

УДК 621.315.592

І.А. Большакова, Я.Я. Кость, О.Ю. Макідо, Р.М. Стецко, Ф.М. Шуригін
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки,
Лабораторія Магнітних Сенсорів

ВЛАСТИВОСТІ ВІСКЕРІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Ga_xIn_{1-x}As$, ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ ХІМІЧНИХ ТРАНСПОРТНИХ РЕАКЦІЙ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ

© Большакова І.А., Кость Я.Я., Макідо О.Ю., Стецко Р.М., Шуригін Ф.М., 2013

I. Bolshakova, Ya. Kost, O. Makido, R. Stetsko, F. Shurygin

PROPERTIES OF $Ga_xIn_{1-x}As$ SOLID SOLUTION WHISKERS GROWN FROM VAPOR PHASE BY METHOD OF CHEMICAL TRANSPORT REACTIONS

© Bolshakova I., Kost Ya., Makido O., Stetsko R., Shurygin F., 2013

Наведені результати вирощування методом хімічних транспортних реакцій мікрокристалів твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}As$ з використанням в якості транспортера хлористого водню в закритому ампульному реакторі. Розроблені технологічні режими дали змогу отримати мікрокристали твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ в широкому діапазоні складів: $0,3 \leq x \leq 0,8$. Подано результати дослідження електрофізичних параметрів вирощених кристалів $Ga_xIn_{1-x}As$.

Ключові слова : пара-рідина-кристал, твердий розчин, мікрокристали, арсенід індію, арсенід галію.

Results of growing $Ga_xIn_{1-x}As$ solid solution microcrystals in hydrogen chloride environment by chemical transport reactions method in closed ampoule reactor are presented. The developed technological modes made it possible to obtain $Ga_xIn_{1-x}As$ solid solution microcrystals in a wide range of compositions $0.3 \leq x \leq 0.8$. Results of investigation into electro-physical parameters of obtained $Ga_xIn_{1-x}As$ crystals are presented.

Key words: vapor-liquid-crystal, solid solution, microcrystals, indium arsenide, gallium arsenide.

Вступ

Електронні прилади, виготовлені на основі напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$ та їх твердих розчинів, сьогодні знаходять щораз ширше застосування в різних сферах електроніки, телекомунікації та оптоелектроніки. Основна проблема, що стосується отримання тонких плівок твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$, – це відсутність узгодженої по ґратці напівізолюючої підкладки. Віскерні технології, зокрема механізм «пара-рідина-кристал» (ПРК-механізм), дозволяють елегантно вирішити цю проблему і вирощувати нано- та мікрокристали твердих розчинів у широкому діапазоні складів, оскільки при цьому підкладками для віскерів є фрагменти

полікристалічної плівки, осадженої на перших етапах процесу вирощування. Структурні дослідження показують високу кристалографічну досконалість віскерів, міцність, близьку до теоретичної, і багато інших унікальних властивостей [1]. Тверді розчини $Ga_xIn_{1-x}As$ складу $x=0,96$ використовують для потужних лазерів квазінеперервних хвиль [2], складу $x=0,8\div 0,9$ для лазерів на квантових точках з піковими довжинами хвиль генерованого випромінювання $1,22\text{--}1,25$ мкм [3]. Фотолюмінесценція $In_{0,4}Ga_{0,6}As/GaP_{0,15}As_{0,4}Sb_{0,45}/In_{0,4}Ga_{0,6}As$ структур на квантових точках в діапазоні $1,3\text{--}1,5$ мкм [4], робить такі структури перспективним для використання в оптичних лініях передачі сигналів, через низькі втрати загасання випромінювання таких довжин хвиль. Також різні склади твердих розчинів використовують для виготовлення приладів нічного бачення, транзисторів з високою рухливістю електронів тощо. Твердий розчин $Ga_xIn_{1-x}As$ ($x\geq 0,75$) є перспективним матеріалом для використання у якості чутливого елемента сенсорів фізичних величин у радіаційних умовах [5]. Вирощуванню методом хімічних транспортних реакцій з газової фази віскерів твердого розчину $GaAs\text{--}InAs$ складу з більшим вмістом $GaAs$ присвячена ця робота.

