

Д. т. н. С. И. КРУКОВСКИЙ, Н. Я. СЫВОРОТКА

Украина, г. Львов, Научно-производственное предприятие «Карат»
E-mail: krukovsky@polynet.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
06.04 2007 г.

Оппонент д. ф.-м. н. Й. М. СТАХИРА
(ЛНУ им. Ивана Франко, г. Львов)

СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaAs, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Определены основные критерии выбора редкоземельных элементов для использования в технологии жидкофазной эпитаксии слоев GaAs с высокой подвижностью электронов.

Одной из основных задач материаловедения является разработка достаточно простого и универсального технологического подхода к управлению дефектно-примесной структурой полупроводникового материала в процессе его формирования, который обеспечил бы получение эпитаксиальных слоев и структур с улучшенными характеристиками для нужд оптоэлектроники и СВЧ-приборов. Взаимодействие дефектов и примесей между собой, их перераспределение по подрешеткам в процессе кристаллизации эпитаксиальных слоев — это основные процессы, которые отвечают за формирование структурных, оптических и электрофизических свойств материалов A_3B_5 . В ряду других факторов, на эти процессы значительное влияние оказывают редкоземельные (РЗЭ) и изовалентные элементы. Первые могут эффективно геттерировать неконтролируемые примеси в расплавах с образованием химических соединений, вторые — ограничивать их доступ в кристаллическую ре-

шетку вследствие уменьшения коэффициентов сегрегации.

Как показал анализ литературных данных, эффективность воздействия РЗЭ на свойства полупроводниковых материалов зависит от концентрации фоновых примесей в расплаве, природы РЗЭ, растворителя, технологических условий процесса и т. п. [1—3]. Однако значительные расхождения в результатах, полученных разными авторами, свидетельствуют о необходимости более глубокого анализа всех факторов, которые могут влиять на эффективность применения РЗЭ. Поэтому целью работы явилось исследование и определение основных критериев отбора РЗЭ в технологии жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), получение эпитаксиальных слоев и структур на основе GaAs с улучшенными электрофизическими и оптическими свойствами.

Одним из основных критериев выбора РЗЭ для применения в технологии ЖФЭ является химическая активность. С одной стороны, высокая химическая активность РЗЭ по отношению к основным неконтролируемым примесям (кислород, элементы четвертой группы) является фактором позитивным, с другой стороны, высокая химическая активность некоторых РЗЭ (европий) по отношению к кислороду, которая проявляется в почти мгновенном окислении

