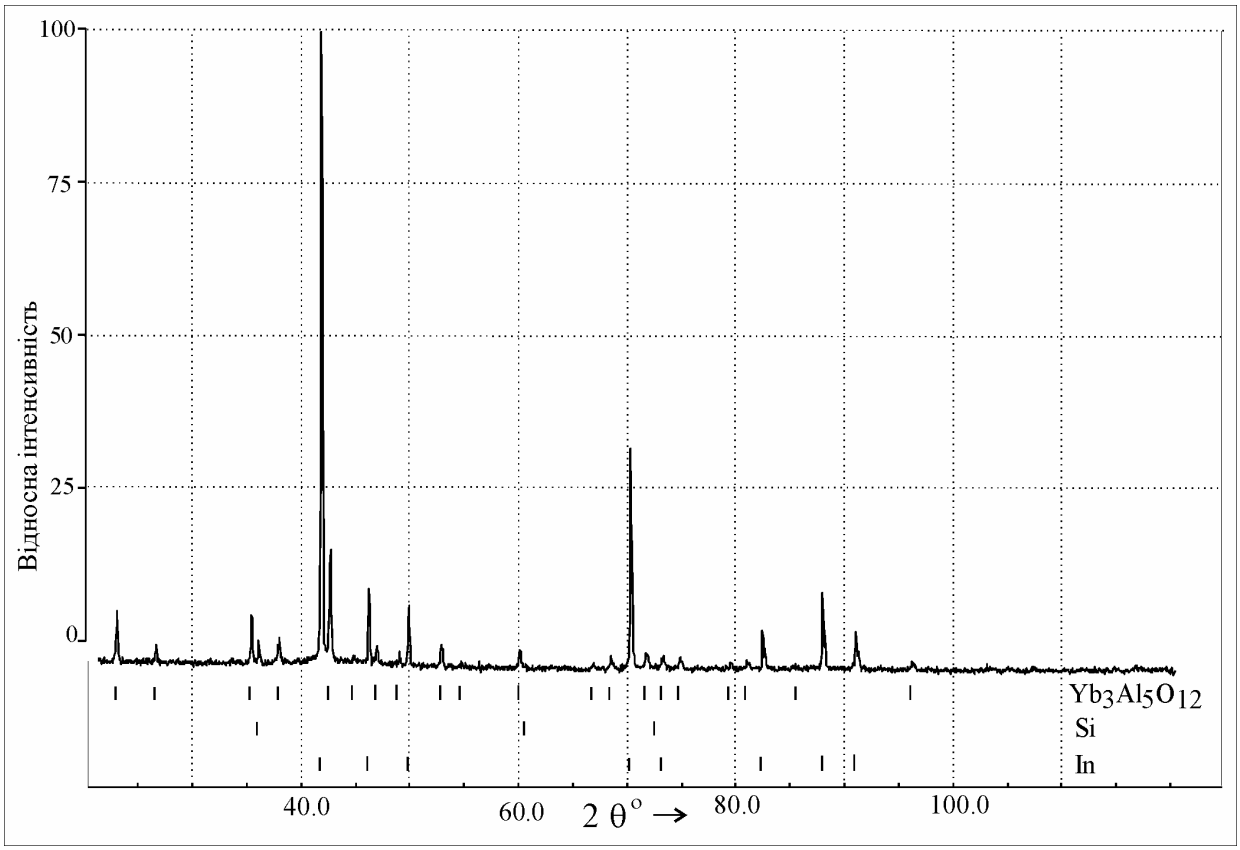

Рис. 5. Експериментальна (суцільна лінія) дифрактограма зразка 5 (Fe K_α-випромінювання, 23 секунди, $22 \le 2\theta \ge 120$). Вертикальні риски вказують положення відбить *hkl* ідентифікованих сполук