Технологія вирощування

Температурні режими вирощування мікросталів були визначені за результатами проведеного моделювання фізико-хімічних процесів для системи $InAs\text{--}GaAs\text{--}HCl$ [6]. Розроблена за цими даними технологія вирощування мікросталів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$, за якої джерела $InAs$ та $GaAs$ знаходились при однаковій температурі ($T = 730$ °C або $T = 800$ °C), дозволила отримати мікростали твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}As$ у вузькому діапазоні складів ($x=0,30\div 0,41$) [7]. Для розширення діапазону складів, а саме для одержання мікросталів твердого розчину із більшою кількістю галієвої складової, процес вирощування необхідно проводити за умови зменшення тиску парів хлоридів індію шляхом зменшення температури джерела $InAs$ зі збереженням температури джерела $GaAs$. З цих міркувань було прийнято рішення про рознесення джерел $InAs$ та $GaAs$ у ампульному реакторі для забезпечення різних температур цих вихідних речовин та вирощування мікросталів твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}As$ із збільшеним вмістом галієвої складової ($T_{GaAs}=760$ °C, $T_{InAs}=690\div 720$ °C).

Вирощування мікросталів твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}As$ проводили в тризонній печі опору з терморегуляторами РТ-0102 з використанням кварцових реакторів закритого типу довжиною 19 см і внутрішнім діаметром 1,8 см. Вихідними матеріалами слугували $InAs$ та $GaAs$, газом-носієм – хлористий водень HCl , тиск парів якого в ампулі $0,5$ атм. Враховуючи необхідність формування евтектики сплаву для ініціації ПРК-механізму, в реактор додатково вводили невелику кількість золота ($\sim 0,1$ мг), попередньо нанесеного на полікорову підкладку.

Вирощування мікросталів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ із різними температурами джерел вихідних компонентів з парової фази за ПРК-механізмом проводили в три етапи: 1) формування крапель металу-катализатора в зоні росту; 2) зародження лідерів твердого розчину; 3) нарощування кристалів до мікророзмірів. Необхідний температурний режим ($T_{дж}$ – температура зон джерел, T_p – температура зони росту) досягається при розташуванні ампули в температурному профілі печі (рис. 1).

На першому етапі основним процесом було утворення в зоні росту крапель золота, які є металом-катализатором зародження кристалів. Проведення цього етапу дає змогу активувати введене в реактор золото для подальшого формування евтектичного розплаву $In\text{--}Ga\text{--}As\text{--}Au$. Процес відбувався за температури зони джерела $T_{дж}\sim 20^\circ C$ та температури зони росту $T_p=690^\circ C$. Тривалість проведення першого етапу – 15 хв.

На другому етапі процесу вирощування, після переміщення реактора вздовж температурного профілю печі, відбувається утворення значного поперечного температурного градієнту, при якому дифузія компонентів паро-газової фази на підкладку стає ефективнішою. На цьому етапі відбувається зменшення температури зони росту від заданої на першому етапі до температури зони

росту третього етапу ($T_p = 630^\circ\text{C}$) зі швидкістю, що забезпечує необхідне перенасичення газової фази за основними компонентами та забезпечення процесу зародження лідерів $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ за ПРК-механізмом на основі евтектики In-Ga-As-Au . Тривалість другого етапу процесу ~ 10 хв.

