

УДК 621.315.592

СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaAs И $Al_xGa_{1-x}As$, ПОЛУЧЕННЫХ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ ИЗ ГАЛЛИЕВОГО РАСПЛАВА С ДОБАВКОЙ Yb

© 1996 г. Г. Н. Семенова, Т. Г. Крыштаб, В. П. Кладько,
С. И. Круковский, А. В. Свительский

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 17.04.95 г.

Методом жидкофазной эпитаксии с добавкой редкоземельного элемента Yb в галлиевый расплав получены эпитаксиальные слои $Al_xGa_{1-x}As$ и GaAs. Измерения электрофизических параметров, фотолюминесценции и стехиометрии показали, что при введении РЗЭ существует оптимальная концентрация Yb в расплаве ($N_{Yb}^* \sim 0.5 \times 10^{-4}$ ат. долей), позволяющая получать высококачественные слои. При этой концентрации Yb в основном выполняет роль геттера остаточных примесей и катализатора гетерогенного равновесия в расплаве, его вхождение в виде единичных атомов в твердую фазу не ухудшает электрофизические параметры слоев.

При введении в расплав небольших добавок РЗЭ методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) получают особо чистые нелегированные слои GaAs [1, 2], InP [3], InGaAs [4]. При этом используются эффективные геттерирующие свойства РЗЭ, а степень очистки зависит от исходной чистоты материалов, особенностей технологического процесса [2], а также вида РЗЭ. Однако вопрос о форме вхождения примесей РЗЭ в состав эпитаксиальных слоев (ЭС) (в виде единичных атомов и/или микровключений) до настоящего времени является дискуссионным. Количественные прямые оценки содержания РЗЭ в ЭС $A^{III}B^V$ в

зависимости от его содержания в расплаве весьма противоречивы (например, [5]).

Для понимания влияния РЗЭ на формирование свойств ЭС, полученных методом ЖФЭ, и механизмов их вхождения в твердую фазу нами проведены эксперименты на ЭС GaAs при различных концентрациях Yb в расплаве [6]. Согласно полученным результатам, были выбраны оптимальные условия выращивания ЭС $Al_xGa_{1-x}As$.

ЭС GaAs и $Al_xGa_{1-x}As$ толщиной 6–12 мкм выращивали в идентичных условиях из расплава Ga на подложках из полужолирующего GaAs (100) в потоке водорода (~15 л/ч) при температуре

Параметры исследуемых эпитаксиальных слоев GaAs и $Al_xGa_{1-x}As$

ЭС	$d_{\text{слой}}, \text{мкм}$	Легированная примесь	$N_{Yb}^* \times 10^4$, ат. доли	Тип проводимости	$\mu_{300 \text{ К}}, \text{см}^2/(\text{В с})$	$n, p, \text{см}^{-3}$
GaAs	11	—	—	<i>n</i>	2600	7.5×10^{17}
GaAs	8.2	Yb	0.01	<i>n</i>	3840	1.3×10^{17}
GaAs	8.8	Yb	0.18	<i>n</i>	3530	1.3×10^{17}
GaAs	7.3	Yb	0.34	<i>n</i>	3000	4.6×10^{16}
GaAs	6.0	Yb	0.48	<i>n</i>	5000	3.0×10^{16}
GaAs	10.0	Yb	0.49	<i>n</i>	3700	1.4×10^{17}
GaAs	9.2	Yb	0.64	<i>n</i>	4200	7.3×10^{16}
GaAs	10.3	Yb	0.81	<i>n</i>	4400	2.0×10^{16}
AlGaAs	12.8	Al	2.32	<i>n</i>	3400	1.0×10^{17}
AlGaAs	12.0	Yb	0.48	<i>p</i>	400	4.2×10^{14}
		Al	2.32			

начала эпитаксии $\leq 680^\circ\text{C}$, скорость охлаждения составляла для ЭС GaAs $\sim 1.2^\circ\text{C}/\text{мин}$ и для AlGaAs $0.7^\circ\text{C}/\text{мин}$. Концентрацию Yb в Ga-расплаве (N_{Yb}^*) варьировали для слоев GaAs ($0 \leq N_{\text{Yb}}^* \leq 8 \times 10^{-4}$ ат. долей). Для насыщения расплава мышьяком использовали поликристаллический GaAs (АГН-1), время гомогенизации расплава составляло ≥ 1.5 ч аналогично [7]. Использовались графитовые кассеты, отожженные в водороде в течение 5 ч при температуре $\sim 950^\circ\text{C}$.