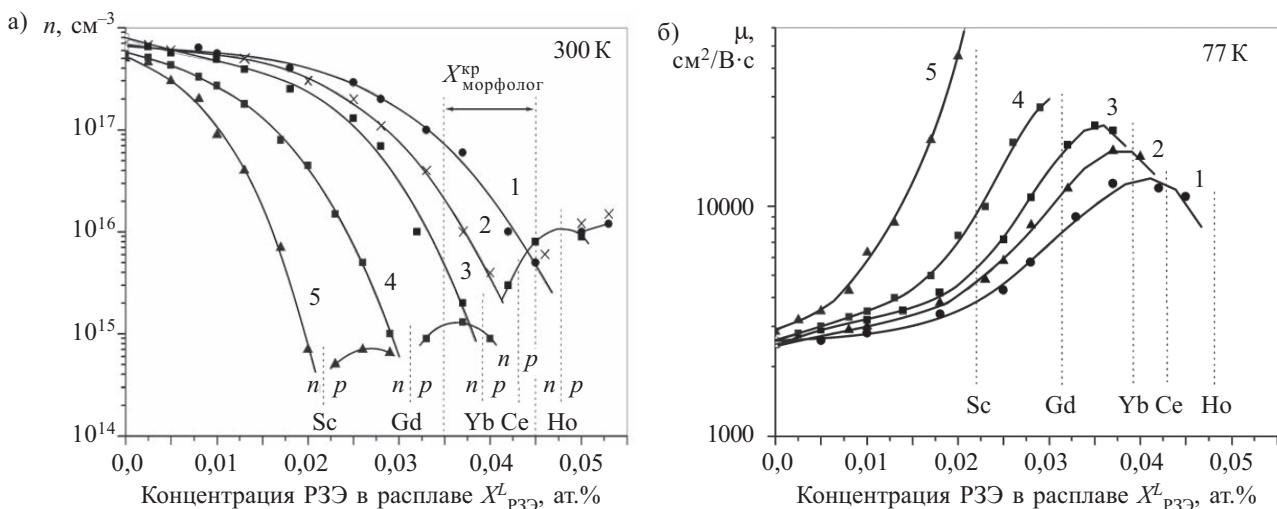


Рис. 1. Профили распределения концентрации электронов n (а) и их подвижности μ (б) в эпитаксиальных слоях GaAs, полученных из галлиевых расплавов, легированных разными редкоземельными элементами:

1 — Ho; 2 — Ce; 3 — Yb; 4 — Gd; 5 — Sc

при контакте с воздухом, создает значительные трудности в работе с ними [4, 5].

В ЖФЭ процесс приготовления навесок требует хотя бы кратковременного контакта РЗЭ с воздухом, поэтому для исследований выбор ограничивался теми РЗЭ из лантаноидного ряда, которые являются химически стойкими на воздухе. К ним относятся Ce, Sm, Yb, Gd, Sc, Ho, Tb [6].

На основе анализа бинарных диаграмм состояния "РЗЭ — фоновая примесь" и "РЗЭ — металл-растворитель (галлий, индий)" критерием взаимодействия была выбрана температура образования их соединений или смеси (эвтектики). Но эффективность такого взаимодействия оценить достаточно сложно [4, 7, 8].

Все соединения РЗЭ с кислородом, кремнием, серой, галлием, индием образуются при высоких температурах. Например, температуры образования соединений ScGa_3 , GdGa_2 , ScIn_3 , GdIn_3 составляют 1030, 1400, 907, 1154°C, соответственно [4, 7], что выше типичного температурного диапазона (500—850°C), в котором наращиваются эпитаксиальные структуры A_3B_5 [9].

С учетом результатов, полученных разными авторами, а также исходя из изложенных выше соображений, нами был отобран ряд химических элементов из начала, середины и конца лантаноидного ряда: Sc, Ce, Gd, Ho, Yb.

Эпитаксиальные слои GaAs наращивались методом ЖФЭ из галлиевых расплавов в интервале температур 630—570°C в нескольких сериях экспериментов. В каждой серии наращивались несколько образцов, легированных соответствующим редкоземельным элементом. Концентрация РЗЭ в расплаве изменялась от 0 до 0,03—0,06 ат. %.

Для возбуждения спектров фотолюминесценции применялся аргоновый лазер с длиной волны 514,5 нм и мощностью 5—50 Вт/см².

Зависимости концентрации носителей заряда при комнатной температуре и соответствующих значений подвижности (при 77 К) от количества РЗЭ в растворе-расплаве приведены на рис. 1. Независимо от природы редкоземельного элемента, общим для всех слоев является уменьшение концентрации электронов при увеличении количества редкоземельных элементов в расплаве, а также инверсия типа проводимости слоев. Самые низкие значения концентрации электронов достигаются в слоях вблизи точки инверсии.

Отличий в поведении электрофизических параметров слоев, легированных РЗЭ, значительно больше. К ним следует отнести следующие:

1. Точка инверсии проводимости зависит от природы РЗЭ и определяется некоторой критической концентрацией в растворе-расплаве для данного редкоземельного элемента. Из исследованных РЗЭ самое низкое значение критической концентрации у скандия, а самое высокое значение — у гольмия.

2. Подвижность электронов возрастает вплоть до точки инверсии в слоях, полученных из расплавов, легированных Sc и Gd. В слоях, легированных Ce, Yb и Ho, подвижность электронов при приближении к точке инверсии достигает максимального значения, а вблизи точки инверсии немного уменьшается.