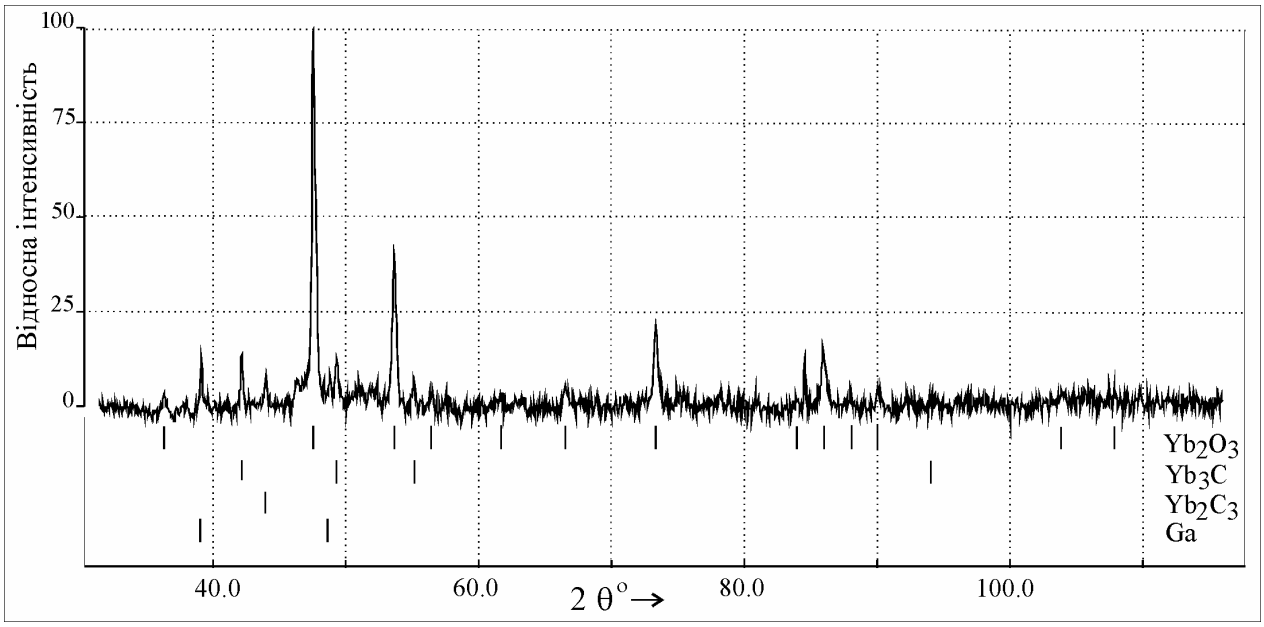

Рис. 6. Експериментальна (суцільна лінія) дифрактограма зразка 6 (Fe Kα-випромінювання, 25 секунд, $20 \le 2\theta \ge 116$). Вертикальні риски вказують положення відбить hkl ідентифікованих сполук

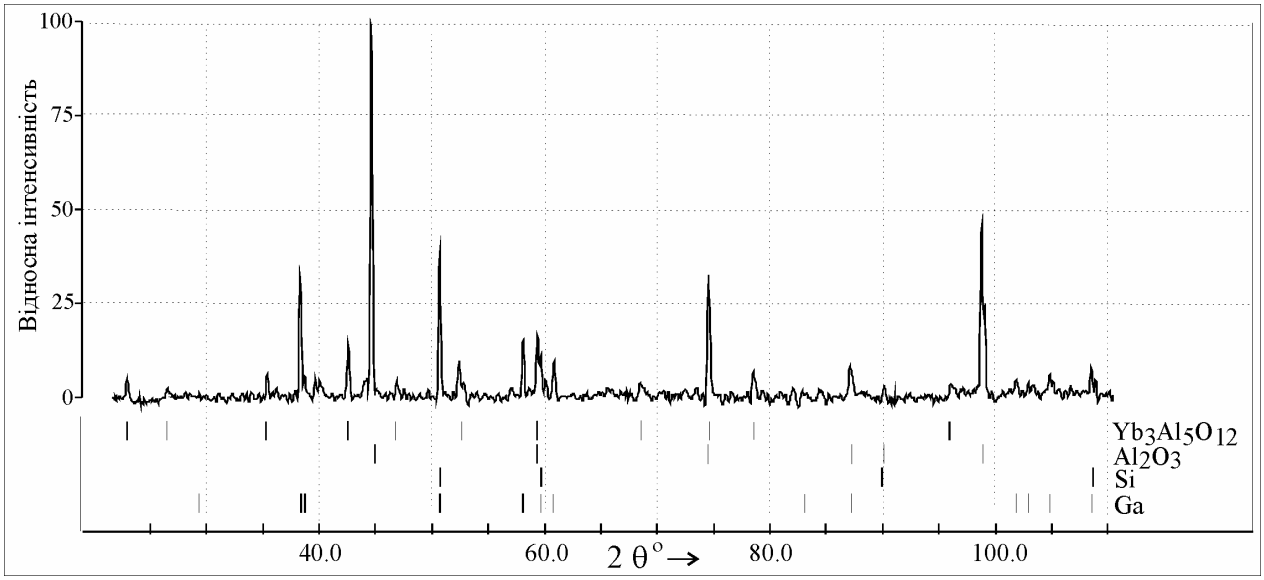

Рис. 7. Експериментальна (суцільна лінія) дифрактограма зразка 7 (Fe K_α-випромінювання, 25 секунд, $22 \le 2\theta \ge 111$). Вертикальні риски вказують положення відбить *hkl* ідентифікованих сполук

розплави індію та галію показав, що:

1. Ітербій та алюміній зв'язують фоновий кисень з утворенням оксидів або більш складних хімічних сполук – подвійних оксидів $Yb_3Al_5O_{12}$.
2. Підтверджено, що кисень є однією із основних фонових домішок, яка потрапляє у розплав індію чи галію під час їх гомогенізації із газової атмосфери реактора.
3. Ітербій і алюміній не утворюють хімічних сполук із кремнієм, або ж концентрація цих сполук є меншою від роздільної здатності методу рентгенгенівського фазового аналізу.

Виконуючи другу частину поставленого нами завдання ми проаналізували зміну концентрації носіїв заряду в шарах GaAs та InGaAsP під впливом легування рідкісноземельними елементами та алюмінієм.

