

С.І. Круковський², Д.М. Заячук¹, І.О. Мрихін^{1,2}, Ю.С. Михащук¹

Епітаксійні шари GaAs отримані газофазною хлоридною епітаксією з використанням галієвого джерела легованого ітербієм

¹Національний університет "Львівська політехніка", 79013, вул.С.Бандери, 12, м. Львів, Україна

²Науково-виробниче підприємство "Карат", 79031, вул. Стрийська, 202, м. Львів, Україна,
e-mail: carat207@i.ua, тел. (032)2422021

Матеріали статті присвячені одному із способів покращення параметрів шарів GaAs, отриманих методом газотранспортних реакцій в системі Ga-AsCl₃-H₂ який базується на використанні галієвого джерела з додаванням ітербію попередньо відпаленого при високих температурах в атмосфері високочистого водню. Досліджені особливості нарощування шарів GaAs показали, що цей спосіб може бути використаний, при оптимально підібраних концентраціях ітербію в галієвому джерелі, для відтворюваного нарощування епітаксійних шарів з високою рухливістю електронів.

Ключові слова: газофазна епітаксія, хлоридна епітаксія, неконтрольовані домішки, фонові домішки, рідкісноземельні елементи.

Стаття поступила до редакції 24.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Зменшення залишкового домішкового фону в напівпровідниках є однією із найважливіших задач матеріалознавства напівпровідників незалежно від методу їх отримання. Аналіз основних джерел забруднення епітаксійних шарів GaAs, InP та їх твердих розчинів показав, що основними неконтрольованими домішками в них є донорні та амфотерні хімічні елементи S, Si, Mg, Te, O₂ та інші [1]. Причому, тоді як концентрацію фонових домішок, які можуть потрапляти із галію, можна дещо зменшувати, вибираючи більш чисті матеріали (значно підвищуючи при цьому вартість процесів), то концентрацію амфотерного кремнію, котрий потрапляє в розплав завдяки хімічним реакціям взаємодій водню із кварцовою оснасткою, зменшити є значно важче. Заміна водню на інертний газ (азот, гелій, аргон) погіршує гальваноманітні та оптичні властивості епітаксійних шарів [2]. Додавання парів води у водень, хоч і дозволяє дещо зменшити концентрацію кремнію, яка потрапляє у розплав із газової фази, проте значно збільшує ймовірність потрапляння газоподібного Ga₂O, який частково може розчиняється в галії, додатково забруднюючи епітаксійні шари.

В найширше використовуваному різновиді газофазної епітаксії – хлоридній епітаксії в системі Ga-AsCl₃-H₂, якщо в першому наближенні прийняти за критерій чистоти величину концентрації носіїв заряду та їх рухливість, чистота епітаксійних шарів визначається якістю вихідних Ga та AsCl₃, а також

концентрацією кисню та кремнію, які можуть потрапляють у плівку із газової фази. Отже, пошук ефективних, простих та відтворюваних способів кристалізації чистих епітаксійних шарів GaAs, є задачею актуальною.

На сьогодні одним із основних способів отримання чистих некомпенсованих епітаксійних шарів сполук A₃B₅ є використання рідкісноземельних елементів [1]. Ще більшого ефекту було досягнуто завдяки застосуванню комплексного легування алюмінієм та рідкісноземельними елементами, підібраними в оптимальних пропорціях [3].

Рідкісноземельні елементи були опробовані у всіх відомих технологічних методах з метою покращити властивості, отриманих з їх використанням, епітаксійних шарів та структур. Перші успіхи в цьому напрямку стимулювали цілий ряд робіт, в котрих для дослідження впливу РЗЕ на властивості A₃B₅ матеріалів, були залучені різні технологічні методи: методи нарощування кристалів [1], рідиннофазна епітаксія, молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) [1], МОС-гідридна технологія [4], іонне легування [5]. Проте, результати, досягнуті кожним із цих методів виявились дуже різними. Причиною такої різноманітної поведінки властивостей кристалів та шарів є надзвичайно висока хімічна активність РЗЕ, та фізико-хімічні особливості кожного із застосовуваних технологічних методів.