Анализ поведения электрофизических параметров слоев, легированных разными РЗЭ, показывает, что лучший эффект очистки обеспечивает использование скандия и гадолиния. При их использовании концентрация электронов в слоях уменьшается до

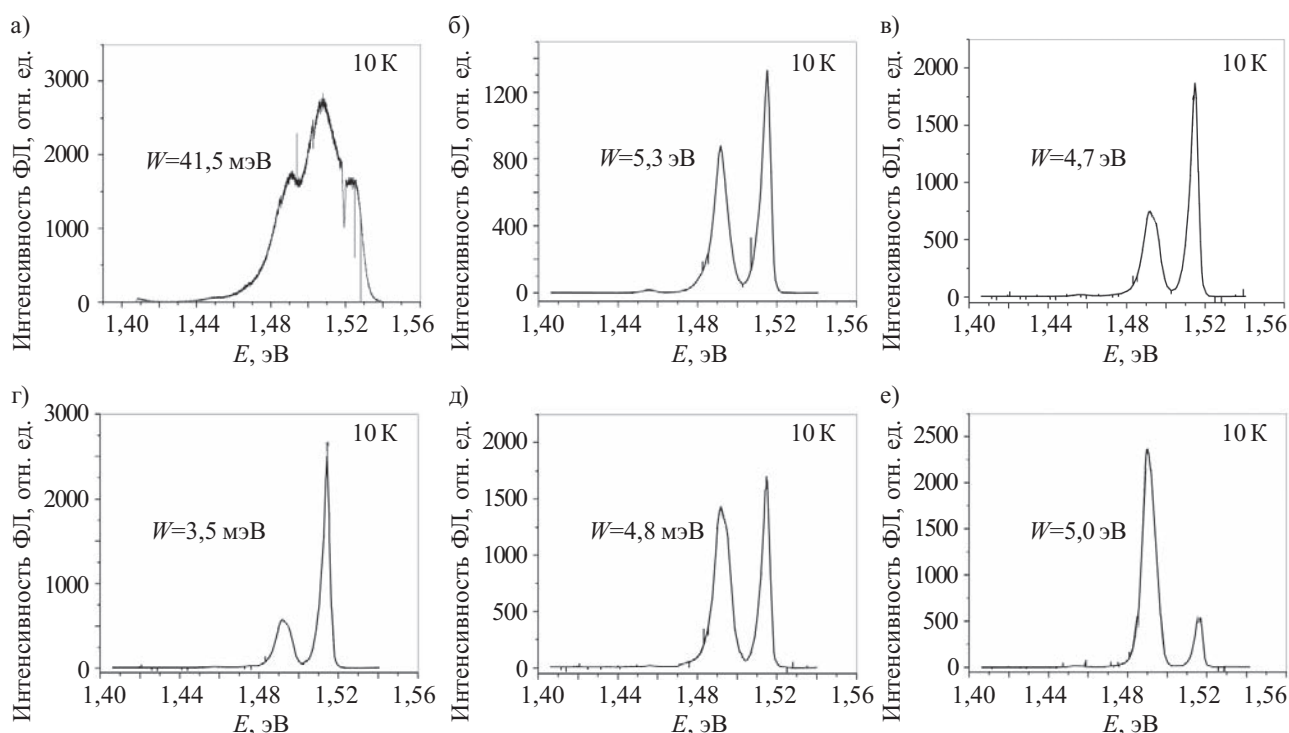


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (при 10 К и различной полуширине экситонной полосы W) эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных из растворов-расплавов галлия, легированного иттербием различной концентрации: а — 0 ат.%; б — 0,02 ат.%; в — 0,027 ат.%; г — 0,032 ат.%; д — 0,037 ат.%; е — 0,047 ат. %

$(7...9) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а подвижность возрастает до $27000\text{—}45000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 К). Более низкие значения подвижности достигаются при использовании иттербия.