Профілі розподілу концентрації носіїв заряду та їх рухливостей в шарах GaAs від концентрації гадолінію чи скандію у розчинах розплавах галію приведені на рис. 8. Такі ж залежності для шарів GaAs отриманих із галієвих розплавів, легованих ітербієм (крива 1) та комплексно легованих Al та Yb (крива 5) приведені на рис. 9. Типовим для них є зменшення концентрації електронів при зростанні концентрації рідкісноземельного елемента в розплаві галію, та інверсія типу провідності при певних критичних концентраціях рідкісноземельного елемента у розплаві галію. Аналізуючи дію різних рідкісноземельних елементів на електрофізичні

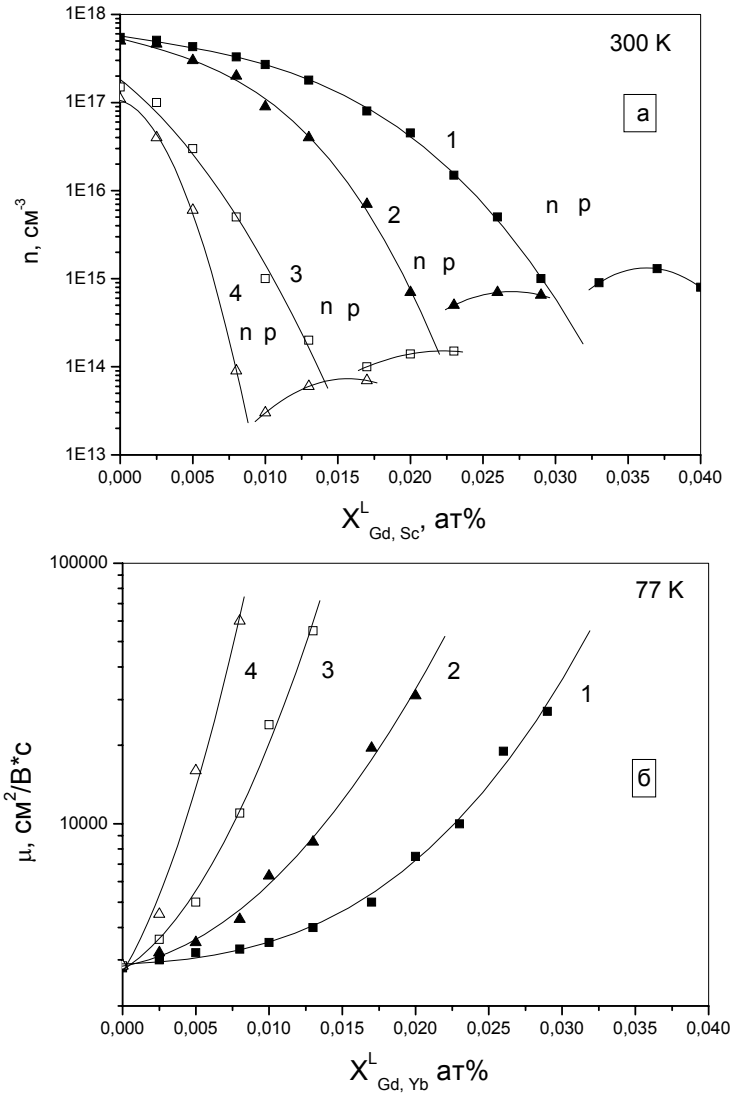

Рис. 8. Профілі розподілу концентрації електронів (а) та їх рухливості (б) в епітаксійних шарах GaAs отриманих із галієвих розплавів легованих різними домішками:
1 - Gd; 2 - Sc; 3 - Gd + Al($1\cdot10^{-3}$ ат%); 4 - Sc + Al($1\cdot10^{-3}$ ат%)

параметри шарів помічаємо, що зростання порядкового номера в ряді Sc – Gd – Yb (Sc- не є рідкісноземельним елементом, але виявляє такі ж хімічні властивості) приводить до зсуву точки інверсії в бік більших концентрацій РЗЕ в розплаві галію. В шарах GaAs, легованих скандієм (крива 2 рис. 8а) інверсія провідності спостерігається при 0,022 ат% скандію у галієвому розплаві, тоді як в шарах GaAs, легованих гадолінієм (крива 1 рис. 8а) та ітербієм (крива 1 рис. 9) інверсія відбувається при 0,032 ат% та 0,04 ат%, відповідно. Найбільш ймовірною причиною цього явища є спадання хімічної активності РЗЕ (особливо щодо кисню) із збільшенням порядкового номера елемента.

Значні зміни електрофізичних параметрів шарів GaAs спостерігаємо при комплексному легуванні галієвих розплавів рідкісноземельними елементами та алюмінієм. Додавання тільки алюмінію зменшує фонову концентрацію електронів в епітаксійних шарах від (5-6) 10^{17} $см^{-3}$ до (1-2) 10^{17} $см^{-3}$. Якщо в розплавах одночасно присутні ітербій та алюміній, то точка інверсії типу провідності шарів зсувається вліво в бік менших концентрацій рідкісноземельного елемента у розплаві галію. Причому, це зміщення є тим більшим, чим менший порядковий номер РЗЕ (криві 3 і 4 рис. 8а. крива 5 рис. 9). Зменшення концентрації супроводжується значним зростанням рухливості електронів (рис. 8б) у порівнянні із шарами, легованими тільки рідкісноземельними елементами. В шарах GaAs, отриманих із розплавів комплексно легованих Gd (Sc) та Al рухливість при 77К досягає значень (55000-60000) $см^2$/Вс. В шарах p-GaAs, не залежно від природи та кількості рідкісноземельного елемента у розплаві, значних змін концентрації дірок не спостерігаємо. Отже, можна припустити, що рідкісноземельні елементи виявляють активність в основному до донорних фонових домішок.