В ЭС GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ контролировали концентрацию свободных носителей заряда (n, p) и их подвижность (по эффекту Холла); стехиометрию (методом измерения интегральной отражательной способности квазизапрещенных отражений (ИОС КЗО) [8, 9]) и структурное совершенство (методом рентгеновской топографии и дифрактометрии); концентрацию остаточных акцепторов [10] и центров излучения (методом низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ)). Параметры слоев приведены в таблице.

Детальное изучение изменений параметров ЭС GaAs в зависимости от концентрации Yb в расплаве показало, что многие из них, в частности стехиометрия, положение максимума краевой полосы люминесценции и ее полуширина, подвижность, немонотонно связаны с увеличением N_{Yb}^* . Зависимости некоторых из указанных параметров от концентрации Yb в расплаве приведены на рис. 1. На основании совокупности всех экспериментальных результатов нами предложены качественная модель влияния РЗЭ на формирование свойств ЭС и механизм вхождения Yb в состав ЭС GaAs. Концентрационный интервал N_{Yb}^* можно разбить на две области. Первая область – концентрация РЗЭ в расплаве $N_{\text{Yb}}^* \leq 0.48 \times 10^{-4}$ ат. долей: при минимальных концентрациях Yb является в основном геттером остаточных примесей и одновременно катализатором гетерогенного равновесия в расплаве, изменяющим стехиометрию ЭС; при увеличении N_{Yb}^* иттербий входит в состав твердой фазы в незначительных количествах в виде единичных атомов. При увеличении содержания РЗЭ $N_{\text{Yb}}^* > 0.48 \times 10^{-4}$ ат. долей, т.е. при переходе во вторую область, оставаясь геттером и катализатором, Yb входит в состав ЭС в виде микровключений, при этом процессы коагуляции усиливаются с увеличением N_{Yb}^* . Таким образом, при использовании Yb в галлиевом расплаве существует некоторая область его концентраций, при которой появляется возможность получения достаточно чистых, стехиометричных, с хорошими электрофизическими параметрами ЭС GaAs.

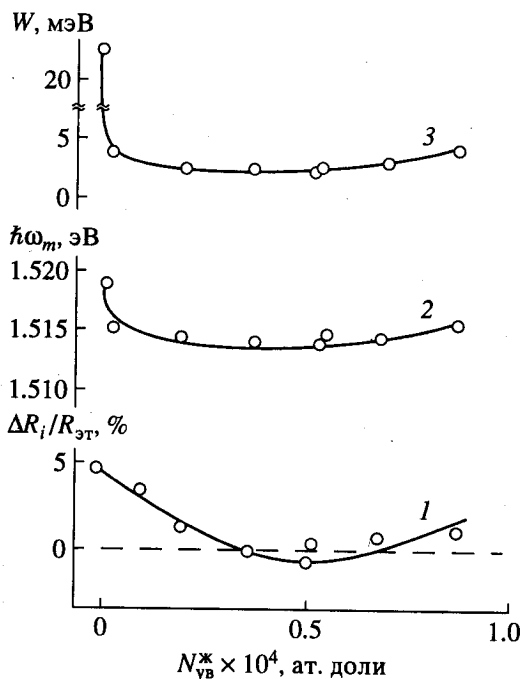


Рис. 1. Зависимости величины ИОС КЗО для отражения 200 (1) (пунктир соответствует интегральной отражательной способности КЗО стехиометричного кристалла GaAs) положения максимума краевой люминесценции и ее полуширины при 4.2 К (2, 3 соответственно) от концентрации Yb в расплаве.

Эти представления были использованы при выборе условий получения пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Их выращивали при концентрации N_{Yb}^* , соответствующей оптимальному ее значению для ЭС GaAs ($\sim 4.8 \times 10^{-4}$ ат. долей). Полученные в одних и тех же условиях и при одинаковых добавках Al в расплаве ($N_{\text{Al}}^* = 2.32 \times 10^{-4}$ ат. долей) ЭС $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с использованием Yb и без него резко отличались по электрофизическим характеристикам (таблица). На уровне разрешающей способности используемых рентгеновских топографических и дифрактометрических методов изменений структурного совершенства ЭС, полученных при различных условиях, не наблюдалось. Нам удалось добиться достаточно высоких параметров как по подвижности, так и по концентрации свободных носителей заряда, что свидетельствует о правильности используемых представлений о выборе оптимальных навесок Yb.