Эффект уменьшения концентрации электронов и повышения их подвижности в слоях GaAs, легированных иттербием, влияет на их низкотемпературные (10 К) спектры фотолюминесценции (ФЛ) (рис. 2). На рис. 2, а приведен спектр ФЛ слоя GaAs, полученного из нелегированного галлиевого расплава. В спектре присутствует только одна широкая сложная полоса с максимумом в районе 1,51 эВ. Введение в расплав иттербия приводит к увеличению интенсивности ФЛ кристаллизирующихся слоев, сужению полосы излучения и ее структурированию в виде двух узких полос с максимумом вблизи 1,514 и 1,496 эВ (рис. 2, б—е). Полоса с максимумом вблизи 1,514 эВ интерпретируется в [10] как экситонная, а полоса с максимумом 1,496 эВ — как примесная линия, обусловленная излучающими переходами с участием мелких примесных центров [11]. Увеличение количества иттербия в расплаве приводит к возрастанию интенсивности экситонной полосы и уменьшению примесной с максимумом при 1,496 эВ.

Однако в спектрах ФЛ образцов, легированных иттербием, наблюдаются некоторые особенности. При концентрациях иттербия в расплаве, близких к точке инверсии ($X_{\text{Yb}}^L > 0,035 \text{ ат.}\%$), интенсивность экситонной полосы I_3 начинает падать, а интенсивность примесной $I_{\text{п}}$ — возрастать. В слоях GaAs *p*-типа проводимости, полученных при концентрациях иттербия выше критических, доминирует уже примесная полоса с максимумом при 1,496 эВ, а интенсивность экситонной — падает (см. таблицу).

Как известно [12], структурно совершенные слои характеризуются меньшей полушириной экситонной полосы. Соответственно с изменением соотношения $I_3/I_{\text{п}}$ от количества РЗЭ в расплаве ведет себя и полуширина экситонной полосы W (см. таблицу). То есть максимум $I_3/I_{\text{п}}$ хорошо совпадает с минимальным значением полуширины экситонной полосы W . Следовательно, наиболее структурно совершенные слои с самыми низкими значениями концентрации элек-

Зависимость соотношения интенсивностей экситонной и примесной линий ($I_3/I_{\text{п}}$), а также полуширины экситонной линии в спектрах ФЛ образцов GaAs, полученных из галлиевых растворов-расплавов, легированных иттербием различной концентрации

Параметр	Концентрация иттербия в растворе-расплаве галлия X_{Yb}^L , ат.%				
	0,02	0,028	0,033	0,038	0,047
$I_3/I_{\text{п}}$, отн. ед.	1,5	2,5	4,3	1,2	0,3
W , мэВ	5,3	4,7	3,5	4,8	5,0

тронов и самыми высокими значениями подвижности можно получить при легировании галлиевых расплавов иттербием с концентрациями, близкими к точке инверсии типа проводимости. Образцы, в которых полуширина экситонной полосы была наименьшей, а соотношение $I_3/I_{\text{п}}$ наибольшим, оказались самыми однородными по площади эпитаксиальной структуры. Так, для некоторых образцов интенсивность экситонного пика вообще не менялась от края до края образца или менялась незначительно.

Аналогичное поведение спектров наблюдали на образцах GaAs, полученных из растворов-расплавов, легированных скандием.

Наши исследования, а также работы других авторов [13], обнаружили еще один критерий, согласно которому следует проводить оценку того или иного редкоземельного элемента для применения в технологии ЖФЭ. Этим критерием является критическая концентрация РЗЭ в расплаве, выше которой морфология эпитаксиального слоя существенно ухудшается (слой становится малопригодным для фотолитографических процессов).