В одній із перших робіт, де методом МОС-

гідридної епітаксії (один із різновидів газофазної епітаксії) були отримані шари InP, леговані ітербієм. Епітаксійні плівки InP мали n-тип провідності з концентрацією електронів ($1 \cdot 10^{15} \cdot 10^{16}$) см^{-3} [6]. Про рухливість електронів не повідомлялось. Максимальна концентрація атомів ітербію в шарах InP становила $(5-6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В наступному, також не було повідомлень про значне покращення параметрів шарів A_3B_5 , отриманих методом газофазної епітаксії. Причиною цього є особливість проведення газофазних процесів, де всі компоненти газової атмосфери контактують із стінками кварцевого реактора. Внаслідок розпаду металоорганічної сполуки (носія РЗЕ), цей елемент взаємодіє із кварцом, відновлюючи його до легкого SiO, який потрапляючи в зону реакції, забруднює епітаксійну плівку кремнієм.

Найкращих результатів було досягнуто при використанні їх в методі рідиннофазної епітаксії. На відміну від решти технологічних методів, де роль РЗЕ зводиться до гетерування неконтрольованих домішок в матриці напівпровідника, в РФЕ, більшість неконтрольованих домішок залишається за межами напівпровідника в розчині-розплаві у виді сполук з РЗЕ, і тільки, невелика кількість атомів РЗЕ може потрапити в кристалічну ґратку, де виконує роль гетеруючих центрів. Завдяки застосуванню РЗЕ в РФЕ вдалося досягнути значного покращення електрофізичних, оптичних та структурних параметрів більшості напівпровідникових матеріалів A_3B_5 при значному спрощенні їх технології отримання.

Базуючись, на отриманих результатах по отриманню чистих епітаксійних шарів методом РФЕ, є сенс поєднати переваги, що дає застосування РЗЕ, із традиційною методикою газофазної епітаксії сполук A_3B_5 .

В даній роботі розглядається один із способів покращення параметрів шарів GaAs, отриманих методом газотранспортних реакцій в системі Ga-AsCl₃-H₂, який базується на використанні галієвого джерела з додаванням ітербію попередньо відпаленого при високих температурах в атмосфері високочистого водню.

В запропонованому в даній роботі варіанті газофазної епітаксії сполук A_3B_5 методом газотранспортних реакцій в системі Ga-AsCl₃-H₂ технологічний процес розбивається на дві стадії. На першій стадії джерело з добавкою оптимальної кількості рідкісноземельного елемента розміщується у відкритому графітовому контейнері і відпалюється при високих температурах ($1150 \pm 25^\circ\text{C}$) впродовж не менше 12 годин. Вибір графітового контейнера зумовлений тим, що кварцеву оснастку рідкісноземельні елементи розкисляють і тим самим забруднюють епітаксійні шари кремнієм. Вибір температури відпалу галієвого джерела GaAs $T_v = 1150 \pm 25^\circ\text{C}$ зумовлений тим, що при 1100°C всі компоненти, а також подвійна сполука YbGa₂ ($T_{пл} \text{ YbGa}_2 = 1100^\circ\text{C}$), яка утворюється внаслідок взаємодії галію з ітербієм, знаходяться в рідкому стані і тому не утворює двофазного розчину в якому

погіршується взаємодія ітербію із фоновими домішками (переважно з хімічними елементами шостої групи).

На другій стадії технологічного процесу відпалене галієве джерело в графітовому контейнері розміщується у високотемпературній зоні ($780-850^\circ\text{C}$) установки газофазної епітаксії, а підкладка GaAs, для нарощування епітаксійних шарів, встановлюється в низькотемпературній зоні ($730-750^\circ\text{C}$). Кристалізація епітаксійних шарів здійснюється згідно стандартних технологічних режимів, характерних для газофазної епітаксії в системі Ga-AsCl₃-H₂.

Для керованого впливу на властивості епітаксійних шарів GaAs необхідно встановити оптимальні концентрації ітербію в галієвому джерелі, що використовується в газофазній епітаксії, при котрих забезпечуються мінімальні концентрації та максимальні рухливості електронів і зберігається досконала морфологія епітаксійного шару.

З цією метою була поведена серія експериментів по відпалу галієвого джерела з різними концентраціями ітербію – від 0 до 0,15 ат%. Епітаксійні шари GaAs нарощені з використанням цих джерел мали товщину 7-12 мкм та різну морфологію поверхні. Від дзеркальної – до поверні з дефектами у вигляді канавок, орієнтовних вздовж кристалографічних осей.