В твердих розчинах InGaAsP, отриманих із індієвих розплавів, легованих ітербієм (крива 1 рис. 10), також відбувається інверсія провідності, проте критична концентрація ітербію в розплаві (0,07 ат. %)

є більшою майже у два рази, ніж для шарів GaAs, легованих ітербієм. Додавання алюмінію разом із ітербієм в індієвий розплав зсуває точку інверсії в бік менших концентрацій ітербію, а також дозволяє отримувати епітаксійні шари з концентрацією $5\cdot10^{14}$ $см^{-3}$, що на півпорядку нижче, ніж в шарах легованих тільки ітербієм.

Слід зазначити, що такий же характер поведінки електрофізичних параметрів спостерігаємо в епітаксійних шарах InP, комплексно легованих рідкісноземельними елементами та алюмінієм [23].

Проведені нами дослідження по відпалу індієвих та галієвих розплавів показав, що рідкісноземельні елементи та алюміній ефективно зв'язують кисень, присутній в розплавах. Для того, щоб встановити механізм впливу на електрофізичні параметри комплексного легування розплавів рідкісноземельними елементами та алюмінієм, були проведені експерименти по нарощуванні епітаксійних шарів GaAs та InGaAsP, в котрих розплав галію спеціально легувався оловом, сіркою та кремнієм в кількостях, що забезпечували концентрацію електронів в шарах $(5\text{-}7)\cdot10^{18}$ $см^{-3}$. Ця концентрація є на порядок більшою, ніж та, що визначається фоновими домішками. Далі, не змінюючи концентрації легуючої донорної домішки (Sn, Si чи S) у розплав вводились різні кількості ітербію та алюмінію ($1\cdot10^{-3}$ ат. %) і з таких розплавів нарощувались епітаксійні шари GaAs та InGaAsP. Результати вимірювань концентрації електронів в цих плівках приведені на рис. 9 (криві 2, 3, 4, 6) та рис. 10 (криві 2, 4). Олово було вибрано нами як домішка, що майже не взаємодіє із рідкісноземельними елементами в розчинах-розплавах [9]. Тому, залежність концентрації електронів в шарах легованих Sn, та Yb можна прийняти за базову (крива 2 рис. 9). Зменшення концентрації електронів, котре ми спостерігаємо при зростанні кількості ітербію як в шарах GaAs так і в InGaAsP (крива 2 рис. 10), зумовлено тим, що в розплавах галію та індію є присутній кисень (донор), котрий гетерується ітербієм з утворенням оксидів ітербію (рис 1, 6). Наслідком цього є зменшення кількості кисню, котрий потрапляючи в епітаксійні шари, створює глибокі донорні рівні.

Зміщення кривої концентраційної залежності електронів вниз від базової кривої буде свідчити про взаємодію введеної донорної домішки із рідкісноземельним елементом. Чим більше таке зміщення, тим сильнішою є взаємодія. Крива 3 (рис. 9) зміщується відносно кривої 2 незначно, що свідчить про слабку взаємодію кремнію із ітербієм. Це зокрема, підтверджується низькотемпературними спектрами фотолюмінесценції шарів GaAs, досліджених в [24]. Крива 4 змістилась від базового положення і наблизилась до граничного значення, що визначається кривою 1 (рис. 9). Це дає підстави стверджувати про ефективне гетерування сірки ітербієм. Найбільш цікавий результат отримуємо при комплексному легуванні розплавів ітербієм та алюмінієм. Додавання алюмінію спричиняє значне підвищення гетеруючої дії щодо кремнію. Крива концентраційної залежності електронів в епітаксійних шарах GaAs (крива 2 рис. 9) значно змістилась від свого базового положення (крива 2), проте, ще не досягла свого граничного положення, що визначається кривою 5 (рис. 9).

Таку ж гетеруючу дію щодо кремнію спостерігаємо в епітаксійних шарах InGaAsP, отриманих із індієвих розплавів легованих ітербієм та алюмінієм (рис. 10).

Базуючись на вище отриманих результатах можна запропонувати модель, яка б пояснила вплив комплексного легування на властивості епітаксійних шарів GaAs та InGaAsP.