Рассмотрим эволюцию морфологии поверхности на примере эпитаксиальных слоев GaAs, полученных из галлиевых расплавов, легированных иттербием (рис. 3). На рисунке приведены фотографии толстых эпитаксиальных слоев (40—60 мкм), выращенных в температурном интервале 800—700°С, что позволило более полно оценить влияние редкоземельного элемента на динамику изменения не только поверхности пленки, но и ее структуры по толщине. Поверхность слоев, полученных из галлиевых расплавов, не ле-

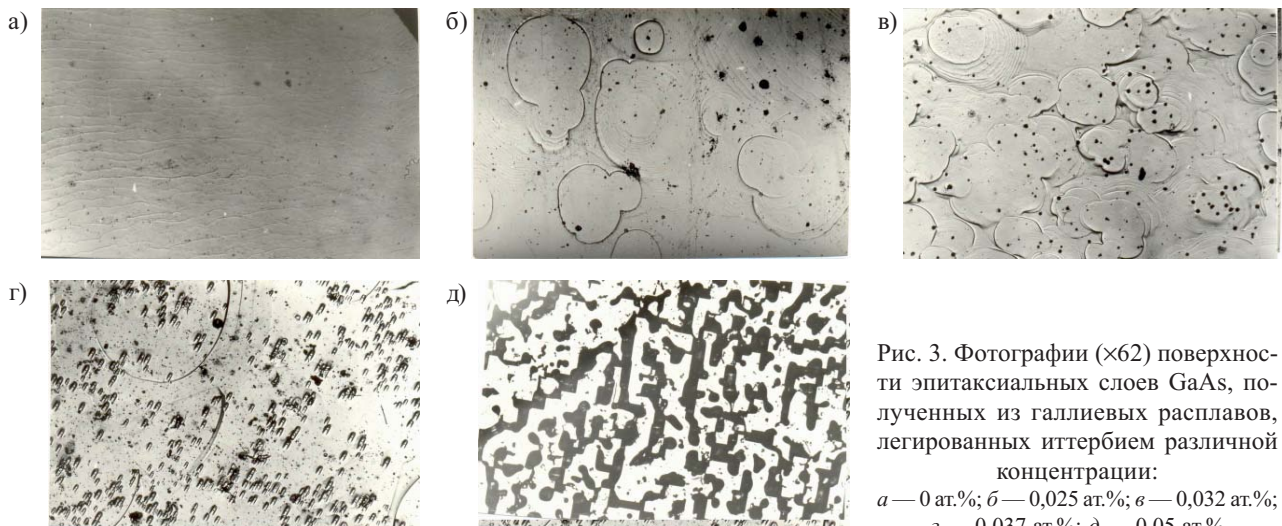


Рис. 3. Фотографии ($\times 62$) поверхности эпитаксиальных слоев GaAs, полученных из галлиевых расплавов, легированных иттербием различной концентрации:
 а — 0 ат.%; б — 0,025 ат.%; в — 0,032 ат.%;
 г — 0,037 ат.%; д — 0,05 ат.%

гированных иттербием, имеет морфологию поверхности, характерную для слоев, полученных ЖФЭ, — в виде невысоких террас (рис. 3, а), высота которых зависит от толщины ростового зазора, температуры кристаллизации и разориентации подложки.

Увеличение количества иттербия в расплаве до 0,025 ат.% приводит к эволюции рельефа от террас до образования на поверхности пленки характерных участков в виде плато (рис. 3, б), высота которых возрастает при увеличении количества иттербия до 0,032 ат.% (рис. 3, в). Между плато часть поверхности пленки сохраняется в виде террас большей высоты, чем для GaAs с 0 ат.%. Кардинально изменяется рельеф поверхности, если концентрация иттербия в расплаве достигает 0,037 ат.%. Террасы вообще исчезают, а на их месте на поверхности появляются большое количество одинаково ориентированных мелких выступов. Катастрофические изменения поверхности слоя наблюдаются, когда количество иттербия составляет 0,05 ат.% (рис. 3, д). При формировании эпитаксиального слоя из таких расплавов на некотором расстоянии от подложки формируются дефекты пленки в виде пирамид, призм и т. п. (рис. 4). Глубина их равна 8—12 мкм при общей толщине пленки 66 мкм (рис. 4, а). При наращивании более толстых пленок (80 мкм) глубина дефектов возрастает до 20—24 мкм (рис. 4, б).