Загальна тенденція поведінки електрофізичних параметрів в шарах n-GaAs виявилась у зменшенні концентрації електронів при зростанні кількості ітербію у розплаві. Причому, зменшення концентрації електронів супроводжується, як правило, зростанням їх рухливості.

На рис. 1 приведені дані отримані на основі вимірювання концентрації та рухливості електронів дослідних зразків n-GaAs, які вирощені методом газотранспортних реакцій в системі Ga-AsCl₃-H₂ з використанням галієвого джерела з додаванням ітербію, що піддавалось попередньому відпалу при температурі $1150 \pm 25^\circ\text{C}$ впродовж 12 годин.

На основі наших досліджень було виявлено існування критичної концентрації ітербію в розплаві, вище котрої морфологія епітаксійних шарів суттєво погіршується (шар стає мало придатним для фотолітографічних процесів). Розглянемо еволюцію морфології поверхні епітаксійних шарів GaAs, отриманих із галієвих розплавів, легованих ітербієм (рис. 2). Поверхня шару, отриманого із галієвого джерела, що містить не більше 0,05 ат% ітербію, має характерну морфологію поверхні у виді невисоких терас (рис. 2а), висота яких, залежить від концентрації трихлориду арсену в газовому потоці та розорієнтації підкладки.

Збільшення кількості ітербію у розплаві до 0,09 ат % приводить до еволюції рельєфу від терас до великої кількості дрібних виступів однаково орієнтованих. Катастрофічні зміни поверхні шару спостерігаємо, якщо кількість ітербію становить 0,14 ат % та більше (рис. 2 в). При використанні таких джерел у газофазній епітаксії кристалізовані

епітаксійні шари містять дефекти плівки у виді пірамід, призм тощо. Причому такі дефекти можуть поширюватись майже на всю товщину шару. Морфологія поверхні епітаксійного шару погіршується настільки, що утруднюється проведення вимірювань електрофізичних параметрів з використанням методики ефекта Холла.

Як видно із рисунків та фотографій поверхні епітаксійних шарів n-GaAs, вирощених методом

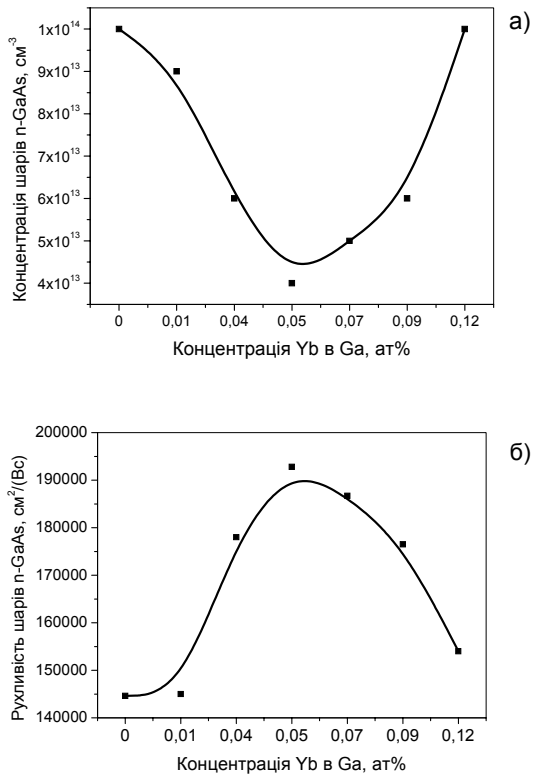
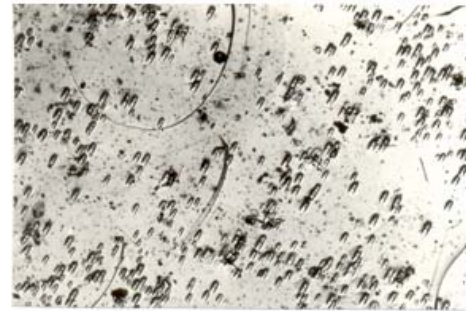


Рис. 1. Залежність електрофізичних параметрів концентрації (а) та рухливості (б) шарів n-GaAs (77 К) від концентрації Yb в галієвому джерелі, ат%.