Результатом впливу рідкісноземельних елементів та алюмінію на електрофізичні властивості шарів є різке зменшення концентрації електронів (на декілька порядків) в шарах A_3B_5. Рідкісноземельні елементи та алюміній, як і метали-розчинники галій та індій, є елементами третьої групи Періодичної системи. Тому, вони не можуть бути акцепторами, котрі б компенсували наявні в A_3B_5 матеріалах донорні центри. Тим більше, що зростання рухливості носіїв заряду в шарах, особливо при комплексному легуванні розплавів рідкісноземельними елементами та алюмінієм, свідчить про незначну компенсацію домішкових центрів в них. Тому, акцепторна дія досліджуваних елементів може бути зумовлена принаймні двома причинами. Перша із них полягає в тому, що рідкісноземельні елементи та алюміній взаємодіють із фоновими домішками в розплаві і таким чином перешкоджають їх проникненню в епітаксійні шари. Основними фоновими домішками в GaAs та InGaAsP, згідно вище приведених наших експериментальних результатів та даних авторів [4], є кисень та кремній. Перша із них є донором [6], а друга проявляє амфотерні властивості і при температурах епітаксії нижче 870°C займає переважно вакантні вузли у підградці галію, і тоді поводить себе як донор [5]. Згідно даних по високотемпературному відпалу (рис. 1-7) в індієвих та галієвих розплавах, легованих Yb та Al і Yb, утворюються прості або подвійні оксиди цих елементів, котрі маючи меншу густину спливають на поверхню розчину-розплаву. Завдяки цьому значно зменшується кількість кисню, що потрапляє в епітаксійний шар, відбувається його "очистка". Кремній, як показали результати високотемпературного відпалу, (рис. 4, 5, 7) ні з ітербієм ні з алюмінієм окремо, чи при їх одночасному додаванні у розплав, хімічних сполук не утворює. Проте, при комплексному легуванні концентрація електронів як в шарах GaAs так і в InGaAsP зменшується ще більше, ніж при легуванні розплавів тільки рідкісноземельними елементами. Причому, цей ефект супроводжується зростанням рухливості електронів майже у два рази (рис. 8), що свідчить про некомпенсаційний механізм очистки при комплексному легуванні розплавів. Тому, логічно пов´язати різке зменшення концентрації електронів та зростання їх рухливості в плівках впливом рідкісноземельних елементів та алюмінію на

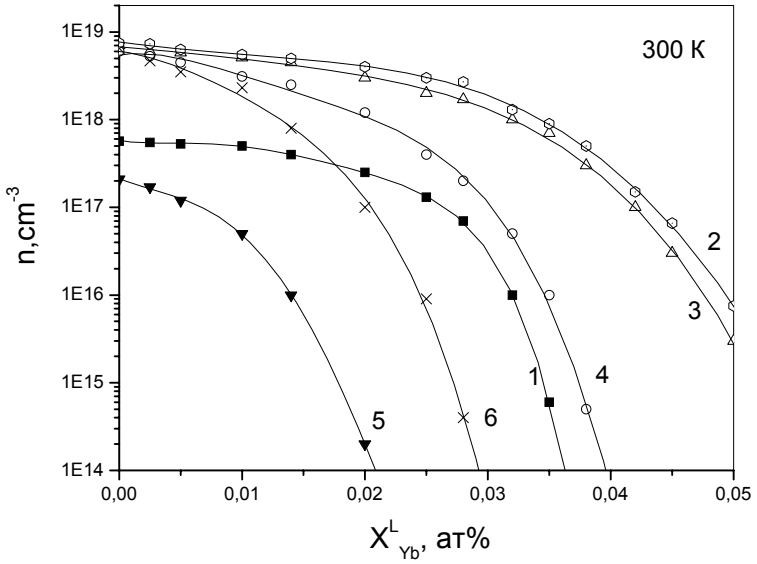

Рис. 9. Профілі розподілу концентрації електронів в епітаксійних шарах GaAs отриманих із галієвих розплавів легованих різними домішками:
1 - Yb; 2 - Yb + Sn($8\cdot10^{-2}$ ат%); 3 - Yb + Si($1\cdot10^{-1}$ ат%); 4 - Yb + S($1\cdot10^{-2}$ ат%);
5 - Yb + Al($1\cdot10^{-3}$ ат%); 6 - Yb + Al($1\cdot10^{-3}$ат%) + Si($1\cdot10^{-1}$ ат%)