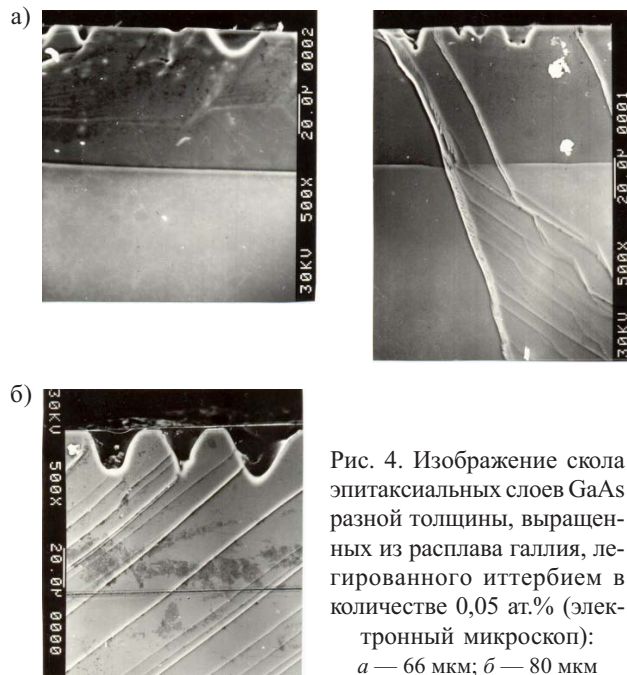


Рис. 4. Изображение скола эпитаксиальных слоев GaAs разной толщины, выращенных из расплава галлия, легированного иттербием в количестве 0,05 ат.% (электронный микроскоп): а — 66 мкм; б — 80 мкм

На рис. 1, а показан критический диапазон концентраций исследованных нами редкоземельных элементов в расплаве галлия $X_{\text{морфолог}}^{\text{кр}} = 0,035 \dots 0,045$ ат.%, при которых морфология поверхности слоев GaAs становится малоприспособленной для фотолитографических процессов. Для GaAs, полученного из галлиевого расплава, легированного иттербием, $X_{\text{морфолог}}^{\text{кр}} = 0,035$ ат.%. Только в слоях, полученных из расплавов, легированных скандием и гадолинием, концентрация электронов $n \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, полуширина краевой линии $W \approx 2,4 \dots 3,5$ эВ и соотношение интенсивностей кра-

вой и примесной линий $I_3/I_{\text{п}}$ самые низкие и достигаются при их концентрациях в расплаве, меньших, чем $X_{\text{морфолог}}^{\text{кр}}$.

Для объяснения наблюдаемых нами особенностей поведения электрофизических и фотолюминесцентных свойств эпитаксиальных слоев можно рассматривать два подхода. Первый базируется на взаимодействии РЗЭ с фоновыми примесями в расплаве с образованием химических соединений, которым тяжелее встраиваться в кристаллическую решетку между отдельными атомами. Вследствие этого концентрация электронов в слоях уменьшается, а их подвижность возрастает. Существование точки инверсии типа проводимости свидетельствует о большей вероятности взаимодействия РЗЭ с донорными фоновыми примесями, чем с акцепторными. В пользу такого механизма “очистки” свидетельствуют также результаты ФЛ-исследований, согласно которым структурное совершенство слоев (определенное по полуширине экситонной линии) улучшается, но только до некоторого критического количества РЗЭ в расплаве. Такой механизм хорошо объясняет изменение свойств слоев GaAs, полученных из расплавов галлия, легированного Sc и Gd. Однако с помощью этого механизма тяжело однозначно объяснить существование максимума на кривых подвижности электронов, измеренных в слоях, легированных Yb, Ce и Ho (рис. 1, б, кривые 1—3).

Согласно второму подходу, РЗЭ могут занимать вакансии в узлах металлической подрешетки GaAs и, таким образом, уменьшать вероятность попадания туда неконтролируемых донорных примесей, а также понижать результирующую концентрацию свободных электронов в пленках. Вероятность второго механизма формирования свойств слоев меньше. Это обусловлено тем, что ковалентные радиусы Yb, Ce и Ho значительно превышают ковалентный радиус галлия [14, с. 34], и поэтому вероятность попадания РЗЭ в матрицу полупроводника невелика.