Сравнение спектров ФЛ для ЭС GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (без Yb) показывает некоторое улучшение их качества (например, увеличение интенсивности краевой полосы излучения и сужение ее полуширины), что, очевидно, связано с влиянием самого Al на формирование свойств пленок [11]. Характеристики краевой полосы, полученные

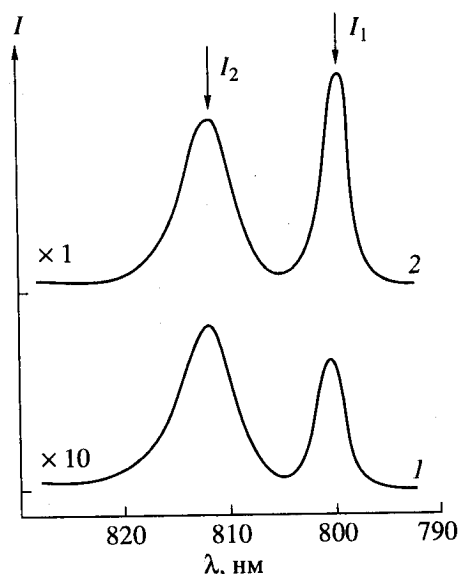


Рис. 2. Спектры ФЛ в краевой области (0.79–0.83 мкм) при $T = 4.2$ К для ЭС $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{As}$ без Yb (1) и с добавкой Yb (2).

при обработке спектров ФЛ, измеренных при различных температурах, свидетельствуют о достаточно высоком качестве ЭС $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Типичные спектры ФЛ для ЭС $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{As}$ с Yb и без него при $T = 4.2$ К приведены на рис 2. Сравнение спектров ФЛ для ЭС $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{As}$ с Yb и без него показало, что при улучшении параметров ЭС наблюдается незначительный сдвиг положения максимума краевой полосы в сторону меньших энергий (на ~ 3 мэВ) без существенного изменения ее полуширины ($W \sim 5.8$ мэВ). Это может быть связано с несколькими процессами, происходящими при формировании ЭС. Так, можно предположить, что Yb с атомным радиусом, существенно превышающим атомный радиус Ga ($r_{\text{Yb}} \gg r_{\text{Ga}}$), входит в ЭС и возникающие при этом в слое деформации сжатия (в подложке – растяжения) вызывают к смещению максимума в сторону больших энергий, а уменьшение содержания Al приводит к сдвигу максимума в противоположную сторону. Поэтому однозначно судить об изменении величины x , которая определялась для слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ без Yb, в ЭС с Yb трудно. Однако можно предположить, что концентрация Al в ЭС несколько ниже.

¹ Расчет состава твердых растворов в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ проводили по формуле $\hbar\omega_1(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}) = \hbar\omega_1(\text{GaAs}) + 1.247x$, где x – мольная доля Al, $\hbar\omega_1$ – энергетическое положение максимума краевой полосы ФЛ при $T = 4.2$ К. В диапазоне $0 < x < 0.1$ влияние внутренних механических напряжений, возникающих из-за рассогласования параметров решеток пленки и подложки ($\epsilon < 10^{-5}$), не учитывали. Однородность состава ЭС AlGaAs контролировали при послойном травлении.

Изменения, наблюдаемые при измерениях ИОС КЗО для ЭС $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, также свидетельствуют об изменениях в стехиометрии при добавлении в расплав Yb. При этом величина уменьшения ИОС при добавлении Yb в расплав составляет $\sim 10\%$, что намного больше, чем изменения ИОС, наблюдаемые для пленок GaAs, выращенных из расплава с аналогичным содержанием Yb. Это может быть связано как с уменьшением концентрации Al в эпитаксиальной структуре, так и с незначительным увеличением концентрации Yb, входящего в состав ЭС [9] (в предположении, что все атомы Al занимают места в Ga-подрешетке – Al_{Ga} и все атомы Yb также располагаются в Ga-подрешетке – Yb_{Ga}). Поскольку на величину ИОС эти два процесса оказывают противоположное влияние, однозначно судить об изменении x [9] из данных КЗО затруднительно. Однако, если использовать представления о влиянии Yb на процессы формирования свойств пленок GaAs, то весьма вероятно уменьшение величины x , что согласуется с результатами ФЛ.