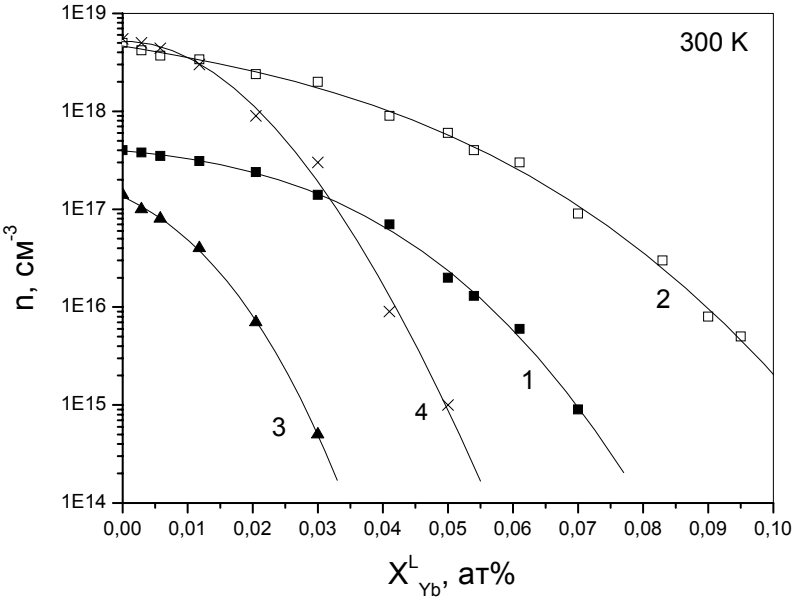

Рис. 10. Профілі розподілу концентрації електронів в епітаксійних шарах InGaAsP ($\lambda_{ген}$ = 1,06 мкм) отриманих із індієвих розплавів легованих різними домішками:
1 - Yb; 2 - Yb + Si(5·10-2 ат%); 3 - Yb + Al(1·10-3 ат%); 4 - Yb + Al(1·10-3 ат%) + Si(5·10-2 ат%)

перерозподіл дефектів в процесі кристалізації шарів. Це і може бути другою причиною, котра пояснює акцепторну дію досліджуваних елементів. Дійсно, ковалентні радіуси Sc, Gd, Yb (1,44, 1,62, 1,57 нм відповідно [26]), значно перевищують значення ковалентного радіуса атома галію – 1,25 нм [26]. Тому, малоймовірно, що ці домішки можуть займати місця у вузлах підгратки елемента III групи і, отже, зменшувати вірогідність попадання неконтрольованої домішки кремнію у ці позиції, а значить знижувати ефективність його донорної дії. На користь цього свідчать наші результати дослідження розподілу ітербію по товщині епітаксійного шару GaAs методом вторинної іонної масспектроскопії (ВІМС) згідно яких ітербій в шарах не зафіксовано. Це узгоджується із відомими даними, одержаними за допомогою методу “мічених атомів” з використанням радіоактивного ізотопа ^{169}Yb, згідно котрих, концентрація ітербію в епітаксійних шарах GaAs становить ~ 10^{13} см$^{-3}$. Це є неспівмірною величиною з концентрацією вільних носіїв заряду в досліджуваних плівках. Тому, вплив ітербію на входження кремнію в кристалічну гратку шарів GaAs є малоймовірним. Отже, визначальну роль в перерозподілі точкових дефектів відіграє алюміній. Маючи ковалентний радіус 1,25 нм однаковий із

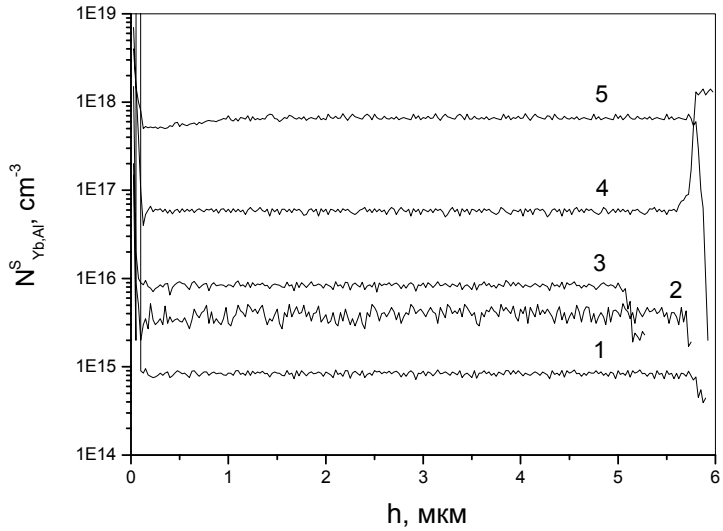

Рис. 11. ВІМС профілі розподілу Si, Yb та Al в епітаксійних шарах InGaAsP ($\lambda_{ген}$ = 1,06 мкм) та GaAs : 1 – GaAs:Yb(3,7·10^{-2} ат%)+ Al(1·10^{-3}ат%); 2 – InGaAsP:Yb (7·10^{-2} ат%); 3 – InGaAsP: Yb(7·10-2 ат%) + Al(1·10-3ат%); 4- GaAs (нелегований); 5 – GaAs:Yb(3,7·10-2 ат%)+ Al(1·10-3ат%). (Криві виміряні на одному зразку де: 1–розподіл- Al; 2– розподіл- Si)

ковалентним радіусом галію [25], він займає місце вакансій галію. Дійсно, його концентрація в шарах, згідно даних ВІМС, становить ~ 7·10^{17} см$^{-3}$ (рис. 11 крива 5). Завдяки цьому, при кристалізації шару GaAs кількість кремнію, котрий займає вакансії галію, значно зменшується. Це ми бачимо порівнюючи профілі розподілу кремнію, виміряні в нелегованих (крива 4) та комплексно легованих Al чи Yb епітаксійних шарах (крива 1 рис. 11). Кремній залишається у розчиннику (галії) і не утворює електрично активних центрів в епітаксійних шарах. Результатом цього є зменшення концентрації носіїв та значне (у порівнянні із шарами легованими тільки ітербієм) зростання їх рухливості.