В пользу таких рассуждений свидетельствуют известные данные [13], согласно которым концентрация РЗЭ в эпитаксиальных слоях, определенная с помощью метода “меченых атомов”, не превышает 10^{13} см^{-3} , что является несоразмерной величиной в сравнении с концентрацией свободных носителей заряда в исследуемых образцах. Однако некоторую роль в формировании свойств слоев этот механизм все же играет. Результат его влияния мы наблюдаем на примере слоев, легированных Yb, Ce и Ho. Инверсия типа проводимости в этих слоях происходит при больших концентрациях РЗЭ (чем это имеет место для Sc и Gd), и поэтому вероятность попадания отдельных атомов или коагулятов РЗЭ в матрицу полупроводника возрастает. Следствием такого процесса является уменьшение подвижности электронов в эпитаксиальных слоях, увеличение полуширины экситонной линии и уменьшение соотношения $I_3/I_{\text{п}}$ еще до достижения инверсии типа проводимости слоев.

Действительно, если для РЗЭ характерна высокая химическая активность к основным фоновым примесям, то его расход на их геттерирование в расплаве незначителен, и поэтому точка инверсии наблю-

дается при небольших концентрациях РЗЭ (рис. 1, кривые 4, 5). Если же химическая активность к некоторым неконтролируемым примесям низкая, то инверсия типа проводимости наблюдается при более высоких концентрациях РЗЭ (рис. 1, кривые 1, 2). Поэтому вероятность попадания атомов РЗЭ в матрицу полупроводника возрастает.

При небольших количествах РЗЭ в расплаве ($X_{Sc}^L = 0 \dots 0,02$ ат.%) последний попадает в полупроводник в виде отдельных атомов. Его количество незначительно, и это подтверждается тем, что полуширина экситонной линии \mathcal{W} вблизи точки инверсии в эпитаксиальных слоях GaAs:Sc n -типа является минимальной (рис. 1, кривая 1). При увеличении количества РЗЭ в жидкой фазе ($X_{Sc}^L > 0,0225$ ат.%; $X_{Yb}^L > 0,032$ ат.%) наблюдаем обратный ход ряда характеристик: полуширина экситонной линии \mathcal{W} возрастает, а соотношение интенсивностей краевой и примесной линий I_3/I_{II} в спектрах ФЛ образцов GaAs, наоборот, — убывает.

Такой ход этих характеристик можно связать с изменением механизма вхождения РЗЭ в эпитаксиальные слои. При определенных, критических для каждого РЗЭ, количествах (которые не всегда совпадают с точкой инверсии типа проводимости — см. рис. 1, б, кривые 1—3) они (РЗЭ) могут входить в эпитаксиальную пленку в виде отдельных коагулятов или микровключений, деформируя кристаллическую решетку полупроводника. Это, в частности, было подтверждено электронно-зондовым методом при сканировании по площади эпитаксиального слоя GaAs:Yb, полученного из расплава галлия, легированного иттербием ($X_{Yb}^L = 0,048$ ат.%) [15]. В отдельных точках были обнаружены следы иттербия (чувствительность по иттербию составляет $\approx 10^{18}$ см⁻³). Вероятно, что именно такие микровключения являются одной из причин ухудшения морфологии эпитаксиальных слоев.

Таким образом, анализ электрофизических, фотолюминесцентных и структурных свойств эпитаксиальных слоев, легированных редкоземельными элементами, показал, что основным критерием выбора, с помощью которого можно оценить эффективность “очистки” эпитаксиальных слоев в технологии жидкофазной эпитаксии под влиянием РЗЭ, является их химическая активность в растворе-расплаве относительно основных фоновых примесей. Второстепенным (по крайней мере для GaAs) фактором влияния является вхождение РЗЭ в кристаллическую решетку полупроводника.

Не существует однозначной корреляции между химической активностью РЗЭ и их ковалентным радиусом.