газотранспортних реакцій з використанням галієвого джерела з додаванням ітербію в кількості 0,05-0,07 ат% дозволяє досягнути підвищення рухливості електронів приблизно в 1,3 рази у порівнянні із параметрами шарів вирощених із галієвого джерела без додавання ітербію.

Для пояснення спостережених нами особливостей поведінки електрофізичних властивостей та морфології епітаксійних шарів можна запропонувати такий підхід. Оскільки, основними фоновими домішками в галієвих розплавах є кремній, сірка, телур, магній, а також кисень, то ітербій в розплаві при високих температурах взаємодіє з цими домішками з утворенням малорухливих комплексів у розчині-розплаві. Завдяки цьому зменшується кількість цих елементів, які можуть утворювати леткі хлориди і переноситись через газову фазу в



б



а



в

Рис. 2. Фотографії (×100) поверхні епітаксійних шарів GaAs отриманих методом газотранспортних реакцій в системі Ga – AsCl₃ – H₂ із галієвих джерел легованих різними концентраціями ітербію: а) 0,05 ат %; б) 0,09 ат %; в) 0,14 ат %.

низькотемпературну зону осадження потрапляючи в епітаксійний шар, що кристалізується. Наслідком цього є зменшення концентрації електронів та підвищення їх рухливості.

На основі викладених міркувань можна припустити, що домінуючим фактором, який визначає властивості шарів GaAs, отриманих із галієвого джерела, легованого РЗЕ, є його хімічна активність по відношенню до фонових домішок.

Досліджений нами ефект впливу рідкісноземельних елементів на морфологію епітаксійних шарів GaAs і, зокрема, встановлення існування критичної концентрації РЗЕ в розплаві, вище котрої морфологія плівок суттєво погіршується, дають підстави стверджувати про існування значного впливу РЗЕ на фізико-хімічні процеси формування епітаксійних шарів. Морфологічна неоднорідність плівок є результатом різних швидкостей

зародкоутворення та особливостей їх укрупнення на різних ділянках підкладки. Наслідком цих процесів є неоднчасне зарощування поверхні підкладки епітаксійним шаром і як результат – неоднорідність рельєфу його поверхні.

Досліджені особливості нарощування шарів GaAs газофазною хлоридною епітаксією в системі

Ga-AsCl₃-H₂, з використанням галієвого джерела легованого ітербієм показали, що цей спосіб може бути з успіхом використаний, при оптимально підібраних концентраціях ітербію в галієвому джерелі, для відтворюваного нарощування епітаксійних шарів з високою рухливістю електронів.

- [1] В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захаренков. Редкоземельные элементы в полупроводниках A³B⁵ // *ФТП*, **21**(4), сс. 610-630 (1990).
- [2] 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. 80-82 (1983).
- [3] 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).
- [4] R.S. Smith, H.D. Muller, H. Ennen. Erbium doping of molecular beam epitaxial GaAs // *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1), pp. 48-51 (1987).
- [5] Д. Палмер, В.А. Дравин, В.М. Коннов. Характеризация элеткролюминесцентных структур на основе арсенида галлия, ионно-легированного Yb и O₂ // *ФТП*, **35**(3), сс. 339-343 (2001).
- [6] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei. Yb-doped InP grown by metalorganic chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.*, **50**(15), pp. 977-979 (1987).

S.I. Krukovsky², D.M. Zayachuk¹, I.O. Mrykhin^{1,2}, Yu.S. Mykhashchuk¹

The Epitaxial Layers GaAs Obtained by Vapor Phase Epitaxy with Using the Gallium Source Dopped by Ytterbium

¹Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine

²Scientific research company "Carat", 79031, Ukraine, Lviv, Stryjska Str., 202,

e-mail: carat207@i.ua . tel. (032)2422021

Materials of the article are devoted to one of the methods of improvement parameters of GaAs layers, obtained by gas-transport reactions method in the system Ga-AsCl₃-H₂ which is based on using a gallium source with ytterbium addition preliminary annealed at high temperatures in the atmosphere of high-clean hydrogen. Investigated features of increasing GaAs layers showed that this method can be used, at optimum neat concentrations of ytterbium in the gallium source, for reproduced increasing of epitaxial layers with high mobility of electrons.