Майже подібним, але дещо складнішим є механізм впливу комплексного легування на властивості шарів InGaAsP. Відмінність полягає в тому, що ковалентні радіуси індію (1,5 нм) та ітербію (1,57 нм) є близькими [25]. Тому, при кристалізації шарів InGaAsP ітербій може займати частину вакансій індію перешкоджаючи входженню кремнію в підрешітку елемента III групи. Це підтверджується результатами вторинної іонної масспектроскопії рис. 11 крива 2. Цікавим тут є те, що при тих же концентраціях ітербію у розплаві (7·10^{-2}ат%), але в присутності алюмінію (1·10^{-3}ат%), концентрація ітербію у плівках InGaAsP зростає і становить 8·10^{15} см$^{-3}$ (рис. 11 крива 3). Цей ефект ми пояснюємо таким чином. Аналіз складу оксидів Yb_2O_3 та Al_2O_3 і подвійного оксиду $Yb_3Al_5O_{12}$, які утворюються в розплавах внаслідок взаємодії при гомогенізації розплавів (рис. 3) показує, що кількість атомів кисню, яка зв'язується у розплаві в присутності окремо Al чи Yb, є такою ж, як і при їх одночасному додаванні в індієвий розплав. Проте, на утворення молекули складного оксиду $Yb_3Al_5O_{12}$, котрий утворюється в розплаві тільки в присутності одночасно алюмінію та ітербію, витрачається алюмінію в 1,7 разів більше ніж ітербію. А це може бути чинником того, що в розплавах, легованих алюмінієм, зростатиме кількість вільних атомів ітербію, котрі можуть потрапляти в епітаксійний шар в більших кількостях. Таким чином, в епітаксійних шарах InGaAsP роль в перерозподілі точкових дефектів відіграє як алюміній (згідно описаного вище механізму) так і ітербій. Крім того, ітербій, вбудовуючись в підгратку елемента III групи і маючи дещо відмінний від індію ковалентний радіус, може відігравати роль гетеруючого центру [7], навколо котрого скупчуються інші домішки з утворенням нейтральних комплексів.

Висновки

На основі ідентифікації хімічних сполук, що утворились в результаті хімічних реакцій при високотемпературному відпалі розплавів галію та індію в атмосфері високочистого водню з точкою роси – 70 °С вснoвлено, що ітербій та алюміній зв'язують фоновий кисень з утворенням оксидів або більш складних хімічних сполук – подвійних оксидів $Yb_3Al_5O_{12}$. Підтверджено, що кисень є однією із основних фонових домішок, яка потрапляє у розплав індію чи галію під час їх гомогенізації із газової атмосфери реактора. Ітербій і алюміній не утворюють хімічних сполук із кремнієм, або ж концентрація цих сполук є меншою від роздільної здатності методу рентгенгенівського фазового аналізу.

Встановлено, що в епітаксійних шарах GaAs та InGaAsP, отриманих із розплавів галію та індію, комплексно легованих рідкісноземельними елементами та алюмінієм, спостерігається ефект аномальної "очистки", який полягає в зменшенні концентрації електронів до (7·10^{13}-4·10^{14}) см$^{-3}$ та різкому зростанні їх рухливості до (50000-55000) см^2/В·с.

Запропонована модель, що пояснює механізм аномальної "очистки" епітаксійних шарів GaAs та InGaAsP від фонових домішок з одного боку, взаємодією рідкісноземельних елементів та алюмінію із киснем з утворенням оксидів Yb_2O_3, Al_20_3 та подвійних оксидів $Yb_3Al_5O_{12}$, які залишаються в розчині-розплаві, з іншого боку, впливом на перерозподіл точкових дефектів алюмінію в шарах GaAs та алюмінію і ітербію в шарах InGaAsP.

[1] V. Rakovics, S. Puspoki, J. Balazs, I. Reti, C. Frigeri, Spectral characteristics of InGaAsP/InP infrared emitting diodes grown by LPE // *Materials Science and Engineering*. B **91-92**, pp. 491-494 (2002).

[2] Liann-Be Chang, Hung-Thung Wang, Yi-Chang Cheng, Ta-Wei Shong, Ein-Kuang Lin, Praseodymium added GaAs liquid phase epitaxy and its Schottky diode application // *Journal of Crystal Growth* **198/199**, pp. 1092-1097 (1999).

[3] A.G. Foyt. The electro-optic application of InP // *Journal of Crystal Growth*. **54**, pp. 1-10 (1983).

[4] Н.Р. Аигина, В.В. Арбенина, Т.М. Малинина, Четырехкомпонентные твердые растворы в системе In-Ga-As-P – новый материал электронной техники // *Зарубежная электронная техника*. **8**(266), сс. 3-82 (1983).

[5] Ф.С. Шишияну Диффузия и деградація в полупроводниковых материалах и приборах. "Штиинца". Кишинев., 231 с. (1978).

[6] J.S.C. Chang, D.W. Kisker and D.A. Stevenson. Oxygen Behavior in Liquid Phase Epitaxial GaAs // *Solid-State Electronics*. **28**(5), pp. 479-484 (1985).