Анализ приведенных результатов исследований морфологии поверхности эпитаксиальных слоев показывает, что при легировании РЗЭ эпитаксиальные слои с электрофизическими и фотолюминесцентными параметрами, пригодными для создания приборных структур, не всегда характеризуются совершенной, с точки зрения фотолитографических процессов, поверхностью. Это является одной из причин,

которая стимулирует поиск других, более универсальных, способов улучшения характеристик полупроводниковых материалов, в частности применение комплексного легирования расплавов несколькими примесями. Подобное поведение электрофизических и морфологических характеристик наблюдается в фосфорсодержащих соединениях (InP, InGaAsP, InGaAs).

На основе проведенных исследований установлены особенности влияния РЗЭ разной природы (Sc, Ce, Gd, Ho, Yb) на электрофизические, фотолюминесцентные и структурные свойства эпитаксиальных слоев GaAs, полученных ЖФЭ из галлиевых растворов-расплавов. Для каждого РЗЭ существует критическая концентрация в расплаве, выше которой наблюдается обратный ход ряда характеристик: уменьшается подвижность электронов, ухудшается структурное совершенство и морфология поверхности слоев.

Если оценивать эффективность влияния РЗЭ на основные электрофизические и фотоэлектрические параметры слоев по критерию “максимальное улучшение параметров/минимальное количество РЗЭ в расплаве”, то наиболее пригодными для применения в технологии ЖФЭ являются Sc, Gd, Yb.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Мастеров В. Ф., Захаренков Л. Ф. Редкоземельные элементы в полупроводниках A^3B^5 // ФТП.— 1990.— Т. 21, вып. 4.— С. 610—630.
2. Гореленок А. Т., Каманин А. В., Шмидт Н. М. Редкоземельные элементы в технологии соединений A^3B^5 и приборов на их основе // ФТП.— 2003.— Т. 37, вып. 8.— С. 922—940.
3. Палмер Д., Дравин В. А., Коннов В. М. Характеризация электролюминесцентных структур на основе арсенида галлия, ионно-легированного Yb и O_2 // ФТП.— 2001.— Т. 35, вып. 3.— С. 339—343.
4. Лебедев В. А., Кобер В. И., Ямщиков Л. Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Справочник.— Челябинск: Металлургия, 1989.
5. Гшнайнднер К., Айрин Л. Физика и химия редкоземельных элементов. Справочник.— М.: Металлургия, 1982.
6. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Виксман Г. Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. Справочник.— Киев: Наукова думка, 1979.
7. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов.— М.: Наука, 1975.
8. Яценко С. П. Галлий. Взаимодействие с металлами.— М.: Наука, 1974.
9. Уфимцев В. Б., Акчурин Р. Х. Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии.— М.: Металлургия, 1983.
10. Литовченко Н. М., Прохорович А. В., Стрельчук О. Н. и др. Об использовании низкотемпературной фотолюминесценции для анализа примесного состава полуизолирующего нелегированного GaAs // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.— 1996.— Т. 31.— С. 150—155.
11. Paresi L., Guzzi M. Photoluminescence of $Al_xGa_{1-x}As$ // J. Appl. Phys.— 1994.— Vol. 75, N 10.— P. 4779—4842.
12. Lu H. Z., Hanna M. C., Szymid D. M., Majerfeld A. Determination of donor and acceptor densities in high-purity GaAs from photoluminescence analysis // App. Phys. Lett.— 1990.— Vol. 56, N 2.— P. 177—179.
13. Беспалов В. А., Елкин А. Г., Журкин Б. Г. Механизм влияния редкоземельных элементов на свойства слоев GaAs, выращенных жидкофазной эпитаксией // Краткие сообщения по физике.— 1987.— Вып. 9.— С. 32—34.
14. Стрельченко С. С., Лебедев В. В. Соединения A_3B_5 . Справочник.— М.: Металлургия, 1984.
15. Семенова Г. М., Криштаб Т. Г., Кладько В. П. та ін. Властивості епітаксійних шарів арсеніду галію при легуванні галієвого розплаву ітербієм або скандієм // Укр. фіз. журн.— 1995.— Т. 40, № 10.— С. 1101—1106.