Таким образом, использование Yb в расплаве Ga в некотором диапазоне его концентрации ($N_{\text{Yb}}^* \approx 4.8 \times 10^{-4}$ ат. долей) позволяет получить достаточно чистые ЭС $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ методом ЖФЭ, при этом присутствие Yb в ЭС не оказывает влияния на электрофизические параметры слоев. Однако наличие в растворе-расплаве РЗЭ может изменить долю Al в ЭС AlGaAs по сравнению с ЭС, полученным без Yb. Это необходимо учитывать при отработке технологии, и вопрос может быть окончательно решен только при использовании прямых высокоразрешающих методов контроля состава твердой фазы, что требует дальнейших исследований.

Тем не менее проведенные исследования показали, что для конкретного РЗЭ (в настоящей работе – Yb) существует оптимальное его содержание в расплаве (когда РЗЭ еще не оказывает влияния на электрофизические параметры), позволяющее получать высококачественные ЭС как бинарных, так и тройных соединений для промышленного использования.

Выполнение данной работы частично финансировалось ГКНТ Украины (контракт 4.3/471).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев К.С., Якушева Н.А., Шамирзаев Т.С. и др. Влияние легирования гадoliniем висмутового раствора-расплава на остаточные примеси в эпитаксиальном GaAs // ФТП. 1993. Т. 27. № 9. С. 1473–1479.
2. Воронина Т.И., Лагунова Т.С., Саморуков Б.Е., Стругов Н.А. Свойства эпитаксиальных слоев арсенида галлия, легированных редкоземельными элементами // ФТП. 1988. Т. 22. № 1. С. 147–150.

3. Wu M.-C., Chiu C.-M. Very High Purity InP Layer Grown by Liquid-Phase Epitaxy Using Erbium Gettering // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 1. P. 468–470.
4. Pödör B., Csontos L., Somogyi K. Photoluminescence and Double-Crystal X-Ray Study of InGaAs/InP: Effect of Rare Earth (Dysprosium) Addition During Liquid Phase Epitaxial Growth // Acta Phys. Pol. A. 1995. V. 87. № 2. P. 465–468.
5. Беспалов В.А., Елкин А.Г., Журкин Б.Г. и др. Механизм влияния редкоземельных элементов на свойства слоев GaAs, выращенных жидкостной эпитаксией // Краткие сообщения по физике. 1987. № 9. С. 32–34.
6. Kryshab T.G., Semenova G.N., Klad'ko V.P. et al. GaAs Epilayers for Optoelectronics Grown by Liquid Phase Epitaxy Using Rare-Earth Elements 33 // E-MRS 1994 Spring Meeting. Final Book of Abstracts. Strasbourg. 1994. P. E-II/P15.
7. Семенова Г.Н., Крыштаб Т.Г., Кладько В.П. и др. Свойства эпитаксиальных слоев арсенида галлия при легировании галлиевого расплава иттербием или скандием // Укр. физ. журн. 1995. Т. 40. № 10. С. 1101–1106.
8. Кладько В.П., Семенова Г.Н., Крыштаб Т.Г. и др. Слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в системе Ga–Bi–Al–GaAs // ЖТФ. 1994. Т. 64. № 5. С. 103–106.
9. Fujimoto I. Non-Stoichiometry and Aspects of Heavy Doping in GaAs Revealed by X-Ray Quasi-Forbidden Reflection (XFR) Method // Proc. of Symposium on Non-Stoichiometry in Semiconductors of the International Conference on Advanced Materials. Strasbourg, 1991. P. 27–38.
10. Skowronski M., Bugajski M. Microdistribution of Carbon in Liquid Encapsulated Czochralski GaAs // Prace Instytutu Technologii Elektronowej. 1987. № 6. P. 47–54.
11. Дряпико Н.К., Коваленко В.Ф., Пека Г.П. Влияние изовалентной примеси Al на излучательную рекомбинацию GaAs // Укр. физ. журн. 1984. Т. 29. № 1. С. 65–69.