[7] В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захаренко. Редкоземельные элементы в полопроводниках // *Физика и техника полупроводников*. **24**(В.4), сс. 610-630 (1990).

[8] А.Т. Гореленок, В.Г. Груздов, Кумар Ракеш, В.В. Мамутин, Т.А. Полянская, И.Г. Савельев, Ю.В. Шмарцев Концентрація и подвижность электронов в InP и $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ легированных редкоземельными элементами // *ФТП*. **22**(В.1), сс. 35-43 (1988).

[9] Гореленок А.Т., Каманин А.В., Шмидт Н.М. Редкоземельные элементы в технологии $A^{III}B^{V}$ и приборов на их основе // *ФТП*. **37**(В.8), сс. 922-940 (2003).

[10] S.I. Krukovsky, D.M. Zayachuk, O.V. Rybak, I.O. Mryhin, High-resistance low-doped GaAs and AlGaAs layers obtained by LPE // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. **6**(1), pp. 55-57 (2003).

[11] O.D. Mc.Masters, C.L. Nipper, K.A.Jr. Gschneidner. The Ytterbium-Indium system // *Reference Journal of the Less-Common Metals.* **23**, pp. 253-262 (1971).

[12] S. Cirafici, M.L. Fornasini. Crystal Strukture of phases of hte Yb-Ga System in hte range 20- 32 at.% Yb // *Journal of the Less-Common Metals.* **163**, pp. 331-338 (1990).

[13] L.G. Akselrud, P.Yu. Zavalii, Yu.N. Grin, V.K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wolfel. Use of the CSD program package for structure determination from powder data. // *Mater. Sci. Forum*. **133-136**, pp. 335-340 (1993).

[14] B.D. Sharma, J. Donohue. A refinement of the crystal structure of gallium // *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **117**, pp. 293-300 (1962).

[15] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, R.J. Paff. Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys // *Journal of Physical Chemistry,* **68**, pp. 3021-3027 (1964).

[16] L. Guttman. Crystal Structures and Transformations in Indium-Thallium Solid Solutions // *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, **188**, pp. 1472-1477 (1950).

[17] L. Lutterotti, P. Scardi. Simultaneous Structure and Size-Strain Refinement by the Rietveld Method // *Journal of Applied Crystallography*, **23**, pp. 246-252 (1990).

[18] W.C. Koehler, H.R. Child, L.J. Raubenheimer. Magnetic Structures of Er_2O_3 and Yb_2O_3 // *Physical Review*, **176**, pp. 722-731 (1968).

[19] F. Euler, J.A. Bruce. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure. // *Acta Crystallographica*, **19**, pp. 971-978 (1965).

[20] Ю.Н. Гринь, Р.Е. Гладышевский. Галлиды. М., 304 с. (1989).

[21] Y.M. Kalychak, V.I. Zaremba, R. Pottgen, M. Lukachuk, R-D. Hoffmann. Rare Earth-Transition Metal-Indides, in K.A. Gschneidner (Jr.), J.-C. B¨unzli, V.K. Pecharsky (eds) // *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths*. **34**, pp. 7-16.

[22] P.D. Geene The kinetics of silicion contamination of liquid gallium in silica boats // *J. Phys D: Appl. Phys*, **6**, pp. 1550-1554.

[23] С.І. Круковський, Й.М. Стахіра, В.Д. Фотій. Властивості епітаксійних шарів InP комплексно легованих рідкісноземельними елементами та алюмінієм. // *Тези ІІ-ої Української наукової конференції з фізики напівпровідників*. Чернівці-Вижниця. **2**, сс. 21-22 (2004).

[24] D. Zayachuk, N. Strukhlyak, S. Krukovsky, E. Goovaerts, Y. Polyhach. GaAs thin film grown by LPE under influence of Yb impurity. // *Proceeding 12th Gallium Arsenide and other Compound Semiconductors Application Symposium.*, Amsterdam, The Netherlands. pp. 295-298 (2004).

[25] С.С. Стрельченко, В.В. Лебедев. *Соединения A_3B_5*. Справочник. М.: Металлургия, 137 с. (1984).

S.I. Krukovsky, A.O. Fedorchuk

Mechanism of Cleaning Epitaxial Layers GaAs, InGaAsP Under the Influence of Complex Dopping in Melts by Rare-Earth Elements and Aluminium in Technology LPE

Scientific Research Company "Karat", 202 Stryska st, 29031 Lviv, Ukraine

Co-operation of rare-earth elements and aluminium with background admixtures in melts of gallium and indium at the temperatures of annealing 1100°C was explored. The influence of complex dopping in melts of gallium and indium by rare-earth elements and aluminium on electro-physical properties of GaAs and InGaAsP layers obtained at the temperatures of epitaxy 640-700 °C. On the base of conducted researches the offered model, which explains the mechanism of anomalous "cleaning" of epitaxial layers GaAs and InGaAsP from the background admixtures by gettering oxygen in melts through formation of oxides Yb_2O_3, Al_20_3 and double oxides $Yb_3Al_5O_{12}$, and by influence of rare-earth elements and aluminium on redistribution of defects during the process of layers crystallization.