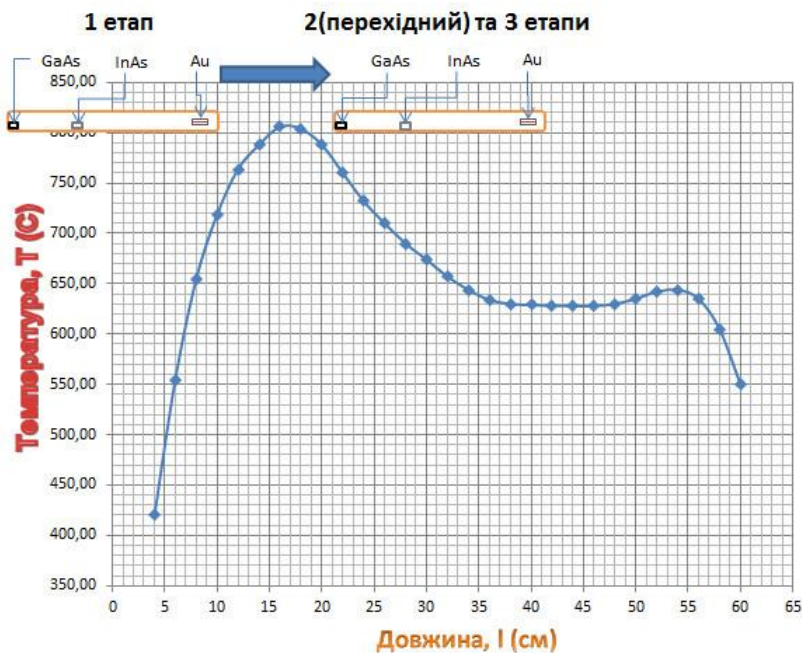


Рис. 1. Температурний профіль вирощування мікрочастин $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{As}$ за ПРК-механізмом

Після встановлення температури зони росту 630°C та температури зони джерел $690\text{--}760^\circ\text{C}$, відбувається нарощування лідерів до мікророзмірів. Процес відбувається у дифузійній області, оскільки лімітуючою стадією його є дифузія утворених газових компонентів із зони джерела у зону росту. Тривалість третього етапу нарощування мікрочастин твердого розчину становить 1,5–3 год. Від тривалості третього етапу залежать остаточні розміри вирощених частин твердого розчину.

Отримані за розробленою технологією мікрочастини твердого розчину $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{As}$ мають переважно форму поперечного перерізу у вигляді трикутника з дзеркальними гранями та геометричні розміри: ширина грані – до 0,3 мм, довжина – 5–15 мм.

Таблиця 1

Температурні режими вирощування мікрочастин твердого розчину $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ різного складу

№	Матеріал	Температура процесу $T, ^\circ\text{C}$			Вміст компонентів моль %		Співвідношення елементів третьої групи в твердому розчині	
		$T_{\text{дж}}$		T_p	InAs	GaAs	$I-x$	x
		GaAs	InAs				In	Ga
1	$\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{0,67}\text{As}$	800		760	67	33	0,67	0,33
2	$\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{As}$	730		640	70	30	0,70	0,30
3	$\text{Ga}_{0,41}\text{In}_{0,59}\text{As}$	760		630	59	41	0,59	0,41
4	$\text{Ga}_{0,38}\text{In}_{0,62}\text{As}$	760	720	630	62	38	0,62	0,38
5	$\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$				53	47	0,53	0,47
6	$\text{Ga}_{0,54}\text{In}_{0,46}\text{As}$	760	710	630	46	54	0,46	0,54
7	$\text{Ga}_{0,63}\text{In}_{0,37}\text{As}$				37	63	0,37	0,63
8	$\text{Ga}_{0,64}\text{In}_{0,36}\text{As}$	760	690	630	36	64	0,36	0,64
9	$\text{Ga}_{0,80}\text{In}_{0,20}\text{As}$				20	80	0,20	0,80

Склад вирощених кристалів був визначений методом рентгенівського мікроаналізу за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЭММА-102-02. Залежність складу отриманих віскерів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ від температурного режиму третього етапу процесу вирощування наведена у табл. 1.

З одержаних результатів видно, що зменшення температури джерела InAs, яке приводить до зменшення тиску парів хлоридів індію, дає змогу змінити співвідношення індієвої та галієвої складових у вирощених мікрокристалах твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$. Така технологія дозволяє одержати мікрокристали $Ga_xIn_{1-x}As$ у широкому діапазоні складів ($0,3 < x < 0,8$).

Властивості мікрокристалів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$

Дослідження електрофізичних параметрів вирощених кристалів $Ga_xIn_{1-x}As$ проводили на вимірювальному стенді ПІ-3 Лабораторії Магнітних Сенсорів в магнітному полі індукцією 670 мТл, при робочому струмі 10 мА та температурі вимірювання 300 К. Похибка вимірювань становила $\pm 1\%$.

Значення основних кінетичних коефіцієнтів (постійна Холла, концентрація носіїв заряду, питомий опір та рухливість) досліджуваних мікрокристалів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ в широкому діапазоні складів за кімнатної температури наведені в табл. 2.

Для теоретичних розрахунків концентрації власних носіїв заряду твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ залежно від його складу запропонована така емпірична формула [8]:

$$n_i = (N_c \cdot N_v)^{1/2} \exp(-E_g / (2k_B T)), \quad (1)$$

де N_c – густина станів у зоні провідності, N_v – густина станів у валентній зоні, E_g – ширина забороненої зони, k_B – постійна Больцмана, T – температура.

Таблиця 2

Електрофізичні параметри кристалів $Ga_xIn_{1-x}As$ при $T = 300$ К

N	Склад $Ga_xIn_{1-x}As$		Постійна Холла R_x , см ³ /Кл	Концентрація н.з. п, см ⁻³	Питомий опір $\rho \cdot 10^4$, Ом · см	Рухливість н.з. μ, см ² /Вс
	x	1-x				
1	0,32	0,68	16,33	$3,8 \cdot 10^{17}$	16,92	9652
2	0,32	0,68	13,92	$4,5 \cdot 10^{17}$	26,32	5290
3	0,35	0,65	10,18	$6,1 \cdot 10^{17}$	67,57	1506
4	0,40	0,60	10,23	$6,1 \cdot 10^{17}$	13,33	7669
5	0,47	0,53	13,35	$4,7 \cdot 10^{17}$	33,50	3986
6	0,54	0,46	22,86	$2,7 \cdot 10^{17}$	35,14	6506
7	0,63	0,37	63,19	$9,9 \cdot 10^{16}$	163,52	3864
8	0,64	0,36	18,80	$3,3 \cdot 10^{17}$	24,97	7530
9	0,80	0,20	151,88	$4,1 \cdot 10^{16}$	396,83	3827

Проведені розрахунки концентрації вільних носіїв заряду для різних складів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ за емпіричною формулою (1) показали, що існує залежність концентрації вільних носіїв заряду твердого розчину від вмісту галієвої складової у ньому (рис. 2, а). Одержана залежність концентрації вільних носіїв заряду для мікрокристалів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ для складів $x=0,3 \div 0,8$ при $T = 300$ К, отримані експериментально, має подібний характер (рис. 2, б).

Така подібність отриманих експериментальних та теоретичних залежностей концентрацій власних носіїв заряду від складу твердого розчину підтверджують отримання якісних мікрокристалів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$.

На рис. 3 наведено теоретичні [8] та експериментальні графіки залежності рухливості носіїв заряду від складу твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ для зразків з концентрацією носіїв

заряду $n = (1 \div 7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Як видно з отриманих залежностей, спостерігається певна відповідність експериментальних результатів до теоретично розрахованих.

Незначне відхилення характеру експериментальних кривих від характеру теоретично отриманих залежностей може бути зумовлене неконтрольованими домішками, які вводяться у кристали твердого розчину $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ під час їх вирощування з газової фази. Кількісний та якісний склад неконтрольованих домішок залежить від чистоти вихідних матеріалів.

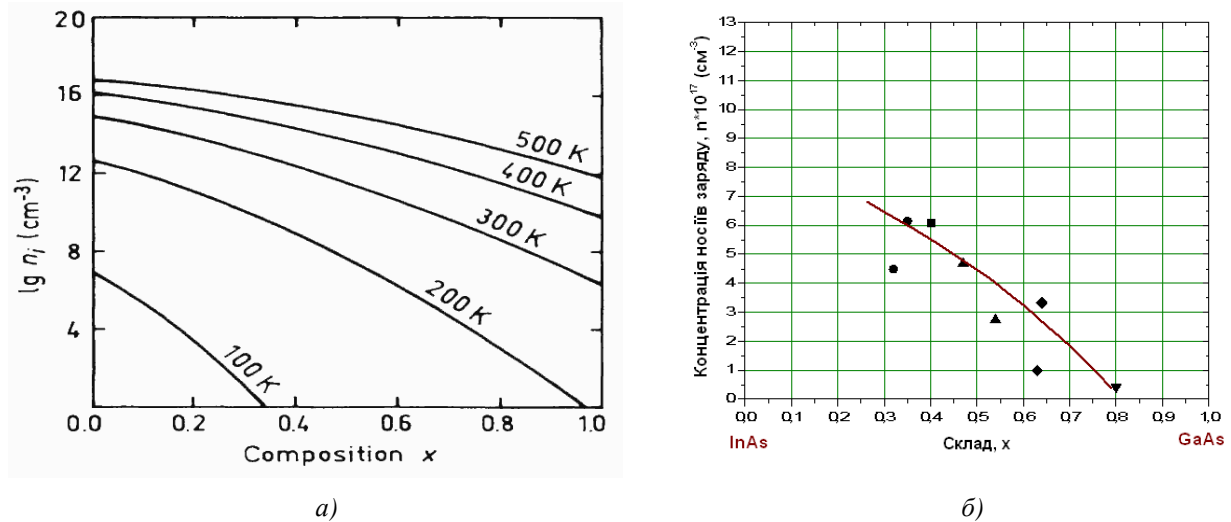


Рис. 2. Теоретична (а) та експериментальна (б), при $T = 300 \text{ K}$ залежності концентрації носіїв заряду від складу твердого розчину $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$

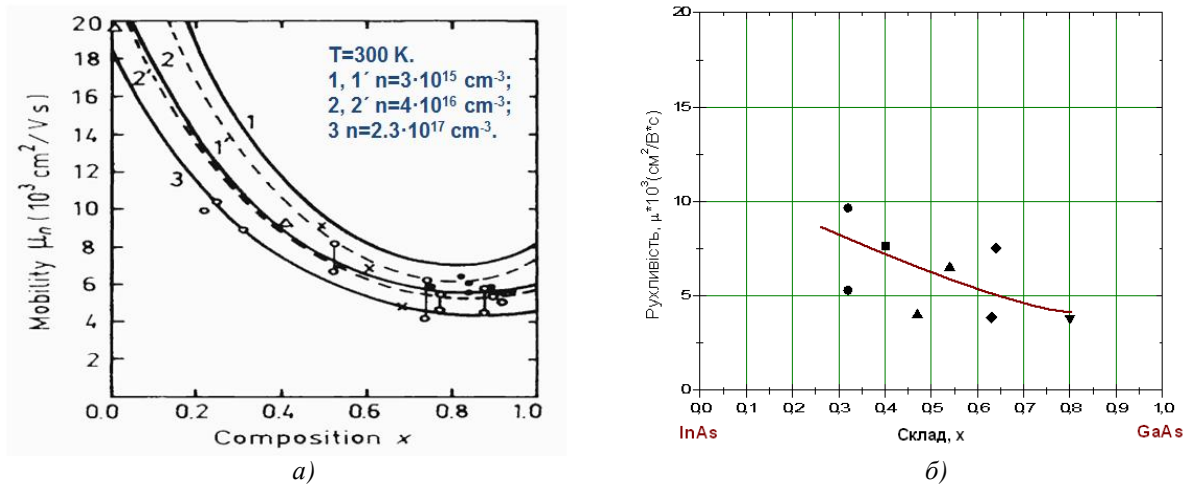


Рис. 3. Теоретична (а) та експериментальна (б), при $T = 300 \text{ K}$ залежності рухливості носіїв заряду від складу твердого розчину $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ ($n = 1 \div 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)

На рис. 4 та 5 наведено результати проведених вимірювань температурних залежностей постійної Холла (рис. 4, а), питомого опору (рис. 4, б) та рухливості (рис. 5) в мікрокристалах твердого розчину $\text{Ga}_{0,32}\text{In}_{0,68}\text{As}$ та мікрокристалах InAs з близькою концентрацією вільних носіїв заряду.

Характер зміни постійної Холла, питомого опору та рухливості носіїв заряду вирощених мікрокристалів твердого розчину $\text{Ga}_{0,32}\text{In}_{0,68}\text{As}$ з домінуючим вмістом індієвої складової у досліджуваному інтервалі температур відповідає поведінці цих параметрів для мікрокристалів InAs n-типу провідності, вирощених методом газотранспортних реакцій. Для даних кристалів $\text{Ga}_{0,32}\text{In}_{0,68}\text{As}$ перехід до власної провідності відбувається за температури $\sim 350 \text{ K}$.

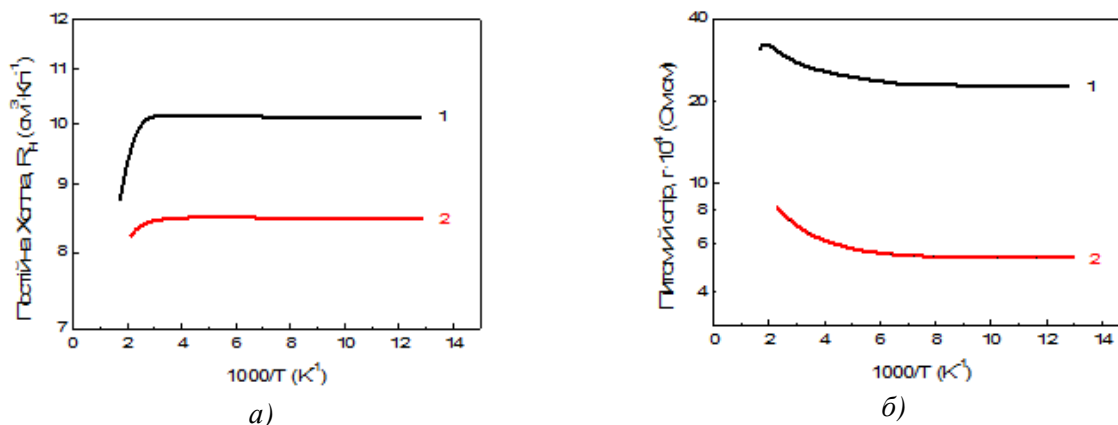


Рис.4. Температурні залежності постійної Холла (а) та питомого опору (б) у кристалах:
 1 – $Ga_{0,32}In_{0,68}As$ ($n=4,5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$); 2- $InAs$ ($n=7 \cdot 10^{17} cm^{-3}$)

Висновки

Розроблена технологія вирощування мікрокристалів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ з парової фази за механізмом пара-рідина-кристал дає можливість отримувати досконалі кристали n-типу провідності з різним вмістом GaAs у твердому розчині – від 30 моль% (при $T_{дж} = 800 \text{ }^\circ C$, $T_p = 760 \text{ }^\circ C$) до 80 моль% (при $T_{дж(GaAs)} = 760 \text{ }^\circ C$, $T_{дж(InAs)} = 690 \text{ }^\circ C$, $T_p = 630 \text{ }^\circ C$) довжиною до 15 мм з поперечним перерізом у вигляді трикутника з сторонами 0,2–0,3 мм. Отримані результати показали залежність електрофізичних параметрів вирощених кристалів твердого розчину від його складу та їх відповідність теоретично одержаним результатам. Проведені дослідження підтверджують можливість технологічного регулювання складу твердого розчину і, відповідно, його електрофізичних параметрів, що створює перспективи щодо застосування такого матеріалу в якості чутливого елемента різних електронних приладів.

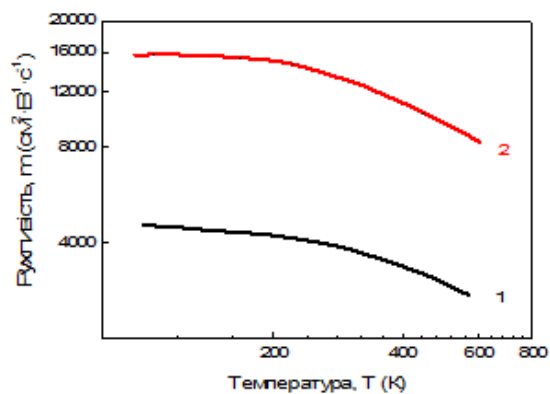


Рис. 5. Температурні залежності рухливості н.з. у кристалах: 1 – $Ga_{0,32}In_{0,68}As$ ($n=4,5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$); 2- $InAs$ ($n=7 \cdot 10^{17} cm^{-3}$)

1. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения. Обзор // Физика и техника полупроводников. – 2009. –Т. 43, вып. 12. – С. 1585–1628.
2. Toshiyuki Kawashima, Tomokazu Ichii, Takeshi Kanzaki, Masanobu Yamanaka, Yasukazu Izawa, Sadao Nakai, Hirofumi Kan. Thermal- and Spectral-Characteristics of High-Power Quasi-Continuous Wave 940-nm InGaAs Diode Laser Arrays // Optical Review. – 2000, – Vol. 7, Is. 6, pp 520–524.
3. G. T. Liu, A. Stintz, H. Li, T. C. Newell, A. L. Gray, P. M. Varangis, K. J. Malloy, and L. F. Lester. The Influence of Quantum-Well Composition on the Performance of Quantum Dot Lasers Using InAs/InGaAs Dots-in-a-Well (DWELL) Structures// IEEE J. OF QUANTUM ELECTRONICS. – 2000 – Vol. 36, N. 11, pp 1272–1279.
4. P. Dowd, W. Braun, David J. Smith, C. M. Ryu, C.-Z. Guo et al. Long wavelength (1.3 and 1.5 μm) photoluminescence from InGaAs/GaPAsSb quantum wells grown on GaAs// Appl. Phys. Lett. 75, 1267 (1999); doi: 10.1063/1.124663, pp. 1267–1269.

5. Брудный В.Н., Гриняев С.Н. Локальная электронейтральность и закрепление химического потенциала в твердых растворах соединений III–V: границы раздела, радиационные эффекты // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т.32, №3. – С.315–318.
6. Большакова І.А., Кость Я.Я., Макідо О.Ю., Стецко Р.М., Швець О.В., Шуригін Ф.М. Моделювання фізико-хімічних процесів росту кристалів твердого розчину InAs-GaAs // Вісник Нац. ун-ту «Львівська політехніка», Електроніка. – 2011. – №708. – С. 99–104.
7. Стецко Р.М. Технологія отримання мікрокристалів твердого розчину GaAs-InAs з парової фази GaAs // Вісник Нац. ун-ту «Львівська політехніка», Електроніка. – 2012. – №734. – С. 73–79.
8. <http://www.matprop.ru/GaInAs> – Новые полупроводниковые материалы. Наноструктуры. Биологические системы. Характеристики и свойства// База даних ФТИ ім. Иоффе РАН.